

INTERAÇÃO ENTRE REAGENTES DE FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

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

Amido e outros polissacarídeos são usados no processamento mineral, como depressores no processo de flotação, favorecendo a separação seletiva. A interação entre soluções aquosas de amido e suas frações amilose e amilopectina e o acetato de eteramina utilizado como coletor na flotação reversa de minério de ferro foi pesquisada. Os reagentes foram condicionados em diferentes concentrações e condições de pH. Evidências da interação entre os reagentes foram obtidas através de medida da tensão superficial, espectrometria no infravermelho e formação de precipitado, após centrifugação. A alteração da medida da tensão superficial de uma solução contendo surfatante pela presença de um polímero, especialmente se este polímero não tem caráter surfatante, é considerada indicativo da interação entre os reagentes. Ambos constituintes do amido interagiram com o coletor, mas apenas nas concentrações mais elevadas de coletor a interação com a amilopectina foi evidenciada. Através de espectros no infravermelho pôde-se observar que as intensidades das bandas de absorção decresceram quando os reagentes sofreram maior interação, porém sem alteração na frequência de absorção. O espectro do produto de interação é predominantemente o espectro do polissacarídeo. Os resultados foram consistentes com a formação de um complexo de inclusão entre o polissacarídeo e o surfatante.

PALAVRAS CHAVE: interação, amido, coletor, medida de tensão superficial, espectrometria de infravermelho

1. INTRODUÇÃO

Em processos minerais como flotação, polímeros do tipo polissacarídeos são usados na presença de surfatantes. A seletividade do processo pode ser afetada pelas interações entre o surfatante e o polímero no meio líquido, na interface sólido-líquido ou líquido-gás. Na interface sólido-líquido, não apenas a quantidade de cada reagente adsorvido, mas também a conformação das moléculas na superfície influenciam o processo. Na área mineral, existem vários trabalhos que estudam a adsorção de polímeros e surfatantes na interface sólido-líquido, mas são poucos os trabalhos que fazem o estudo em solução, apesar destes estudos existirem em outras áreas (Sivadasan & Somasundaran, 1990). A possibilidade de ocorrer formação de complexo entre o amido e alquilaminas foi discutida por Hendriks & Smith (1972), para sistemas de flotação de minério de ferro. Os possíveis mecanismos para formação do complexo seriam: a) atração eletrostática entre os íons RNH_3^+ e as moléculas de amido carregadas negativamente; b) forças de van der Waals; c) ligações de hidrogênio, d) combinação das três anteriores.

Amido de milho é um polímero formado basicamente por condensação de moléculas de glicose, obtido na indústria de alimentos, que é utilizado, após gelatinização, como depressor de óxidos de ferro na flotação catiônica reversa de sílica e também como depressor de minerais de ganga na flotação direta de apatita (Peres & Correa, 1996). Os principais componentes do amido são dois polissacarídeos: amilopectina e amilose. A amilose é um polímero linear, com ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4), que possibilitam as cadeias de amilose se enrolarem e formarem complexos de inclusão com várias substâncias. A amilopectina é um polímero altamente ramificado com as mesmas ligações da amilose e ligações adicionais α (1 \rightarrow 6), que fazem a ramificação das cadeias tornando-as menos flexíveis.

Medidas de tensão superficial foram usadas para determinar a interação entre polímeros e surfatantes. Svensson *et al.* (1996) estudaram através destas medidas a interação entre dodecilsulfato de sódio e amilose e amilopectina e Lundqvist *et al.* (2002) a ligação entre brometo de hexadeciltrimetilamônio, surfatante catiônico, e amido. Quando a tensão superficial de uma solução surfatante é alterada na presença de um polímero, especialmente quando este polímero não é um agente tensoativo, pode ser considerado que ocorrem interações ou formação de complexos entre estas substâncias (Goddard 1986).

O objetivo deste trabalho é estudar as interações entre os surfatantes coletores do tipo amina e os polissacarídeos do amido em solução.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Carboidratos: Amido de milho comercial fabricado pelas Refinações de Milho Brasil, amilose e amilopectina, marca SIGMA. A amilose apresenta de acordo com o catálogo da SIGMA grau de pureza de 70%.

Surfatante: Acetato de eteramina com 10 átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica e grau de neutralização de 48 - 52%, denominado Flotigam EDA-B fornecido pela Clariant.

Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2. Métodos

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

Interação amido-amina: A amostra de polissacarídeo era preparada na concentração desejada e seu valor de pH ajustado. A uma alíquota dessa solução foram adicionadas soluções de amina de concentrações diferentes. As soluções foram agitadas e depois deixadas em repouso; a seguir foram centrifugadas a 4000 rpm. A presença de precipitado pode ser relacionada à formação do complexo. Os testes foram feitos em valores de pH 2, 7 e 10. O precipitado formado foi secado em estufa a 60°C e analisado através de espectrometria no infravermelho. Na condição onde um precipitado não foi formado, uma alíquota do líquido sobrenadante foi secada e este material foi analisado por espectrometria no infravermelho.

Tensão superficial: As medidas de tensão superficial foram feitas no tensiômetro digital Marca Krüss modelo K10 ST utilizando o método da placa de Wilhelmy. Todos os cuidados foram tomados para evitar-se impurezas. A placa foi lavada com água régia, enxaguada cuidadosamente com água destilada e aquecida em chama antes do uso. As medidas de tensão superficial foram tomadas à temperatura ambiente de 25°C.

Espectrometria no infravermelho: As análises de espectrometria no infravermelho foram feitas pela técnica de transmissão no espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 1760-X, acoplado a um microcomputador Perkin-Elmer, modelo 7700. As amostras sólidas foram pesadas e misturadas com KBr para a confecção das pastilhas por prensagem. Os espectros foram obtidos na condição de resolução 4cm^{-1} . As amostras líquidas foram analisadas distribuindo-as na forma de um filme fino numa janela de KBr.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I são mostrados os resultados da interação entre os polissacarídeos e o coletor acetato de eteramina a diversas condições de pH, através da altura do precipitado formado. Pode-se observar que, quando a amilopectina foi condicionada com o acetato de decileteramina, não houve a formação de precipitado em nenhum valor de pH. Quando a amilose foi condicionada com o acetato de decileteramina, ocorreu a formação do precipitado em todos os valores de pH. Deve-se ter cuidado ao concluir que a formação do precipitado foi devida à interação entre amilose e acetato de decileteramina porque o precipitado ocorreu, mesmo quando se fez a centrifugação apenas da amilose, sem a presença da amina. O precipitado poderia ser atribuído à retrogradação das moléculas de amilose mas, o amido, que é constituído de cerca de 30% de amilose, na ausência de amina não apresentou formação de precipitado. A altura do precipitado na presença do surfatante foi maior. O comportamento apresentado pelo amido foi diferente. A altura do precipitado formado foi maior que a correspondente a amilose. Ressalta-se que a mesma velocidade de centrifugação foi usada em todos os testes. Apenas a formação de precipitado não foi considerada indicação de interação amina-carboidrato: por isto foi realizada a caracterização por espectrometria no infravermelho.

Tabela I - Altura do precipitado formado através de condicionamento de carboidratos e acetato de decileteramina, em diferentes valores de pH, e, após centrifugação.

pH	Precipitado (cm)					
	Amilopectina		Amilose		Amido	
	Pura	Complexo	Pura	Complexo	Puro	Complexo
2	0	0	0,8	1,0	0	0
7	0	0	1,0	1,0	0	2,0
10	0	0	0,6	1,0	0	2,5

3.1 Espectrometria no infravermelho

Os espectros no infravermelho da interação amina-carboidrato foram realizados na fração de precipitado, quando presente. Quando não houve a formação do precipitado, foi retirada uma fração do líquido e levada a secar a 60°C . Desta maneira, os espectros de interação amilopectina-amina e amido-amina em pH 2 são espectros da fração apenas de líquido.

Antes de discutir os espectros do produto de interação, são apresentados os espectros no infravermelho do coletor acetato de decileteramina, após dissolução em pH 10, pH 7 e pH 2 e posterior secagem a 60°C (Figura 1). As bandas características do radical alquila, devidas aos estiramentos dos grupos CH_3 e CH_2 , são observadas nas frequências de 2950 , 2920 e 2800cm^{-1} . As bandas correspondentes ao acetato são observadas em 1564 , 1405 , 1335 , 1047 , 1012 , 920 , 650 , 621cm^{-1} (Lima & Brandão, 2005). As bandas correspondentes aos estiramentos NH ocorrem na região de 3300 - 2500cm^{-1} . A banda em 1105cm^{-1} é devida ao estiramento assimétrico de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e é uma banda característica da ligação éter (Silverstein *et al.*, 1991).

Ocorreram algumas alterações nos espectros devido a mudanças no pH, que serão discutidas a seguir:

1- Deslocamento das bandas em 2184 , 1636 e 917cm^{-1} para frequências menores, quando o pH foi reduzido.

Em pH 10, a banda que corresponde à deformação angular simétrica do grupo $-\text{N}-\text{H}$ aparece em 1636cm^{-1} ; quando o pH da solução de amina foi abaixado para 7, esta banda foi observada em 1630cm^{-1} e em pH 2 está em 1615cm^{-1} . Esta banda desloca-se para frequências ligeiramente mais altas quando o composto está associado. Em pH 2, esta banda é de intensidade bastante forte. As bandas de combinação $-\text{NH}_2$, que ocorrem próximas a 2184cm^{-1} , também tiveram as frequências reduzidas, quando o pH diminuiu.

2- Desaparecimento das bandas em 1564 , 1405 , 649 e 613cm^{-1} , quando o pH foi alterado para 2. Em pH 2, não existe o ânion carboxilato dissociado (acetato) (Lima & Brandão, 2005), assim, as bandas características deste não estão presentes.

3- Aumento de intensidade das bandas em 1615 , 1460 e 1380cm^{-1} no espectro da amina, em pH 2, relativo aos espectros em pH 7 e 10. Em pH 2, as vibrações da cadeia hidrocarbônica tornaram-se mais evidentes.

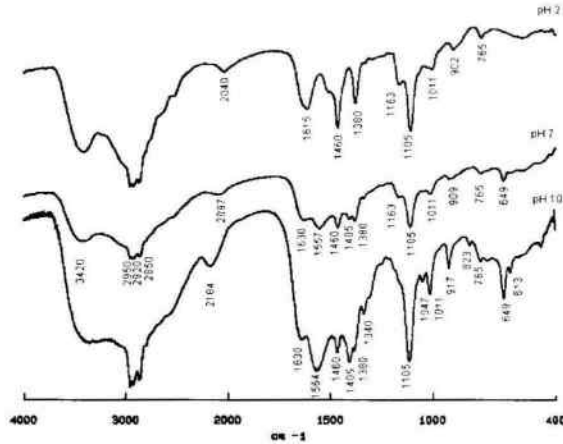


Figura 1 - Espectros de transmissão no infravermelho do acetato de eteramina (Flotigam EDA-B) em pH 2, pH 7, pH 10.

Espectros dos produtos de interação

Efeito do pH: A Figura 2 mostra os espectros do amido após condicionamento com o acetato de eteramina em diferentes valores de pH. A forma geral dos espectros é a do espectro do amido. Este aspecto geral dos espectros no infravermelho de produtos de interação de amido e álcoois, de diferentes comprimentos de cadeia, obtidos por Polaczek *et al.* (1999), também foi a do amido. As principais diferenças entre o espectro do amido e o espectro do complexo ocorreram na faixa entre $1600-1500\text{cm}^{-1}$ e $1200-1000\text{cm}^{-1}$; ocorreu o aparecimento da banda a 1568cm^{-1} nas condições de pH 7 e pH 10. Esta banda é devida ao anion carboxilato proveniente do anion acetato.

O espectro em pH 2 não mostrou qualquer evidência da presença do acetato de decileteramina. Observou-se que nesse pH, também, não houve a formação de precipitado após centrifugação da solução de amido e acetato de decileteramina. A banda referente ao estiramento de $-\text{OH}$ em pH 10 é mais larga do que em pH 7 e pH 2 e o centro do contorno da banda ocorreu em frequência ligeiramente menor (3360cm^{-1}).

Efeito do tipo de carboidrato: Nos espectros no infravermelho do produto de interação amilopectina e amina em pH 10, pH 7 e pH 2 (Figura 3) podem ser observadas diferenças em relação aos espectros de interação amido-amina em diferentes valores de pH. As absorções devidas aos estiramentos de $-\text{CH}$ da amina estão presentes nos espectros em pH 2 e pH 7. As bandas na região entre $1500-1300\text{cm}^{-1}$ estão bastante diferentes, principalmente em pH 10. No espectro em pH 7, podem ser observadas as bandas do ion carboxilato em 1570 e 650cm^{-1} . Pode-se notar uma pequena banda em 1105cm^{-1} , que provavelmente é devida ao estiramento $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ que ocorre na amina nesta frequência, principalmente nos espectros em pH 2 e pH 7.

A Figura 4 apresenta os espectros de interação da amilose com o acetato de eteramina em diferentes pHs. Os espectros do produto de interação entre o acetato de eteramina e a amilose apresentaram bandas menos intensas do que os espectros do produto de interação com amido e amilopectina. Os espectros no infravermelho da amilose apresentam bandas de absorção de menor intensidade do que as presentes nos espectros do amido e da amilopectina. A menor intensidade pode estar relacionada com a maior interação intramolecular (Pavlovic & Brandão, 2003). Porém, a forma geral do espectro do produto de interação é a do espectro da amilose. A única diferença observada foi a presença da banda devida ao ion acetato em frequência 1560cm^{-1} , em pH 10. Porém, a intensidade desta banda foi muito menor do que a observada nos espectros do produto de interação do amido e da amilopectina com acetato de eteramina.

O pH afeta a extensão na qual a complexação ocorre e também a forma que os complexos podem assumir. Por exemplo, as ligações de hidrogênio intramolecular da amilose se tornam mais fracas à medida que o pH aumenta e a proporção de surfatantes na forma molecular cresce para valores mais básicos do pH, aumentando a tendência à formação das ligações de entre as cadeias hidrocarbônicas.

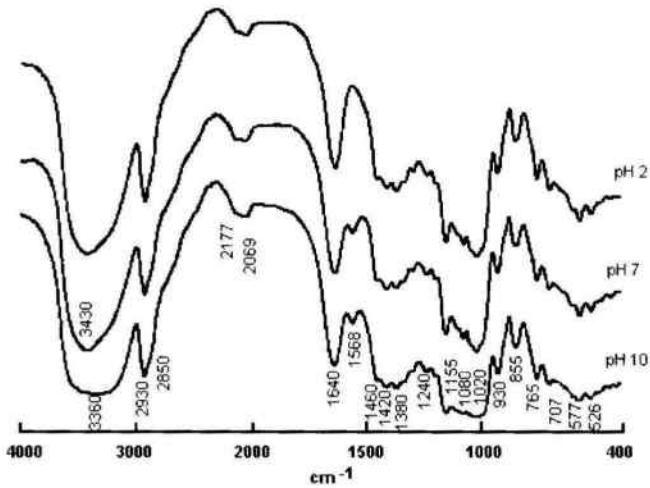


Figura 2 – Espectros de transmissão no infravermelho do produto de interação amido-acetato de eteramina (10:1), em pH 2, pH 7, pH 10.

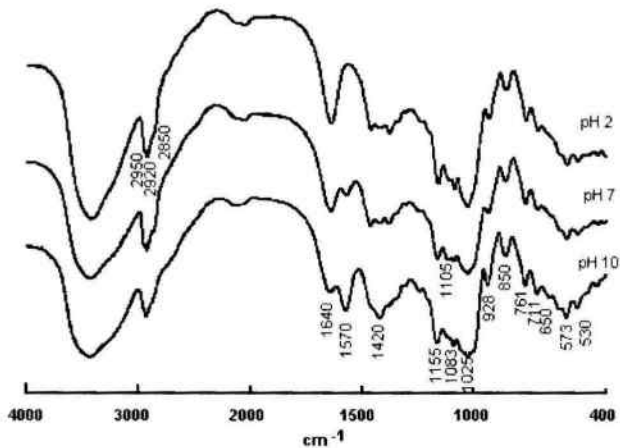


Figure 3 – Espectros de transmissão no infravermelho do produto de interação amilopectina-acetato de eteramina (10:1), em pH 2, pH 7, pH 10.

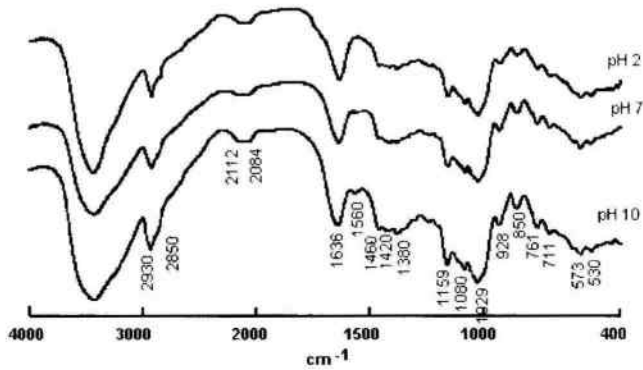


Figure 4 – Espectros de transmissão no infravermelho do produto de interação amilose-acetato de eteramina (10:1), em pH 2, pH 7, pH 10.

Efeito da concentração: A Figura 5 apresenta os espectros no infravermelho do sistema amido-acetato de decileteramina em concentrações diferentes em pH 10.5. Este valor de pH é utilizado em flotação de minérios de ferro.

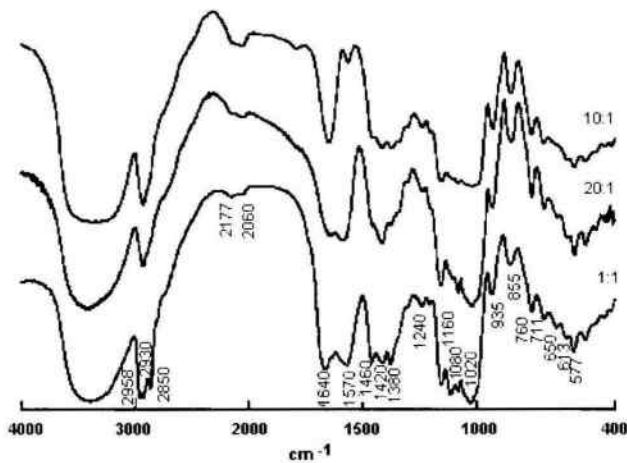


Figura 5 - Espectros de transmissão no infravermelho do produto de interação amido-acetato de eteramina em concentrações diferentes e pH 10.5.

É interessante observar que mesmo para a quantidade de 1:1 a forma do espectro permanece como o espectro do amido. Apenas na concentração de 1:1 apareceram bandas de estiramento de C-H devidas ao acetato de decileteramina. Isto pode indicar que nesta concentração existem moléculas de surfatantes com ligações -CH, que estão no complexo, mas não sofreram interações. A banda do íon carboxilato, no número de onda 1570 cm^{-1} , aumentou de intensidade quando a concentração do acetato de decileteramina aumentou. A banda em 650 cm^{-1} , devida ao acetato, é mais evidente no

espectro 1:1. No espectro de interação 1:1 notou-se a banda pequena em 1105cm^{-1} , que provavelmente é devida ao estiramento -C-O-C que ocorre na decileteramina nesta frequência. Conclui-se que nos espectros de interação as bandas referentes ao íon acetato e ao radical alquila da decileteramina são observadas, mas por outro lado, as bandas referentes ao amido estão mais bem definidas.

3.2 Medidas da tensão superficial

Os resultados da medida da tensão superficial das soluções de acetato de decileteramina em função do logaritmo da concentração estão apresentados na Figura 6. Esta curva mostra o comportamento geral dos surfatantes. A tensão superficial decresce com o aumento da concentração do surfatante até um valor em que permanece constante (27mN/m). Além desta concentração do surfatante (150mg/L), é conhecido que as moléculas começam a agregar-se, formando as micelas e não ocorre maior variação da tensão superficial. Durante a execução dos testes, ocorreu maior dificuldade de se fazer as medidas de tensão superficial em faixas de concentração próximas à concentração micelar crítica (valores entre 10 e 100mg/L). Foi nitidamente observado que nessas concentrações o prato não era molhado o suficiente; portanto, o resultado apresentado não era correto e os dados correspondentes não foram apresentados.

Nesta Figura também estão apresentados os resultados de tensão superficial das soluções de decileteramina na presença dos carboidratos amido, amilose e amilopectina na concentração de $0,1\%$. Observa-se que as curvas de tensão superficial em presença da amilose e amido são coincidentes. Ambas mostraram resultados de tensão superficial ligeiramente superiores ao da curva da amina. Este comportamento é observado até um valor maior de concentração de amina em que parece existir um excesso de moléculas de surfatante para provocar o mesmo abaixamento da tensão superficial. Curvas semelhantes a estas foram obtidas para outros sistemas de surfatantes e amido por Lundqvist *et al.* (2002) e Svensson *et al.* (1996). A curva de tensão superficial do acetato de decileteramina na presença da amilopectina é diferente. Em concentrações mais baixas de amina, a presença da amilopectina parece não influenciar a tensão superficial, mas em concentrações mais elevadas o comportamento dos três carboidratos é semelhante.

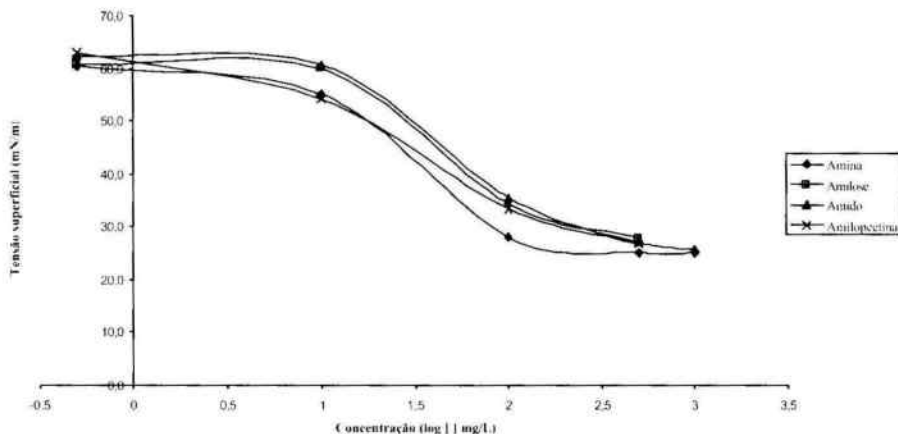


Figura 6 - Medida da tensão superficial do acetato de decileteramina na ausência de polissacarídeo (●) e na presença de $0,1\%$: amido (▲), amilopectina (×) e amilose (■).

Os resultados de concentração de surfatante estão apresentados em mg/L , porque na síntese de surfatantes comerciais os produtos não são compostos puros, não sendo correto, portanto, representar a concentração em mol/L . Pode ser observado que o valor de concentração micelar crítica do surfatante foi aumentado quando o polissacarídeo estava presente. Sundari *et al.* (1991) utilizaram a medida da concentração micelar crítica de um surfatante para monitorar o caráter anfifílico ou hidrofóbico de polissacarídeos. Observaram que a concentração micelar crítica de um surfatante catiónico aumentava em presença de dextrina e este aumento era maior quanto maior o tamanho da molécula de dextrina. Estes autores mostraram que os polissacarídeos com ligações α (1-4) podem apresentar conformações nas

quais um lado da molécula apresenta apenas ligações CH e, portanto, caráter hidrofóbico, explicando a sua associação com radicais alquila de moléculas anfifílicas.

4. CONCLUSÕES

A medida da tensão superficial pode ser usada para caracterizar o mecanismo de ligação entre as moléculas de amido e os coletores de flotação. A forma da curva de tensão superficial mostrou que a ligação entre o surfatante e a amilose é diferente da ligação entre o surfatante e a amilopectina.

A amilose pode se ligar ao surfatante formando os complexos de inclusão, alterando a conformação das cadeias e evidências apresentadas neste trabalho para esta conclusão foram: a) os espectros no infravermelho do produto de interação com amilose não mostraram variações em relação ao espectro da amilose pura; b) a altura do precipitado formado com amilose e surfatante foi menor do que a do amido e surfatante.

A ligação entre amilopectina e surfatante foi evidente apenas em concentrações superiores de surfatante. Os espectros no infravermelho mostraram diferenças pela presença do acetato de decileteramina.

5. 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.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Goddard, E.D. Polymer-surfactant interaction. Part I. Uncharged water soluble polymers and charged surfactants. *Colloids Surfaces*, 19, p. 255-300, 1986.
- Lundqvist, H., Eliasson, A.C. & Olofsson, G. Binding of hexadecyltrimetilammonium bromide to starch polysaccharides. Part I. Surface tension measurements. *Carbohydrate Polymers*, 49, p.43-55, 2002.
- Hendriks, D.W. & Smith, G.W. Interaction of amine and starch in quartz flotation. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 11, 303 - 308, 1972.
- Lima, R.M.F., Brandão, P.R.G. & Peres, A.E.C. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. *Minerals Engineering*, Falmouth, Publ. Elsevier Science Ltd., Oxford, Inglaterra, 18:1, p.267-273, 2005.
- Pavlovic, S. & Brandao, 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, 1117-1122, 2003.
- Peres, A.E.C. & Correa, M.I. Depression of iron oxides with corn starches. *Minerals Engineering*, 9, 1227-1234, 1996.
- Polaczek, E., Starzyk, F. & Tomasiak, P. Starch alcohol complexes. *Carbohydrate Polymers*, 39, 37 - 42, 1999.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C. & Morrill, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed. New York: J. Wiley, 1991, 419p.
- Sundari, C.S., Raman, B.M. & Balasubramanian, D. Hydrophobic surfaces in oligosaccharides: linear dextrans are amphiphilic chains. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1065, 35-41, 1991.
- Svensson, E., Gudmundsson, M. & Eliasson, A.C. Binding of sodium dodecylsulphate to starch polysaccharides quantified by surface tension measurements. *Colloids Surfaces B*, 6, 227-233, 1996.
- Sivadasan K. & Somasundaran, P. Polymer-surfactant interactions and the association behavior of hydrophobically modified hydroxyethylcellulose. *Colloids and Surfaces*, 49, 229-239, 1990.