

ADSORPTION OF STARCH ONTO APATITE AND MAGNETITE AND THEIR SELECTIVE FLOTATION

V.A. Mattedi¹, and J.F. Oliveira^{1,*}

¹Department of Metallurgical and Materials Engineering, COPPE – Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

*e-mail: oliveira@metalmat.ufrj.br

ABSTRACT

The mining industry in Brazil has introduced some important innovative routes for the treatment of lower grade phosphate rocks.

The flotation process used for the treatment of the Fosfertil ore, for instance, is based on a mixture of vegetable and synthetic collectors (650g/t). Corn starch (300g/t) is used as depressant at pH=9.5. Although some well known processes employ corn starch as a depressant in the iron ore industry, the role of this reagent in the phosphate flotation is not completely understood yet.

In the present paper, adsorption isotherms of starch on apatite and magnetite are presented. The results show that corn starch adsorbs on magnetite at a surface concentration of 20,0mg/m². On the other hand, the corn starch adsorption on apatite is just around 1,0mg/m². Adsorption studies supported by previous contact angles results indicated that the control of starch addition is essential for achieving a good selectivity in the flotation process.

INTRODUÇÃO

Os polissacarídeos tem sido utilizados na indústria mineral como depressores em vários processos de flotação (Peres et al., 1996). Dentre os polissacarídeos naturais empregados os mais importantes são o amido de milho e a carboximetil celulose (Oliveira e Gomes, 1991). O emprego desses compostos químicos esta relativamente bem consolidado em sistemas de flotação industrial (Laskowski et al., 1991). No entanto, o conhecimento das variáveis e dos mecanismos envolvidos na adsorção de reagentes é importante para conseguir-se aumentar a seletividade e, conseqüentemente, a eficiência do sistema de flotação. A adsorção na interface mineral-solução aquosa é uma das variáveis importantes deste

sistema.

Para um determinado reagente a adsorção caracteriza-se por um excesso dessa espécie na interface em relação à sua concentração na solução. Este fenômeno é acompanhado de um decréscimo da energia livre padrão de adsorção (ΔG_{adv}^0). Por intermédio do cálculo desta energia é possível inferir as chances de uma dada espécie adsorver-se em uma interface. Este cálculo envolve varias considerações que não serão abordadas neste trabalho, porém a análise dos mecanismos de adsorção pode ser feita através da isoterma característica de cada sistema, que pode fornecer informações importantes sobre os fenômenos envolvidos na adsorção.

No *adsorção física*, as moléculas estão fracamente ligadas à superfície por forças de van der Waals, interações dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio, envolvendo baixos valores do calor de adsorção. Este tipo de adsorção é geralmente pouco seletiva, com a formação de multicamadas (Liu et al., 1994; Weissenborn et al., 1995; Fuerstenau et al., 1985). Na *adsorção química*, as moléculas estão mais fortemente ligadas à superfície através de ligações químicas sendo um processo irreversível com calor de adsorção superior ao observado na adsorção física. A adsorção química termina com a formação de uma monocamada, sendo possível ocorrer uma adsorção física sobre esta camada original.

No presente trabalho foram estudadas a adsorção do amido de milho e do seu componente majoritário (o amilopectin), que representa cerca de 75% da constituição básica do amido, na superfície dos minerais apatita e magnetita.

MATERIAL E MÉTODO

A obtenção do espectro de varredura, da curva de calibração e da isoterma de adsorção baseou-se em determinações da concentração de amido residual realizadas em um espectrofotômetro UV/Vis GBC 911,

integrado a um computador.

Foram preparadas soluções padrões de amido de milho (Amisol) com concentrações entre 5 e 40 ppm para a construção da curva de calibração segundo o método de Dubois et. al., 1956.

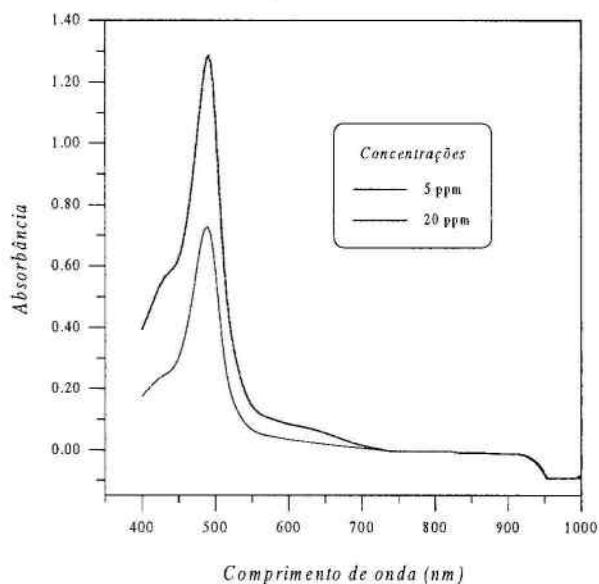


Figura 1 - Curva de absorvância do amido de milho em função do comprimento de onda da radiação

Para o levantamento do espectro de absorvância a faixa de varredura selecionada para o estudo em questão foi entre 400 e 1000 nm sendo as determinações efetuadas em cubetas de quartzo. As leituras de absorvância referentes à construção da curva de calibração foram efetuadas em 490nm, comprimento de onda de máxima absorvância, anteriormente determinado.

A amostra de apatita utilizada foi produzida por precipitação em laboratório, tratando-se de uma hidroxi-apatita. A difração de raio-x revelou a presença de carbonatos mistos de cálcio, ferro e magnésio, como impurezas minoritárias. Esta amostra foi utilizada após a classificação na faixa de $-19\mu\text{m} + 6\mu\text{m}$, sendo que em cada medida utilizou-se 1,0 g do material.

Todo o trabalho experimental para a obtenção das isotermas foi realizado com água destilada e deionizada,

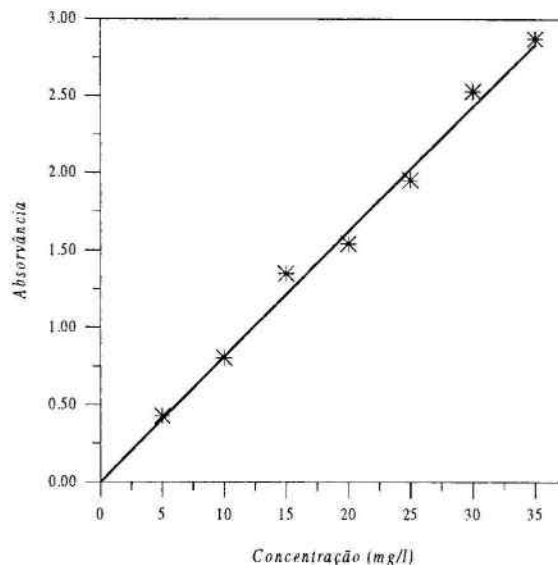


Figura 2 - Curva de calibração para dosagem do amido de milho. Determinação efetuada em comprimento de onda (λ) igual a 490 nm.

Soluções de amido de milho com concentrações entre 0,5 e 1800 ppm foram preparadas para o estudo de adsorção, sendo adicionados 20 ml da solução em cada ampola. A fim de evitar-se contaminações nas soluções diluídas, utilizou-se lâminas de teflon para a vedação das ampolas.

Para o ajuste do pH foram utilizadas soluções de HCl e NaOH, sendo o pH 9,0 adotado para todos os ensaios.

As medidas de adsorção de amido foram calculadas através da concentração inicial e final, sendo esta última obtida após um tempo de contato suficiente para ser atingido o equilíbrio na interface. O tempo de condicionamento adotado foi de 8 horas.

RESULTADOS

O espectro de varredura correspondente à solução de amido de milho pode ser observado na Figura 1.

A absorvância máxima ocorre no comprimento de onda de 490 nm, sendo este resultado idêntico ao encontrado por Dubois et. al., 1956, o que atesta a confiabilidade do método utilizado.

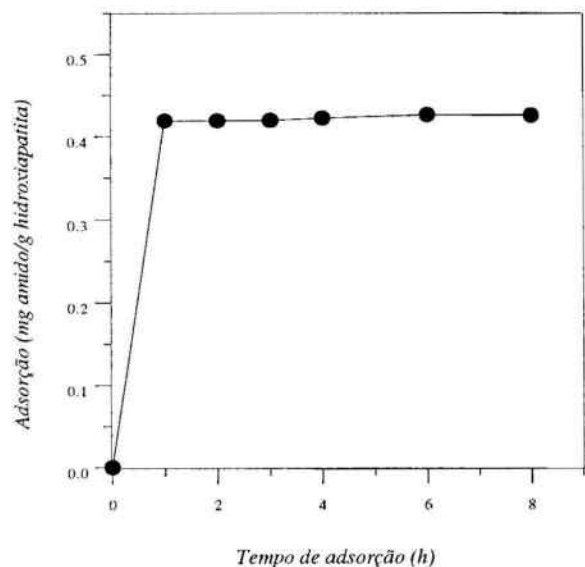


Figura 3 – Variação de adsorção do amido de milho em apatita a partir da solução inicial com 95 ppm de amido, em função do tempo de contato.

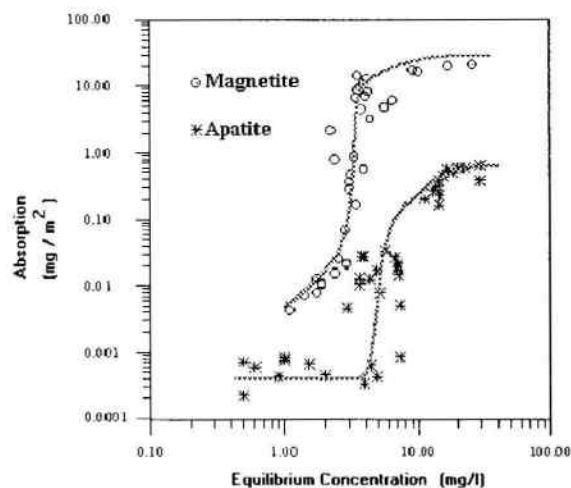


Figura 4 – Isotermas de adsorção de amido em magnetita e apatita em pH = 9,0 baseadas em análises colorimétricas da concentração residual. Superfície específica determinada pelo método BET.

A curva de calibração obtida após a determinação das absorvâncias em 490nm, está apresentada na Figura 2. Observa-se uma resposta linear na faixa de concentração de 5 e 35 ppm.

Para a determinação do tempo de equilíbrio foram utilizadas soluções padrão de 95 ppm. A adsorção foi estudada para tempos de condicionamento variando entre 1 e 8h, estando os resultados apresentados na

Figura 3.

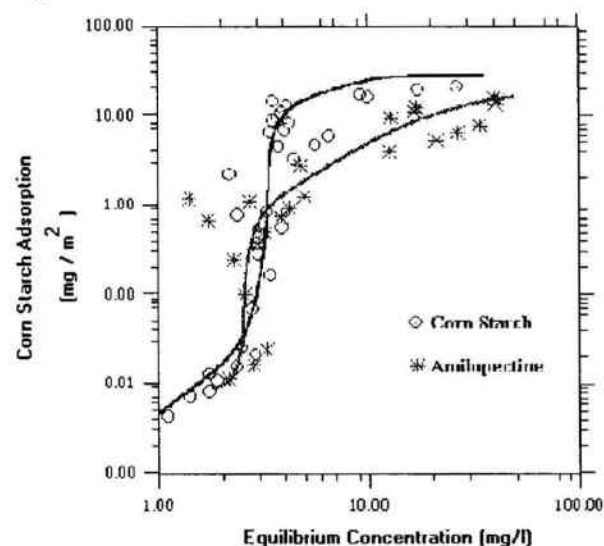


Figure 5 – Isotermas de adsorção de amido e amilopectin em magnetita a partir de solução em pH = 9,0. Superfície específica da amostra de magnetita determinada pelo método de BET

As isotermas de adsorção de amido de milho na apatita e magnetita estão apresentadas na Figura 4. Na figura 5 são apresentados os resultados de adsorção do amilopectin na magnetita e, para fins comparativos a curva de adsorção do amido na magnetita é lançada no mesmo gráfico. Os resultados da Figura 5 mostram que a adsorção do amylopetin é muito semelhante à do amido integral. Observa-se que as isotermas (Fig.4) apresentam um perfil da isoterma tipo S, compostas das três regiões clássicas bem características e que o amido adsorve-se na magnetita até uma concentração superficial de 20 mg/m² enquanto que na apatita a adsorção limita-se a 1mg/m². Estes resultados explicam a diferença de flotabilidade entre os dois minerais observada pelas medições de ângulo de contato apresentadas na Figura 6, para uma concentração de coletor de 300mg/l.

DISCUSSÃO

No que se refere à análise do método colorimétrico, os resultados obtidos foram satisfatórios, sendo o método aplicável a estudos nos quais se deseja determinar a concentração de amido em soluções aquosas.

A região na qual o espectro apresenta uma absorvância máxima esta entre 487 e 492nm, com um máximo no comprimento de onda de 490nm. Este

resultado está em consonância com o observado por Dubois et al., 1956.

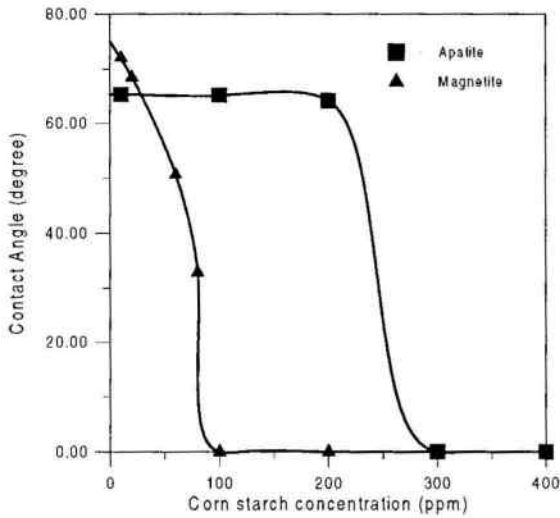


Figure 6 – Ângulo de contato de magnetita e de apatita em função da concentração de amido para uma concentração de coletor (sulfosuccinato e óleo vegetal) igual a 300ppm em pH = 9,5.

A isoterma de adsorção de amido de milho na apatita, tem o perfil inicial da isoterma tipo S, e apresenta três regiões distintas. Inicialmente, em pequenas concentrações de equilíbrio a adsorção pode ser considerada como constante. A partir de 3,0mg/l tem-se um aumento na densidade de adsorção para pequenas variações da concentração de equilíbrio. Em concentrações superiores a 10,0mg/l, a densidade de adsorção atinge um patamar, não observando-se variações significativas na adsorção em relação a concentração de equilíbrio.

As isotermas classificadas como do tipo S, indicam que, com o preenchimento dos sítios da superfície, a adsorção fica mais lenta. A magnetita apresenta também um patamar de adsorção, porém, apenas quando a concentração de equilíbrio atinge cerca de 30mg/l. A diferença na densidade de adsorção do amido nos dois minerais acarreta uma depressão significativa da magnetita, permitindo a flotação seletiva da apatita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, **28**, nº 3, (1956).

Fuerstenau M.C., Miller J.D., Kuhn M.C., *Chemistry of Flotation*. Society of Mining Engineers, U.S.A., 1985.

Gomes, L. M. B. and Oliveira, J. F., The Control of Natural Flotability of Talc with Carboxymethylcellulose and Aluminum Chloride", *Proceedings of the XVII International Mineral Processing Congress*, pp.353-364, Dresden, Alemanha (1991)

Laskowski J.S., Liu Qi, Bolin N.J., Polysaccharides in Flotation of Sulphides. Part I. Adsorption of Polysaccharides onto Mineral Surfaces. *Int. J. of Mineral Processing.*, 1991, **33**: 223-224.

Liu Qi, Laskowski J.S., Li Ye, Wang Dianfen, Synergistic Effect of Mineral Surface Constituents in Dextrin Adsorption *Int. J. of Mineral Processing*, 1994, **42**: 251-266.

Peres A.E.C., Correa M.I., Depression of Iron Oxides with Corn Starches. *Minerals Engineering*, 1996, **9**, nº 12, 1227-1234.

Weissenborn P.K., Warren L.J., Dunn J.G., Selective Flocculation of Ultrafine Iron-ore. 1. Mechanism of Adsorption of Starch onto Hematite, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Eng. Aspects*, 1995, **99**, nº 1, 11-27.