

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Nanotubos de Carbono em Associação com Coletores na Flotação Catiônica Reversa de
Minério de Ferro

Autora: Delciane Porfiro
Orientador: Dr. Antônio Eduardo Clark Peres
Co-orientadora: Dra. Valdirene Gonzaga de Resende

Junho/2019

Delciane Porfiro

Nanotubos de Carbono em Associação com Coletores na Flotação Catiônica Reversa de
Minério de Ferro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2019

P835n	<p>Porfiro, Delciane. Nanotubos de carbono em associação com coletores na flotação catiônica reversa de minério de ferro [recurso eletrônico] / Delciane Porfiro. - 2019. 1 recurso online (vii, 60 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres. Coorientador: Valdirene Gonzaga de Resende.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 55-60. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Flotação - Teses. 4. Nanotubos de carbono - Teses. 5. Quartzo - Teses. I. Peres, Antônio Eduardo Clark. II. Resende, Valdirene Gonzaga de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 622(043)</p>
-------	---

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que colaboraram para a realização deste trabalho e, em especial:

Antônio Eduardo Clark Peres, pela orientação, extrema paciência e compreensão.

Valdirene Gonzaga de Resende, pela orientação, dedicação e amizade.

Demais professores do PPGEM/UFMG, pelo conhecimento transmitido.

Membros da banca examinadora.

Aloísio Antônio Melo Borges pela oportunidade e incentivo.

Tiago Serodre pela ajuda na realização de ensaios de FTIR e troca de informações.

Isabel, Inésia e Ilda Batista pelo carinho e constante apoio.

Meus pais, Maria do Carmo e Jandyr, pelos esforços e orações.

Meus irmãos, Virgínia, José Antônio e Rosângela pelo apoio e amizade.

E, principalmente, a Jesus Cristo, pelas bênçãos e proteção.

RESUMO

A flotação é um método de separação conhecido há mais de 100 anos. No minério de ferro estudos sobre sua aplicação foram iniciados nos anos de 1930, desde então têm sido realizadas pesquisas sobre a flotação aniônica direta dos óxidos de ferro, flotação aniônica reversa do quartzo e flotação catiônica reversa do quartzo. No Brasil as mineradoras de minério ferro usam nos seus concentradores, que são alimentados com minérios cada vez mais pobres, a flotação catiônica reversa de quartzo para obtenção de *pellet feed*. Industrialmente, na flotação catiônica reversa do minério de ferro o quartzo é flotado utilizando como coletor eteraminas parcialmente neutralizadas com ácido acético. O uso de coletores eficientes e eficazes é um ponto crítico para melhoria do desempenho do processo de flotação. Estudos mostraram que para coletores com uma dada porção hidrofílica, o aumento do tamanho da cadeia hidrocarbônica leva a uma maior eficiência da flotação devido à, por exemplo, redução da tensão superficial do sistema. Em contrapartida, aminas com cadeias hidrocarbônicas maiores possuem maiores porções hidrofóbicas e menores graus de solubilidade. A substituição parcial da amina ou associação com outras substâncias tem sido avaliada na busca de melhor desempenho dos coletores e, conseqüentemente, do processo. A aplicação de nanomateriais de carbono funcionalizados com surfatantes para recuperação de íons metálicos em processos ambientais tem se mostrado factível. Neste trabalho objetivou-se avaliar a flotabilidade do quartzo, usando tubo de Hallimond modificado e amina comercial associada a nanomateriais de carbono funcionalizados como coletor. O uso de nanomateriais de carbono funcionalizado adicionado diretamente à amina influenciou a flotabilidade do quartzo de forma distinta, resultando em aumento e redução de flotabilidade quando comparada com amina pura, em função da quantidade de nanomateriais de carbono adicionado. Os resultados obtidos indicaram que os nanomateriais funcionalizados interagiram com amina gerando uma espécie química diferente.

ABSTRACT

Flotation is a separation method known for more than 100 years. Regarding iron ore, studies on its application were started in the 1930s. Since 1930s research on the direct anionic flotation of iron oxides, reverse anionic flotation and reverse cationic flotation of quartz has been conducted. In Brazil the iron ore miners use in their concentrators, which are fed with increasingly lower grade ores, reverse cationic quartz flotation to obtain pellet feed. Industrially, quartz is floated using etheramines, partially neutralized with acetic acid, as collector. The use of efficient and effective collectors is a critical point for improving the performance of the flotation process. Studies have shown that for collectors with a specific hydrophilic portion the increase on the length of the hydrocarbon chain leads to greater flotation efficiency due to, for instance, reduction of the surface tension of the system. On the other hand, amines with lengthy hydrocarbon chains have higher hydrophobic portions and lower solubility degrees. Partial replacement of amine or association with other substances has been evaluated in the search for better performance of the collectors and, consequently, of the process. The application of carbon nanomaterials functionalized with surfactants for the recovery of metallic ions in environmental processes has been proved feasible. The aim of this investigation was to evaluate the recovery of quartz in modified Hallimond tube and flotation tests on bench scale using commercial amine associated with functionalized carbon nanomaterials. The use of functionalized carbon nanomaterials added directly to amine affected quartz floatability in different ways, resulting in either increased and decreased recovery in the floated fraction when compared with amine added individually. These antagonistic effects resulted from the amount of carbon nanomaterials added to amine. The results indicated that the functionalized nanomaterials interacted with amine originating a distinct chemical species.

SUMÁRIO

RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Carga elétrica superficial nos minerais	4
3.2 Flotação	6
3.2.1 Reagentes	8
3.2.2 Aminas	12
3.3 Coletores e interações	20
3.4 Nanomateriais de carbono	24
4. METODOLOGIA	29
4.1 Amostra e reagentes	29
4.2 Preparação e caracterização da amostra de quartzo	29
4.3 Caracterização das amostras de eteramina e NTCs-COOH	30
4.3.1 Análise térmica	30
4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho	31
4.4 Preparação de reagentes	31
4.4.1 Amina 0,1% (p/v)	31
4.4.2 Amina 0,1% (p/v) com adição de nanomateriais de carbono	31
4.5 Microflotação	32
5. RESULTADOS	34
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	34
5.2 MICROFLOTAÇÃO	37
5.2.1 Flotabilidade do quartzo com eteramina	37
5.2.2 Flotabilidade do quartzo com eteramina+nanomateriais de carbono	38
5.3 INTERAÇÕES ENTRE AMINA E NANOMATERIAIS DE CARBONO	46
6. CONCLUSÕES	51

7. RELEVÂNCIA	53
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	54
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Geração de carga elétrica na superfície do quartzo (extraído de Aguiar, 2014).....	5
Figura 3.2: Potencial zeta de uma amostra de quartzo e de uma amostra de hematita em função do pH (adaptado de Lopes e Lima, 2009)	6
Figura 3.3: Hidrofobização da superfície mineral e adesão da partícula a bolha (extraído de Pierre, 2017).....	9
Figura 3.4: Modelos esquemáticos de micelas (adaptado de Leja, 1982).....	10
Figura 3.5: Comportamento da concentração do surfatante em função da tensão superficial, indicando a CMC (Santos et al., 2007).	11
Figura 3.6: Tensão superficial versus concentração para surfatantes de diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica (extraído, Aguiar 2014).....	11
Figura 3.7: Flotabilidade do quartzo em função da concentração de soluções de acetato de alquilamônia (adaptado de Fuerstenau & Pradip., 2005).	12
Figura 3.8: Distribuição de espécies para docecilamina 1×10^{-4} M (adaptado de Smith e Akhtar 1976)	14
Figura 3.9: Esquema do mecanismo de adsorção da amina: A: Adsorção de monômeros; B: Formação de hemimicelas; C: Formação de multicamadas (adaptado de Smith e Akhtar 1976).....	17
Figura 3.10: Flotação de quartzo com solução de acetato de dodecilamônia, 4×10^{-5} M (adaptado de Fuerstenau & Pradip, 2005)	18
Figura 3.11: Flotabilidade do quartzo em função do pH e da dosagem de coletor (adaptado de Lima, 2003).....	19
Figura 3.12: Flotabilidade do quartzo e potencial zeta x pH usando dodecil sulfonato de sódio (SDS) e cloreto de dodecilamina (DACL) (adaptado de Crundwell, 2016)	19
Figura 3.13: Desempenho da flotação com uso de Benemax e Montanol 800. (a) Recuperação Mássica e (b) Índice de Seletividade (adaptado Silva, 2004).....	22
Figura 3.14: Ângulo de contato em função da concentração do coletor (adaptado de.....	23
Figura 3.15: Recuperação do quartzo em função da dosagem de coletor (es) em pH 10 (adaptado de Wang, 2016)	23
Figura 3.16: Flotabilidade do quartzo em função da concentração de amina e maisena em pH10 (Aguiar, 2014).....	24
Figura 3.17: a) folha de grafeno; b) nanotubo de carbono de parede única; c) nanotubo de carbono de parede múltiplas (adaptado de da Silva, 2014; de Souza Filho e Fagan, 2007)	25
Figura 3.18: Síntese de NTCs de paredes múltiplas (adaptado de Zang, 2009)	26
Figura 3.19: Esquema de oxidação de NTCs e reação com aminas ou álcoois (Spitasky et al., 2010)	27
Figura 3.20: Reação dos NTCs de parede simples com amina (Hamon et al., 1999).....	28
Figura 4.1: Fluxograma de preparação da amostra de quartzo	29
Figura 4.2: Representação esquemática do tubo de Hallimond modificado	32
Figura 5.1: Difratoograma de raios-X da amostra usada na microflotação	34
Figura 5.2: Espectro FTIR da eteramina (Flotigan EDA).....	35
Figura 5.3: Espectro FTIR do NTCs-COOH.....	36

Figura 5.4: Curvas TG/DTG da eteramina.....	36
Figura 5.5: Curvas de TG/DTG do NTCs-COOH.....	37
Figura 5.6: Flotabilidade do quartzo em função da dosagem de eteramina em pH 10,5	38
Figura 5.7: Flotabilidade do quartzo em função da adição de NTCs-COOH em pH 10,5 para dosagem de 5mg/L.....	39
Figura 5.8: Flotabilidade do quartzo em função da adição de NTCs-COOH em pH 10,5 para dosagem de 4mg/L.....	40
Figura 5.9: Flotabilidade do quartzo em função da adição de NTCs-COOH em pH 10,5 para dosagem de 3mg/L.....	41
Figura 5.10: Flotabilidade do quartzo em função da adição de NTCs-COOH em pH 10,5 para dosagem de 2mg/L.....	41
Figura 5.11: Flotabilidade do quartzo em função da adição de GO em pH 10,5 para dosagem de 3mg/L.....	43
Figura 5.12: Adsorção em multicamadas da amina e NTCs (adaptado de Rastogi et. al. (2008)).	44
Figura 5.13: Soluções de coletores eteramina+NTCs-COOH: (a) logo após a preparação; (b) uma hora após; e (c) oito horas após a preparação.....	46
Figura 5.14: Espectros de transmissão infravermelho (a) eteramina pura e (b) eteramina+NTCs-COOH	47
Figura 5.15: Curvas TG em função da temperatura.....	48
Figura 5.16: (a) Curvas da derivada daTG (DTG) das amostras e; (b) região de aumento para detalhamento das curvas	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Classificação de aminas	14
---	----

1. INTRODUÇÃO

Na gênese dos depósitos de minério de ferro, as formações ferríferas bandadas (*BIF - Banded Iron Formations*) correspondem aos principais recursos e são formadas, principalmente, por intercalações de hematita e *chert* (ou seu equivalente metamórfico). O quartzo é o mineral de ganga de ocorrência majoritária qualquer que seja a gênese do minério de ferro.

No Brasil, a flotação catiônica reversa ainda é a principal rota para produção de *pellet feed* para uso em processo de aglomeração e produção de pelotas. A lavra e beneficiamento de minérios cada vez mais pobres mostram como grande desafio a obtenção de concentrados com qualidade aceitável com menor geração/disposição de rejeitos e redução de custos.

Na busca por maiores índices de seletividade e eficiência no processo de flotação o desenvolvimento de novos reagentes tem sido um desafio. É senso comum entre os estudiosos da área que o aumento do tamanho da cadeia hidrocarbônica de aminas, o reagente mais importante na flotação, leva a uma maior eficiência da flotação, mas em contrapartida aminas com cadeias hidrocarbônicas maiores possuem menor grau de solubilidade. Diante disso, tanto o desenvolvimento de novos reagentes quanto o entendimento das interações desses com novas espécies, seja por substituição parcial ou associação, são caminhos críticos.

O desenvolvimento de nanomateriais tem gerado em diversas áreas do conhecimento pesquisas que avaliam aplicações desses materiais para melhorar o desempenho de outras espécies e ou processos. Em algumas dessas linhas de pesquisas tem sido investigado o uso de nanotubos de carbono em aplicações práticas tais como adsorventes para poluentes orgânicos e íons metálicos em processos para tratamento de água. Os nanotubos de carbono possuem características interessantes dentre as quais estão hidrofobicidade e sua boa interação com surfatantes.

Em processos de flotação, interações entre aminas usadas como coletor e outras substâncias podem gerar complexos com porções hidrofóbicas maiores, melhorando o potencial de coleta e, conseqüentemente, o desempenho da flotação.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de nanomateriais de carbono à amina usada como coletor em sistemas de flotação catiônica reversa de minério de ferro na flotabilidade do quartzo.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Avaliar, por microflotação em tubo Hallimond, a flotabilidade do quartzo usando amina associada a nanomateriais de carbono funcionalizado com grupo -COOH, como coletor;
- Verificar as interações da amina com os nanomateriais na superfície do quartzo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Carga elétrica superficial nos minerais

Os silicatos e óxidos são as classes de minerais dominantes na crosta terrestre. Os silicatos apresentam uma estrutura básica formada por quatro íons de oxigênio dispostos nos vértices de um tetraedro regular e um silício tetravalente no centro.

No minério de ferro, independentemente da fase portadora de ferro, o quartzo sempre ocorre como principal mineral de ganga. O quartzo é um silicato pertencente ao grupo dos tectossilicatos onde cada tetraedro de SiO_4 compartilha quatro oxigênios com tetraedros vizinhos gerando estruturas tridimensionais de composição unitária $[\text{SiO}_2]$. Algumas características do quartzo são brilho vítreo, fratura conchoidal e densidade $2,65\text{g/cm}^3$.

Os óxidos e silicatos, considerados óxidos múltiplos, comportam-se de forma semelhante em processos de fragmentação. No quartzo, após a fragmentação várias ligações covalentes são rompidas gerando sítios de carga positiva e sítios de carga negativa, em outras palavras, após a fragmentação o silício adquire carga positiva e o oxigênio carga negativa. Em meio aquoso, o cátion hidrogênio (H^+) pode se adsorver nos sítios negativos e o ânion hidroxila (OH^-) nos sítios positivos de forma a neutralizá-las e levando a uma condição de hidrólise superficial reversível.

A geração de carga na superfície dos minerais pode ter origem em vários fatores. No caso dos óxidos e silicatos de baixa solubilidade, o mecanismo de geração de carga superficial, pode ser ilustrado pela Figura 3.1 (Peres & Araujo, 2006).

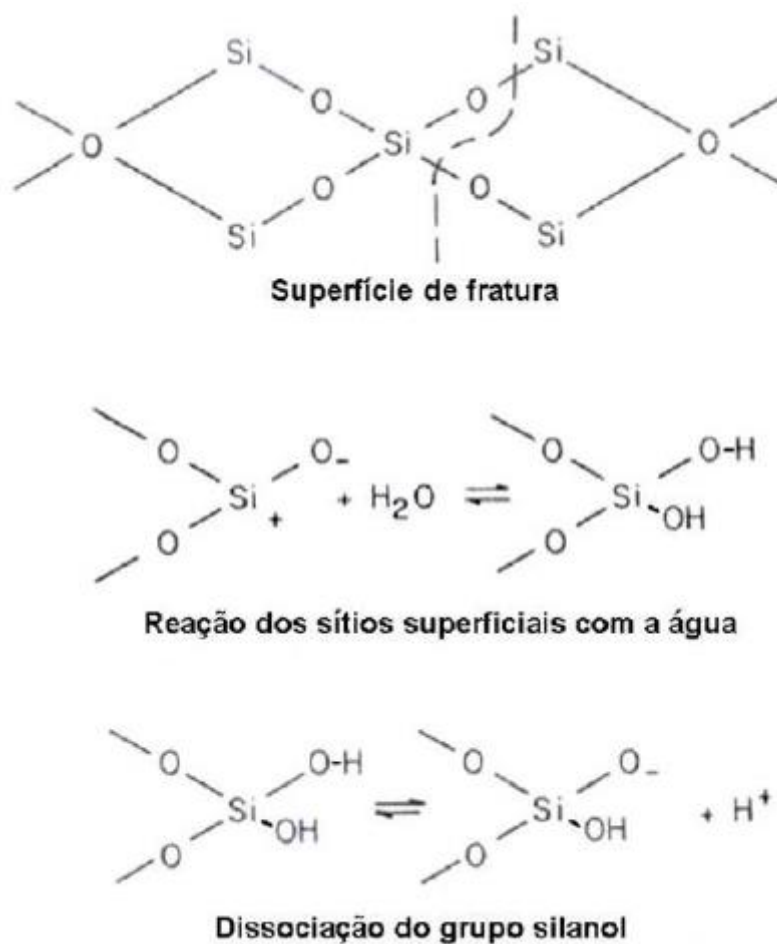
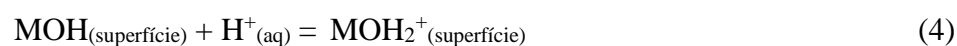
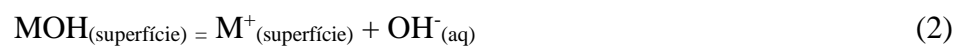
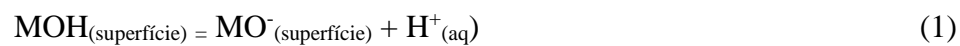


Figura 3.1: Geração de carga elétrica na superfície do quartzo (extraído de Aguiar, 2014)

Ainda segundo Peres & Araujo (2006), a carga de superfície é atribuída a dissociação anfotérica de acordo com as reações descritas pelas equações 1 a 4.



Onde: MOH representa a superfície mineral com sítios hidroxilados superficiais neutros, M o cátion, MOH_2^{+} sítios positivos e MO^{-} sítios negativos.

Em um pH específico, as cargas negativas e positivas se igualam deixando a superfície descarregada. O pH em que ocorre a adsorção do H^+ e OH^- , que atuarão como íons determinadores de potencial, corresponde ao ponto isoelétrico (PIE). Assim, em pH abaixo daquele correspondente ao PIE os íons H^+ em excesso na solução adsorvem na superfície do sólido tornando sua carga positiva. Em pH acima do PIE os íons OH^- em excesso adsorvem na superfície do sólido tornando sua carga negativa.

Avaliações do potencial zeta de amostras de quartzo indicam que seu PIE ocorre em pH próximo a 2. A Figura 3.2 mostra o ponto PIE de uma amostra de quartzo e de uma hematita.

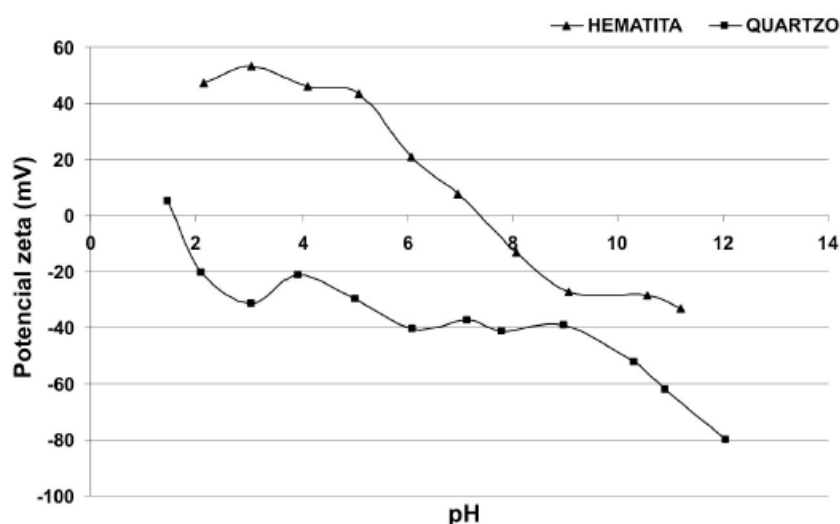


Figura 3.2: Potencial zeta de uma amostra de quartzo e de uma amostra de hematita em função do pH (adaptado de Lopes e Lima, 2009)

3.2 Flotação

Flotação é um processo de separação aplicado a partículas sólidas que explora diferenças nas características de superfície entre as várias espécies presentes em misturas heterogêneas de partículas suspensas em fase aquosa onde é introduzida uma fase gasosa. O processo de flotação requer três condições básicas (i) liberalidade das partículas dos diferentes minerais; (ii) separabilidade dinâmica e (iii) diferenciabilidade.

A diferenciabilidade é a base da seletividade do método e baseia-se no fato de superfícies minerais apresentarem distintos graus de hidrofobicidade como reflexo de sua polaridade (Peres & Araujo, 2006). A polaridade de uma espécie depende da diferença de eletronegatividade entre os átomos e da geometria molecular. Por exemplo, na molécula de água devido ao compartilhamento desigual dos elétrons entre o átomo de oxigênio e os átomos de hidrogênio há um dipolo que a torna uma molécula polar. Já no metano e no gás carbônico, a simetria molecular faz com que os dipolos internos sejam anulados tornando essas espécies apolares. Em geral, espécies de mesma polaridade apresentam afinidade entre si.

O conceito de hidrofobicidade de uma partícula está associado à sua baixa ou nenhuma molhabilidade pela água. Assim, uma espécie hidrofóbica pode ser descrita como aquela cuja superfície é essencialmente apolar, isto é, aquela que tem baixa afinidade com a água. Se o conceito de hidrofobicidade está associado à baixa ou nenhuma afinidade com a água, o conceito de hidrofiliabilidade está associado a total afinidade com a água.

Em sistemas de flotação, a fase aquosa é sempre água (uma espécie polar) e a fase gasosa o ar, fase constituída basicamente por moléculas apolares. Na teoria, a passagem de um fluxo de ar através de suspensão aquosa, que contenha partículas naturalmente hidrofóbicas e hidrofílicas, sem distúrbios na interface entre a partícula e bolha (sólido/gás), seria capaz de carrear as partículas hidrofóbicas pelo ar, deixando as partículas hidrofílicas em suspensão. A abordagem teórica seria válida não fosse o fato da maioria dos minerais, face a geometria molecular, apresentarem polarização e serem hidrofílicos.

Para a viabilização da flotação faz-se necessária a indução da hidrofobicidade através da adsorção de reagentes denominados coletores, formação de uma espuma estável (Silva, 2004) e o atendimento do critério cinético relacionados aos aspectos físicos e químicos presentes no processo (Lelis, 2014). Há, ainda, a necessidade do emprego de substâncias que atuarão como modificadores ou reguladores possibilitando dentre outros, ajustar o pH do sistema, controlar o estado de dispersão da polpa e modificar a seletividade do coletor.

A flotação de minerais naturalmente hidrofóbicos ou de minerais hidrofobilizados pela adsorção de reagentes é um processo dependente da carga superficial do sólido (Aguilar, 2014, Peres & Araujo, 2006).

Estudos sobre a flotação de minério de ferro foram iniciados nos anos de 1930 mostrando como possíveis rotas (i) flotação aniônica direta dos óxidos de ferro; (ii) flotação aniônica reversa do quartzo e (iii) flotação catiônica reversa do quartzo. Embora a flotação aniônica direta ou reversa tenha aplicação industrial, a flotação catiônica reversa de quartzo tornou-se uma rota amplamente utilizada devido, dentre outros fatores, à sua seletividade e taxas de processo (Filippov et al., 2014).

3.2.1 Reagentes

Os coletores e espumantes usados nos processos de flotação são classificados quimicamente como surfatantes, designação dada às moléculas anfipáticas (moléculas de duplo caráter) representadas por um grupo polar Z e um grupo não polar R. O grupo polar é constituído por dois ou mais átomos covalentemente ligados a um dipolo permanente que confere ao grupo o caráter hidrofílico. O grupo apolar (ou radical) R, em geral é representado por um hidrocarboneto de cadeia linear, ramificada ou cíclica que não possui dipolo permanente e representa a parte hidrofóbica da molécula (Leja, 1982; Peres & Araujo, 2006).

A atuação dos surfatantes no processo segue uma sequência específica (Figura 3.3), primeiramente adsorvem na interface sólido/líquido, por interações química, eletrostática ou física. Uma vez adsorvido na interface o grupo polar do surfatante permanece voltado para a solução, tornando a superfície mineral hidrofóbica e permitindo sua atuação como coletores. De acordo com Wills e Napier-Munn (2006) apud Pierre (2017), na flotação de oximinerais os coletores são geralmente usados em pequenas quantidades, apenas a necessária para formação de uma camada monomolecular na superfície das partículas. E, posteriormente, eles influenciam a cinética da fixação de bolhas aos minerais (interface ar/líquido) atuando como espumantes (Leja, 1982).

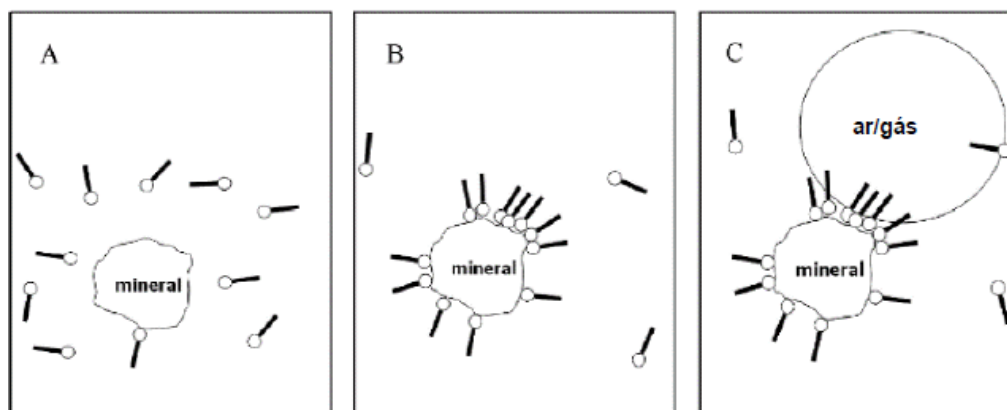


Figura 3.3: Hidrofobização da superfície mineral e adesão da partícula a bolha (extraído de Pierre, 2017)

A baixas concentrações, a quantidade do surfatante adicionada a uma suspensão forma uma monocamada, onde o grupo polar fica submerso e o grupo apolar se mantém voltado para o ar, porém com o aumento da concentração, o surfatante em excesso deixa de adsorver na interface para formar agregados coloidais denominados agregados micelares ou micelas (Leja, 1982). Os agregados micelares de íons de substâncias tensoativas, segundo Shaw (1992), apresentam cadeias hidrocarbônicas orientadas para o interior da micela e os grupos polares em contato com meio aquoso.

De acordo com Aguiar (2014), a concentração em que ocorrem as primeiras micelas é denominada concentração micelar crítica (CMC). Acima da CMC os coletores reduzem ou perdem a capacidade de coleta seja pelo aprisionamento de coletores ou pela reversão da carga na superfície do sólido, que é um efeito indesejável ao processo de flotação.

A CMC é uma característica do surfatante e a interação entre cadeias hidrocarbônicas influencia as formas geradas pela associação de moléculas e grupos de moléculas. A Figura 3.4 mostra a representação esquemática dos modelos de micelas de acordo com Leja (1982).

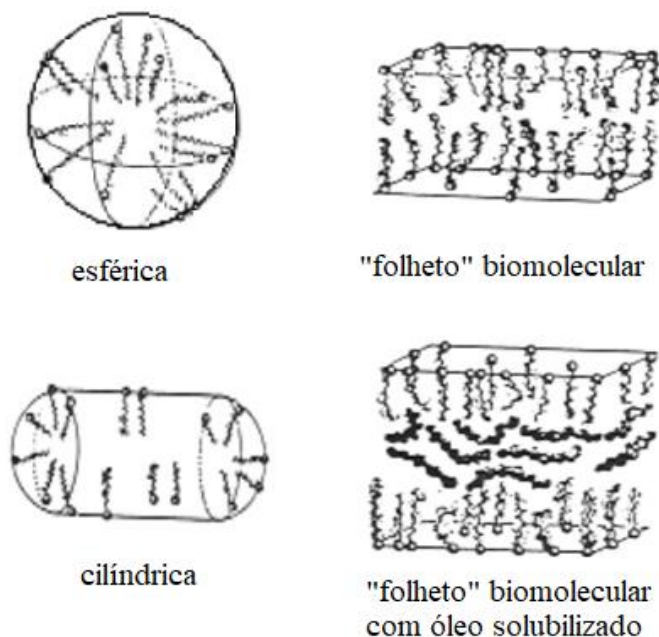


Figura 3.4: Modelos esquemáticos de micelas (adaptado de Leja, 1982)

Shaw (1992), ressaltou que uma das propriedades físicas que sofre variações com o aumento da concentração de um soluto é a tensão superficial. A tensão superficial de uma solução é afetada tanto pela concentração do soluto quanto pelo tamanho da cadeia hidrocarbônica. A redução ocorre porque a cadeia hidrocarbônica repele a água e tende a abandonar a solução, reduzindo o trabalho necessário para deslocar as moléculas até a superfície (Rabockai, 1976).

A Figura 3.5 ilustra a relação da concentração do surfatante na superfície do líquido e no seio da solução com a tensão superficial. De acordo com Santos et al. (2007), a adição de tensoativos leva a saturação de todas as interfaces (situações B e C). A partir de uma dada concentração denominada CMC ocorre a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). A micela é a configuração das moléculas de tensoativo com melhor estabilidade na solução, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas e a parte hidrofílica das moléculas voltada para a água. E, a partir da CMC, a tensão superficial se torna constante.

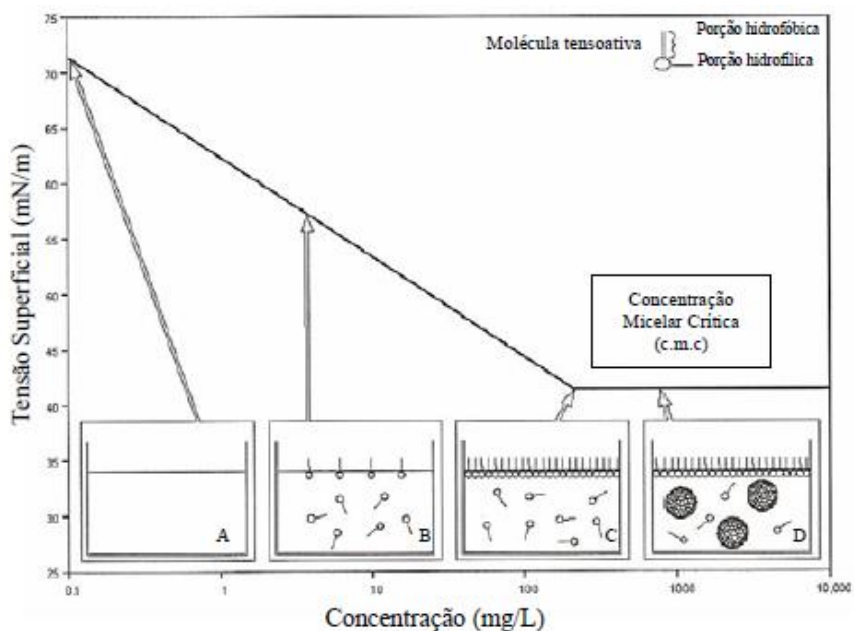


Figura 3.5: Comportamento da concentração do surfatante em função da tensão superficial, indicando a CMC (Santos et al., 2007).

O efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica sobre a tensão superficial está representado na Figura 3.6. Para surfatantes com mesmo grupo polar o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica provoca o abaixamento da tensão superficial para uma determinada concentração (Leja, 1982).

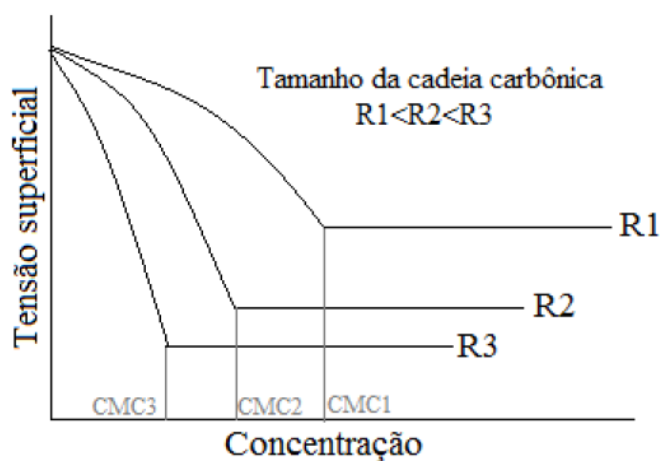


Figura 3.6: Tensão superficial versus concentração para surfatantes de diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica (extraído, Aguiar 2014).

De acordo com Fuerstenau & Pradip (2005), a concentração de coletor necessária para a flotação se reduz com o aumento do tamanho da cadeia hidrocarbônica do coletor. A Figura 3.7 ilustra o efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na flotabilidade do quartzo em pH 6-7 usando soluções de acetato de alquilamônia com diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica.

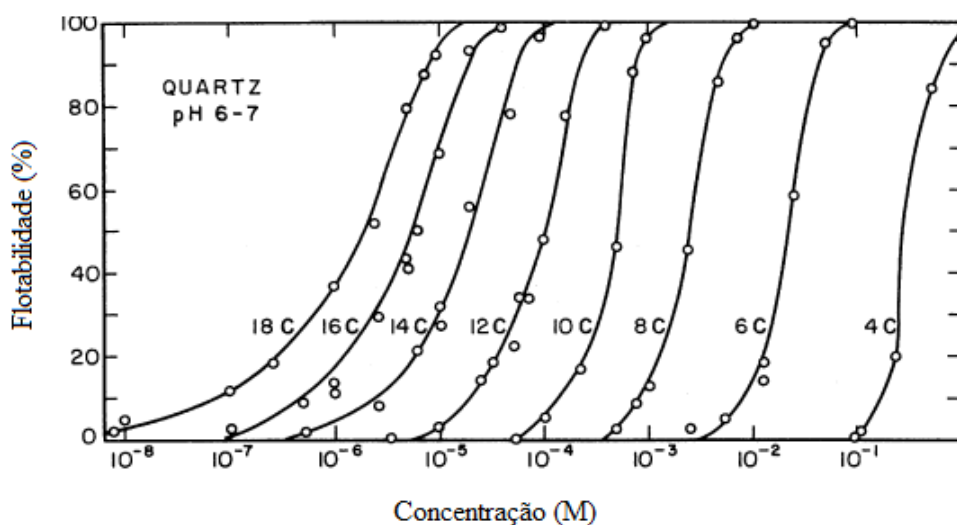


Figura 3.7: Flotabilidade do quartzo em função da concentração de soluções de acetato de alquilamônia (adaptado de Fuerstenau & Pradip, 2005).

A classificação dos surfatantes de acordo com a natureza iônica divide essa classe de reagentes em iônicos (aniônicos, catiônicos e anfóteros) e não iônicos. Os surfatantes usados na flotação de óxidos e silicatos são denominados compostos ionizáveis não-tio.

Industrialmente, na flotação catiônica reversa do minério de ferro, o quartzo é flotado utilizando como coletor eteraminas ($R-O-(CH_3)_2-NH_2$) parcialmente neutralizadas com ácido acético que adsorvem não especificamente.

3.2.2 Aminas

O uso de aminas na flotação foi iniciado nos anos de 1960. Genericamente, aminas são conceituadas como moléculas de amônia (NH_3) ou derivadas dela, onde um, dois ou três átomos de hidrogênio são substituídos por grupos alifáticos monovalentes. As principais

matérias-primas para sua produção são óleos e gorduras saturadas ou não (Neder e Leal Filho, 2006).

De acordo com Neder e Leal Filho (2006) as aminas são derivadas de álcoois e ácidos graxos. A partir dos ácidos graxos são obtidas as aminas primárias, secundárias e terciárias produzidas por hidrogenação catalítica de nitrilas graxas. As nitrilas graxas reagem com hidrogênio em altas pressões e presença de um catalisador. As diaminas são obtidas a partir das aminas primárias. A formação das eteraminas envolve duas reações, primeiramente ocorre a reação de um álcool graxo com acrilonitrila e, posteriormente o produto desta reação é hidrogenado cataliticamente a alta pressão. E, a eterdiamina é formada pela reação da eteramina com a acrilonitrila e posteriormente hidrogenação.

As aminas apresentam propriedades de eletrólitos fracos dissociando-se na forma de espécies molecular ou iônica quando em solução aquosa segundo a equação 5:



Para Fuerstenau (1976) apud Leja (1982), a predominância das espécies iônicas ou moleculares da amina é função do pH da solução. Na faixa ácida de pH (ou pouco alcalina) predomina a espécie iônica (RNH_3^+) e na faixa mais alcalina de pH predomina a espécie molecular (RNH_2) como mostrado na Figura 3.8.

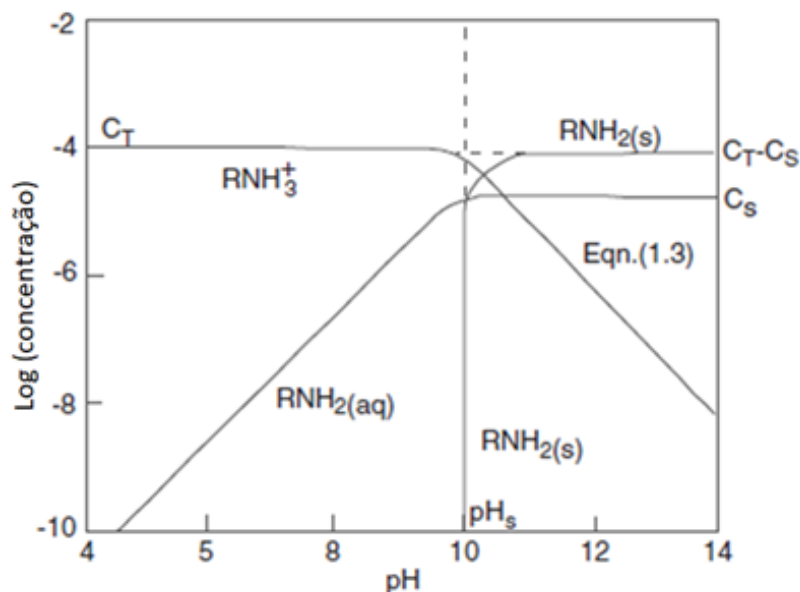


Figura 3.8: Distribuição de espécies para docecilamina 1×10^{-4} M (adaptado de Smith e Akhtar 1976)

A solubilidade das aminas é afetada por vários fatores, dentre eles destacam-se o tamanho da cadeia hidrocarbônica, o tipo de grupo funcional, o grau de neutralização, a presença de ramificações e o pH. A Tabela 3.1 mostra a classificação das aminas de acordo com o grupo e comprimento da cadeia hidrocarbônica, conforme Aguiar (2014).

Tabela 3.1 - Classificação de aminas

Grupo	Estrutura	R	Forma
Amina graxa	R-NH ₂	C ₁₂ - C ₂₄	Sólido/Pasta
Diamona graxa	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R-N-C-C-C-NH}_2 \end{array}$	C ₁₂ - C ₂₄	Sólido/Pasta
Eteramina	R-O-C-C-C-NH ₂	C ₆ - C ₁₃	Líquido
Eterdiamina	R-O-C-C-C-N-C-C-C-NH ₂	C ₈ - C ₁₃	Líquido
Condensado	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{R-C-N-C-C-N-C-C-N-C-R} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	C ₁₈	Sólido/Pasta

extraído de Aguiar (2014)

As eteraminas possuem um grupo polar (O-(CH₂)₃) entre a cadeia hidrocarbônica (R) e a cabeça polar (NH₂) da amina primária. O átomo de oxigênio dá ao grupo hidrofóbico caráter hidrofílico. Este grupo hidrofílico extra aumenta a solubilidade da amina, facilita seu acesso às interfaces sólido/líquido e líquido/gás, aumenta a elasticidade do filme líquido das bolhas e afeta o momento de dipolo da cabeça polar diminuindo o tempo de reorientação dos dipolos. Estas características do grupo são importantes no que diz respeito à habilidade espumante da amina (Araujo et al., 2005).

Segundo Silva (2008) e Peres & Araujo (2006), para uso em flotação, tanto aminas primárias quanto eteraminas são neutralizadas com ácido, que por razões econômicas comumente é o ácido acético, em graus de neutralização variáveis. A reação de neutralização das eteraminas está apresentada na equação 6:



Araujo et al. (2005) relataram que o grau de neutralização da maioria das eteraminas utilizadas industrialmente varia de 20 a 50%.

De acordo com Aguiar (2014), baixos graus de neutralização não ionizam cátions do grupo amina o suficiente para aplicação em flotação e altos graus de neutralização impedem a presença de aminas não ionizadas, que atuam como espumante.

Segundo Pierre (2017), ambas as espécies, iônica e molecular, apresentam funções tanto de coleta quanto de espumação. A coexistência dessas espécies reduz a repulsão eletrostática entre os grupos polares na superfície do mineral, aumentando a densidade de adsorção e as interações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas.

Araujo et al. (2005) apud Aguiar (2014) ressaltam que a flotação deve ser realizada na faixa de pH onde as espécies iônicas e as espécies moleculares sejam estáveis, tornando possível que as primeiras atuem como coletoras e as segundas como espumantes.

3.2.2.1 Adsorção de aminas em silicatos

Estudos sobre os mecanismos de adsorção de coletores em superfícies de silicatos e óxidos têm sido conduzidos por vários especialistas em flotação. Dentre os modelos propostos tem-se o modelo eletrostático, a teoria da solubilidade e a teoria de formação de complexos ionomoleculares (Silva, 2004).

Entre os estudiosos é consenso que o modelo eletrostático ou teoria das hemimicelas, proposto por Gaudin e Fuerstenau, governa a flotação de quartzo. De acordo com o modelo, a adsorção é devida à atração eletrostática entre os cátions da amina e a carga negativa da superfície mineral.

Em analogia com o processo de formação de micelas em solução, admite-se que quando a concentração de íons ou moléculas de um surfatante na solução aquosa é baixa ocorre adsorção por atração iônica sendo pequena a variação do potencial zeta. Com o aumento da concentração desses íons ou moléculas, além da força iônica, atuam forças laterais de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas. A adsorção de novos íons sobre íons previamente adsorvidos promove associações entre as cadeias hidrocarbônicas. Quando a adsorção de íons atinge um valor crítico dito CHMC (*Critical Hemi-micelle Concentration*) ocorre a formação de hemimicelas analogamente à formação de micelas na solução. A concentração em que as hemimicelas se formam depende do comprimento da cadeia hidrocarbônica do surfatante.

A condição necessária para que ocorra coleta é que CHMC seja menor que a CMC, sendo a imobilização da película adsorvida sobre a superfície do mineral a condição necessária à flotação. Este estágio da adsorção é indispensável (Brandão, 2014 apud Aguiar, 2014).

A Figura 3.9 ilustra o mecanismo de adsorção de aminas segundo a teoria da hemimicela proposta por Gaudin e Fuerstenau. Sobre a superfície negativa do quartzo, a baixa concentração do coletor tem-se a adsorção de íons individuais (monômeros) com

baixa hidrofobicidade e orientação desordenadas das moléculas de amina associadas à repulsão entre suas cabeças polares e a atração entre as cadeias hidrocarbônicas. O aumento da concentração propicia a formação hemimicelas e aumento da hidrofobicidade. Acima da CHMC, a monocamada está completa iniciando-se o processo de adsorção em multicamadas com as cabeças polares da amina orientadas em direção à solução e redução da hidrofobicidade.

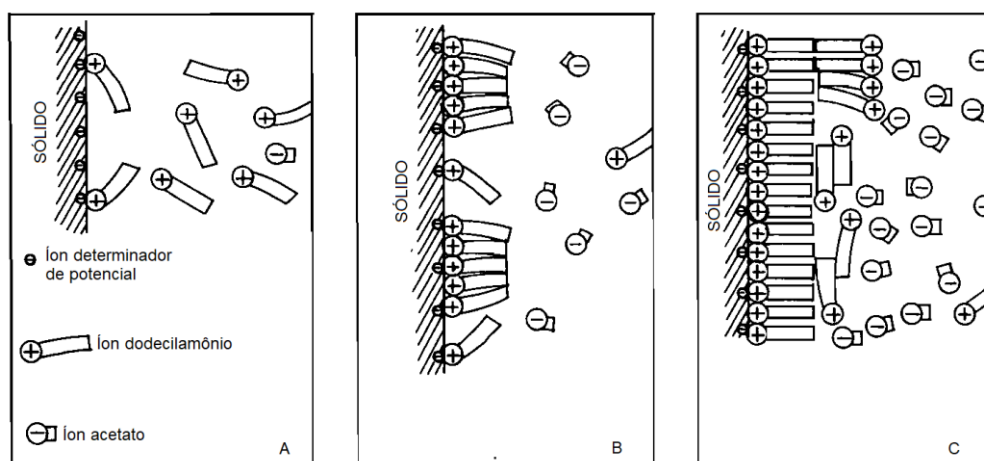


Figura 3.9: Esquema do mecanismo de adsorção da amina: A: Adsorção de monômeros; B: Formação de hemimicelas; C: Formação de multicamadas (adaptado de Smith e Akhtar 1976)

De acordo com Lima (1989), as características do mineral e propriedades de sua superfície, as características do coletor tais como grupos funcionais e comprimento da cadeia carbônica e a composição íon-molecular da fase aquosa e suas propriedades como pH, força iônica e presença de espécies minerais dissolvidas, são fatores que afetam a adsorção de coletores e, conseqüentemente, a flotabilidade.

Fuerstenau (1976) mostrou a existência da relação entre mecanismo de adsorção de amina nas superfícies minerais e o pH. A Figura 3.10 retrata, para um sistema amina/quartzo, a dependência entre o mecanismo de adsorção das aminas e o pH. As curvas referentes a flotabilidade, ângulo de repouso e potencial zeta apresentam picos na faixa de pH onde a cobertura da superfície do quartzo (% de monocamada) aproxima-se do máximo, isto é, monocamada sendo completada. A inclinação dessas

curvas na faixa de pH entre 8 e 10 foi atribuída ao aumento da concentração da amina dissolvida na forma molecular que reduziria a CMC ao valor em que as hemimicelas são formadas.

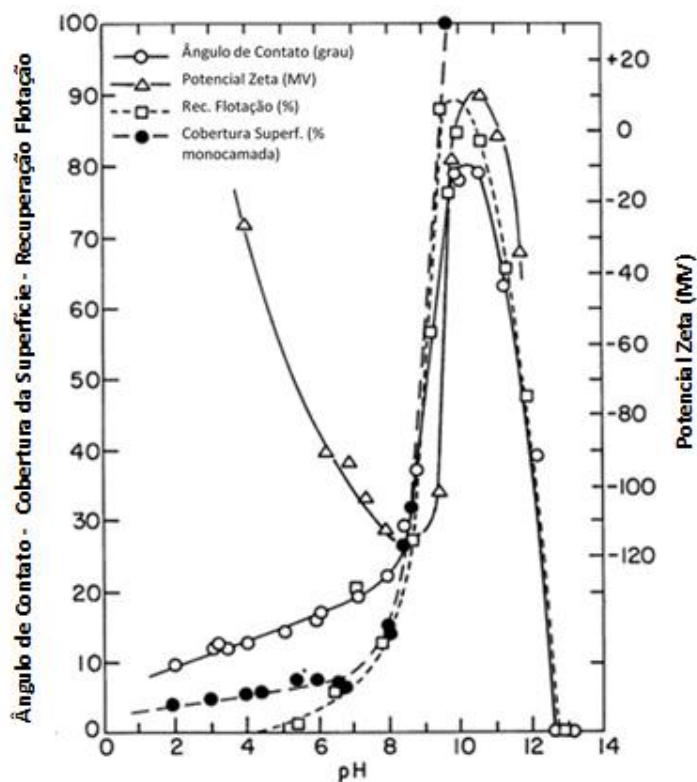


Figura 3.10: Flotação de quartzo com solução de acetato de dodecilamônio, 4×10^{-5} M (adaptado de Fuestenau & Pradip, 2005)

Outros pesquisadores avaliaram a flotabilidade do quartzo em função do pH, confirmando que a flotação do quartzo ocorre de acordo com o modelo eletrostático. Lima (2003) mostrou o aumento da flotabilidade (Figura 3.11) para diferentes dosagens de acetato de eteramina, com 10 a 12 átomos de carbono na cadeia e grau de neutralização igual a 50%.

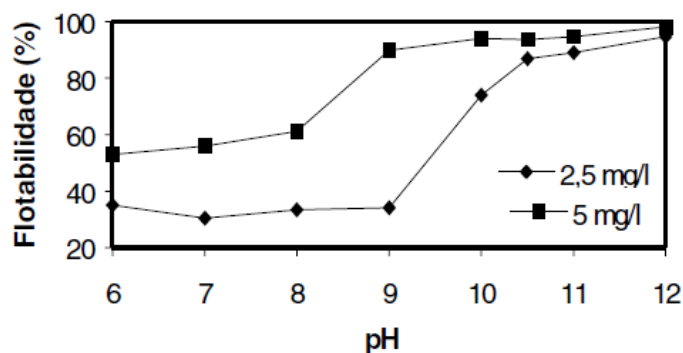


Figura 3.11: Flotabilidade do quartzo em função do pH e da dosagem de coletor (adaptado de Lima, 2003)

Crundwell (2016), comparando o modelo do potencial zeta, proposto por ele, com dados experimentais verificou a dependência da flotabilidade do quartzo em função do pH (Figura 3.12).

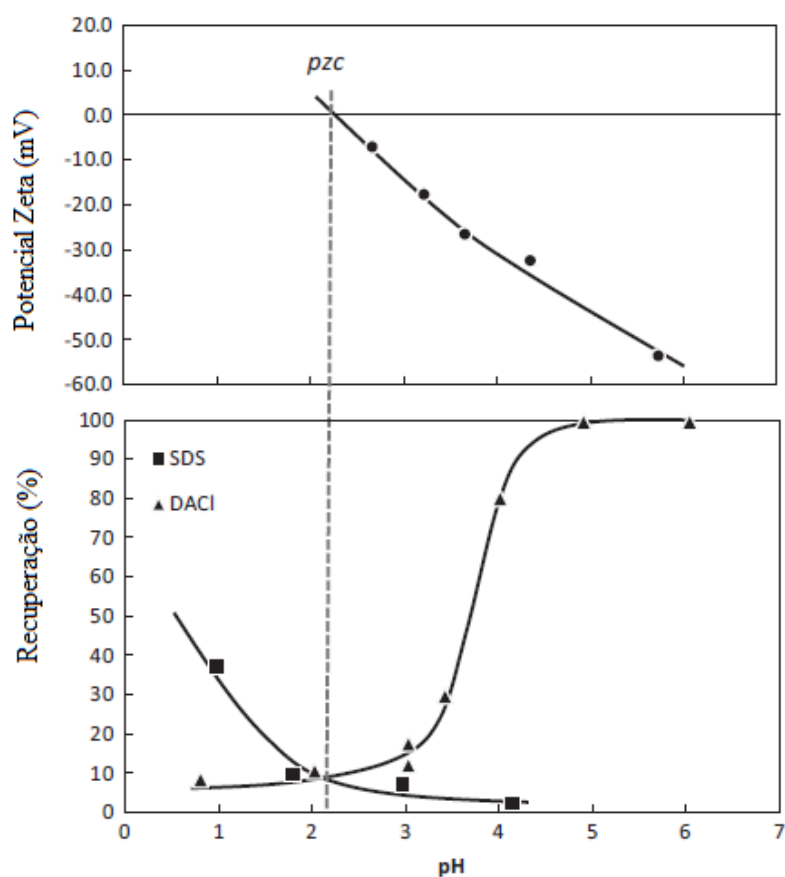


Figura 3.12: Flotabilidade do quartzo e potencial zeta x pH usando dodecil sulfonato de sódio (SDS) e cloreto de dodecilamina (DACI) (adaptado de Crundwell, 2016)

3.3 Coletores e interações

Na busca por maior eficiência na flotação catiônica do minério de ferro, torna-se desejável o uso de coletores com cadeias hidrocarbônicas maiores. Com o aumento do tamanho da cadeia hidrocarbônica do coletor e, conseqüente redução da tensão superficial, o grau de hidrofobicidade da superfície mineral é influenciado. Entretanto, as aminas com cadeias hidrocarbônicas maiores possuem menores graus de solubilidade. Uma alternativa a essa condição pode ser a associação entre coletores ou a associação dos mesmos com outras espécies químicas no sentido de alterar a capacidade coleta e, conseqüentemente, seu desempenho no processo.

Somasundaran (1976) formulou a hipótese da formação complexos ionomoleculares estáveis entre a forma molecular de surfatantes não-iônicos e íons correspondentes deste surfatante. Ainda, de acordo com Somasundaran, a formação de complexos poderia ser vista com um processo que aumentaria o tamanho da cadeia hidrocarbônica do surfatante melhorando a flotação.

De acordo com Leja (1982), estudos realizados nos anos de 1960 mostraram que a ramificação de cadeias hidrocarbônicas e associações moleculares entre o coletor pré adsorvido e outras espécies de surfatantes influenciam o grau de hidrofobicidade.

Ainda de acordo com Leja (1982), o número de cadeias hidrocarbônicas por unidade de área da superfície pode ser aumentado com associações moleculares sem aumento concomitante nas ligações de adesões primárias. Em associações moleculares com surfatantes não ionizados ou completamente apolares os requisitos de correspondência geométrica ou estérica entre os grupos polares do coletor e a superfície mineral são diferenciados. No entanto, Viana et al. (2006) citam a importância desse fator tanto para as cabeças polares quanto para as cadeias hidrocarbônicas na co-adsorção de reagentes aniônicos e catiônicos.

Com foco em aplicações práticas, estudos mais recentes avaliaram a substituição parcial da amina ou associação com outras substâncias visando melhorar o desempenho do processo de flotação.

Pereira (2004) investigou o uso de óleos apolares como extensor de cadeia e verificou, dentre várias vantagens, a redução de dosagem requerida de coletor e o aumento da taxa de hidrofobicidade do mineral a ser flotado. Silva et al. (2013), também obtiveram aumento das recuperações mássica e metálica e do índice de seletividade usando emulsão de amina e óleo diesel com o emulsificante lauril sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}NaO_4S$). Embora o óleo diesel seja majoritariamente um hidrocarboneto, sua interferência no desempenho da flotação só é observada quando é adicionado na forma de emulsões estáveis. Assim sendo, além da composição química adequada, sua preparação antes da flotação é um caminho crítico no processo.

Silva (2004) mostrou sinergia entre amina e alguns tipos de álcoois na flotação reversa de minério de ferro, onde os melhores parâmetros recuperação do quartzo e índice de seletividade (Figura 3.13) foram associados a amina e álcoois com comprimentos e formas de cadeias semelhantes. Silva (2008) comprovou a interação sinérgica da amina com surfatantes não-iônicos (espumante) com aumento de recuperações mássica e metálica e alteração do índice de seletividade do processo. Os espumantes normalmente atuam na interface ar/líquido, porém alguns deles além de adsorver nessa interface interagem com o coletor adsorvendo também na interface sólido-líquido, influenciando assim o consumo e o poder de coleta.

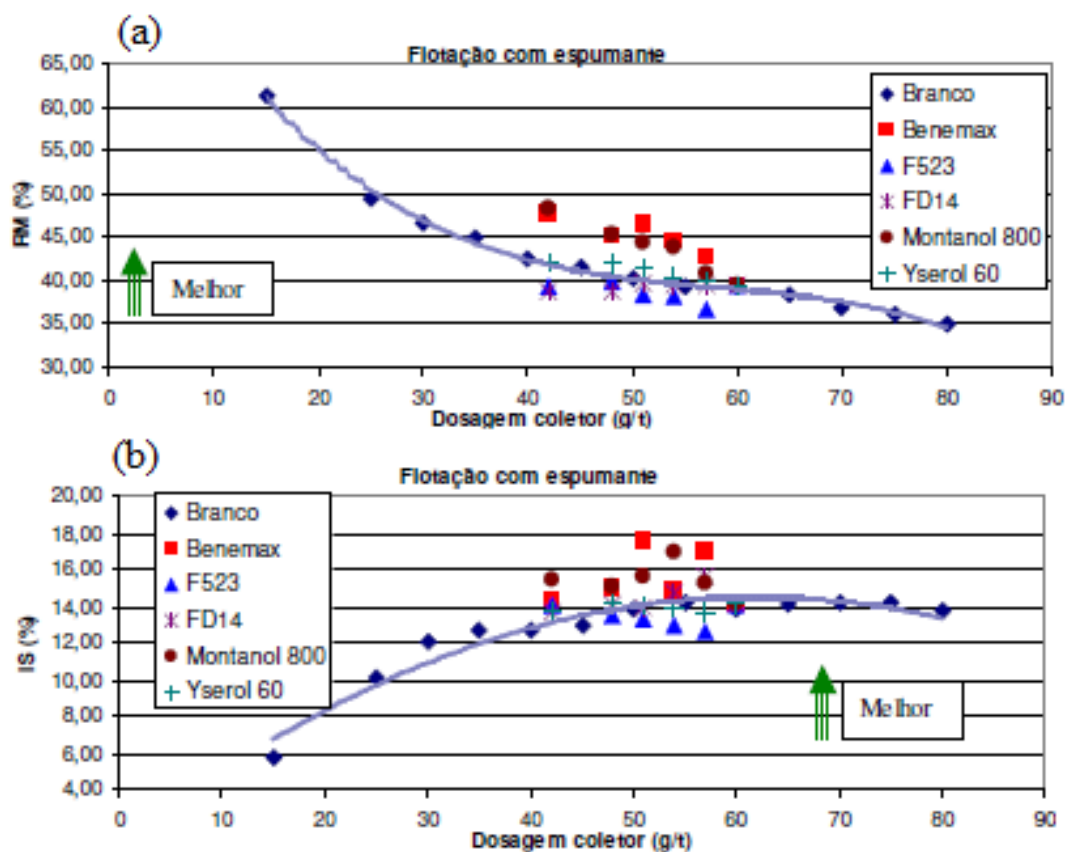


Figura 3.13: Desempenho da flotação com uso de Benemax e Montanol 800. (a) Recuperação Mássica e (b) Índice de Seletividade (adaptado Silva, 2004)

As interações entre coletores e outras espécies químicas presentes em sistema de flotação podem gerar efeitos indesejáveis ou mesmo negativos sobre a flotabilidade. Nos estudos descritos por Leja (1982) observou-se que associações moleculares influenciaram o grau da hidrofobicidade por ligações laterais ao longo da superfície do sólido, porém a contribuição dessa influência para adsorção sobre a superfície do sólido ocorreu em grau inferior.

Wang et al. (2016) avaliaram o desempenho da flotação usando a mistura de coletor catiônico (dodecilamina-DDA) com coletor aniônico (oleato de sódio - NaOL). No estudo verificaram que tanto a proporção dos coletores na mistura quanto a concentração usada tiveram efeito sob o ângulo de contato (Figura 3.14). Também, observaram redução da eficiência de coleta da mistura quando comparada a eficiência do coletor catiônico (Figura 3.15).

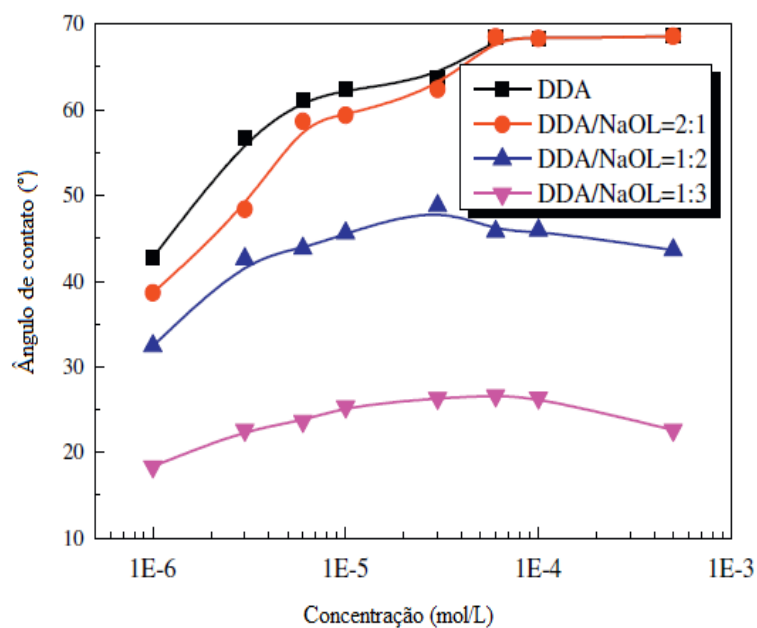


Figura 3.14: Ângulo de contato em função da concentração do coletor (adaptado de Wang, 2016)

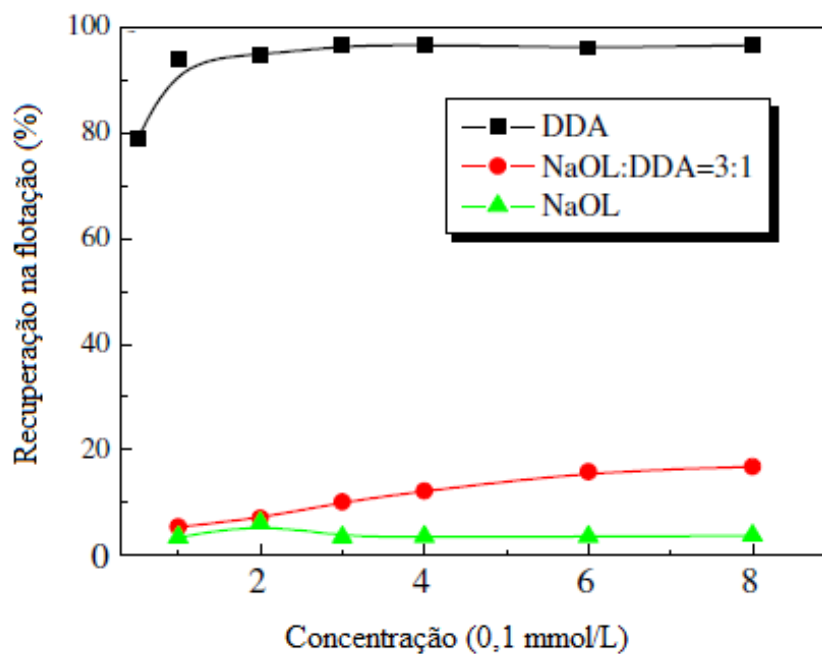


Figura 3.15: Recuperação do quartzo em função da dosagem de coletor (es) em pH igual 10 (adaptado de Wang, 2016)

Já de acordo com Aguiar (2014), a coadsorção amina e amido na interface quartzo-solução quando do aumento de suas dosagens sugere a formação de um complexo denominado clatrato que é prejudicial a flotabilidade do quartzo principalmente em pH mais altos. A Figura 3.16 mostra a queda de flotabilidade com o aumento das dosagens de depressor e coletor.

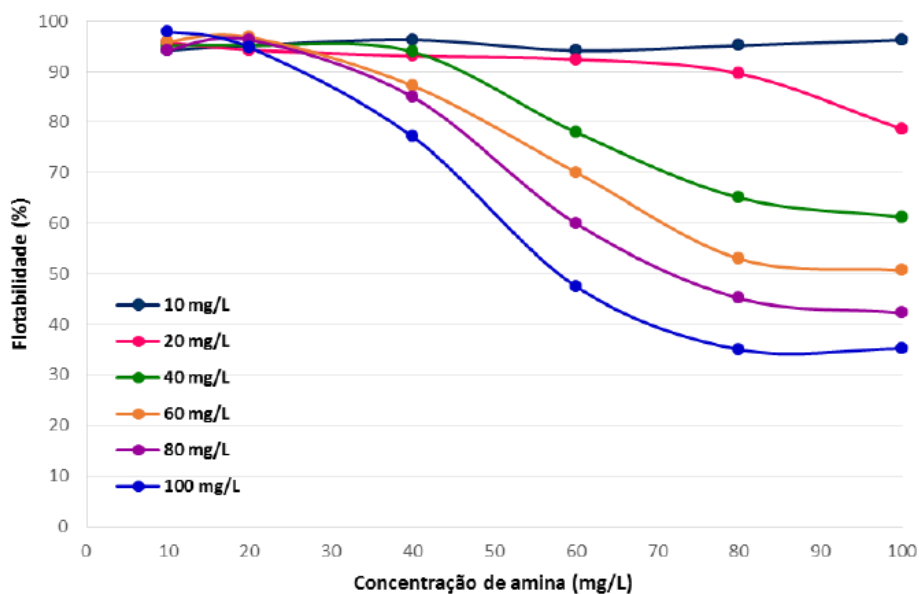


Figura 3.16: Flotabilidade do quartzo em função da concentração de amina e maisena em pH10 (Aguiar, 2014)

3.4 Nanomateriais de carbono

Avanços tecnológicos e utilização de nanomateriais ganharam notoriedade em diversas vertentes das ciências dos materiais. Desde as observações de Iijima em 1991, estudos para aplicação de nanomateriais de carbono abriram perspectivas para inúmeros tipos de interações com outras espécies químicas. Por causa de suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, alta flexibilidade e baixa densidade, os nanomateriais de carbono têm sido aplicados em associação com outros materiais convencionais formando nanocompósitos (Lima, 2015).

Os nanotubos de carbono (NTCs) são estruturas cilíndricas formadas apenas por átomos de carbono, construídos a partir de uma folha de grafeno enrolada (Figura 3.17) e podem ser de paredes múltiplas, aqueles com várias folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica, ou parede única (da Silva, 2014; Filho e Fagan, 2007).

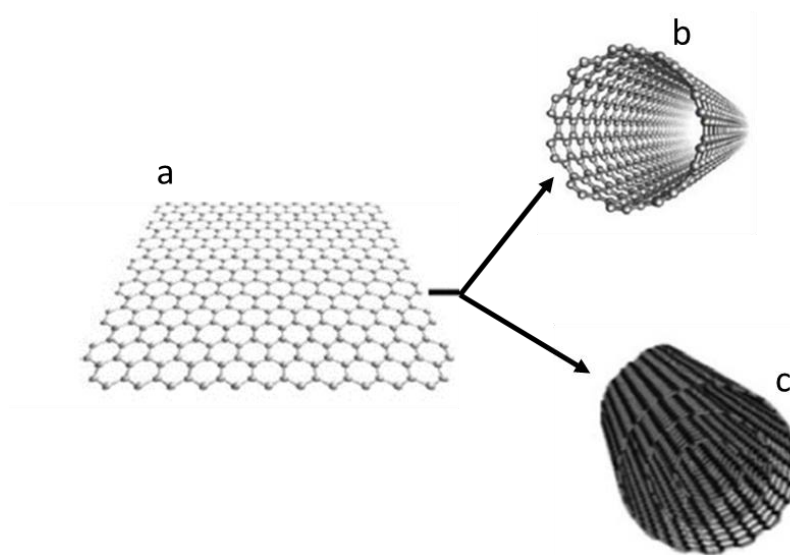


Figura 3.17: a) folha de grafeno; b) nanotubo de carbono de parede única; c) nanotubo de carbono de parede múltiplas (adaptado de da Silva, 2014)

Em geral, a transferência das propriedades dos NTCs para outros materiais requer sua adequada dispersão e interações interfaciais com o meio. Ainda segundo Lima (2015), os nanomateriais de carbono apresentam interações de van der Waals entre eles que propiciam a formação de agregados. Para aumentar as interações dos nanomateriais de carbono com o meio, modificações (funcionalizações) superficiais são necessárias. Essas modificações além de introduzir especificidade química melhoram a dispersão dos nanomateriais de carbono.

A funcionalização dos NTCs pode ser realizada por dopagens substitucionais dos tubos que causam deformações estruturais ou por adsorção de grupos químicos, como o COOH, alterando suas propriedades originais. Outro exemplo, é o uso de dodecil sulfato de sódio (SDS) na funcionalização não-covalente. A interação do SDS com a superfície dos NTCs modifica sua interface com a água e a interação tubo-tubo (van de Waals)

formando dispersões estáveis em meio aquoso e mantendo os NTCs isolados uns dos outros (de Souza Filho e Fagan, 2007). Silva et al. (2013) usaram para a dispersão dos NTCs em solução aquosa um surfatante aniônico (SDS) e outro não iônico (Tween 80). Em ambos sistemas, NTC/SDS e NTC/Tween 80, foi verificada a redução da tensão superficial.

Já a adsorção de grupo carboxílico (COOH) por meio de ligações covalentes permite a incorporação de outros átomos ou moléculas como moléculas de NH_2 (Figura 3.18) (de Souza Filho e Fagan, 2007).

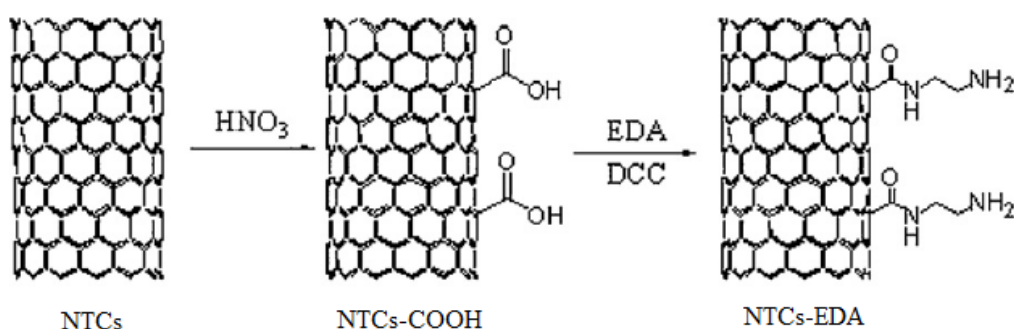


Figura 3.18: Síntese de NTCs de paredes múltiplas (adaptado de Zang, 2009)

A funcionalização de NTCs com grupos amina tem sido amplamente usada em materiais compósitos de alto desempenho. Vários estudos sobre NTCs funcionalizados com aminas têm sido sugeridos como uma proposta alternativa a processos complexos na recuperação de metais e remoção de poluentes na área ambiental.

De acordo com Zang et al. (2009), o uso de NTCs de paredes múltiplas funcionalizados com etilendiamina permitiu o desenvolvimento de um método para coletar simultaneamente traços de Cr (III), Fe (III) e Pb (II). Os resultados obtidos mostraram ser possível a pré-concentração de íons metálicos em amostras de água.

Vukovic et al. (2010) utilizaram NTCs de paredes múltiplas funcionalizados com etilendiamina para remoção de cádmio de soluções aquosas. Dentre outros resultados,

observou-se que o uso de nanotubos funcionalizados com amina melhorou a capacidade de adsorção para o íon Cd^{2+} .

O emprego de nanocompósitos de NTCs/óxido de grafeno funcionalizados com etilenodiamina permitiu desenvolver um detector eletroquímico ultrasensível para trinitrotolueno em solos e águas contaminadas segundo Sablock et al. (2013).

De acordo com Zang et al. (2009), NTCs de parede múltiplas funcionalizados com alguns compostos orgânicos devem ser mais seletivos para extração de íons metálicos.

A interação de NTCs com aminas, com foco em sua dispersão, funcionalização e ou adsorção em elementos traços em geral, ocorre com uso de espécies que atuam como acopladores como ilustrado na Figura 3.19.

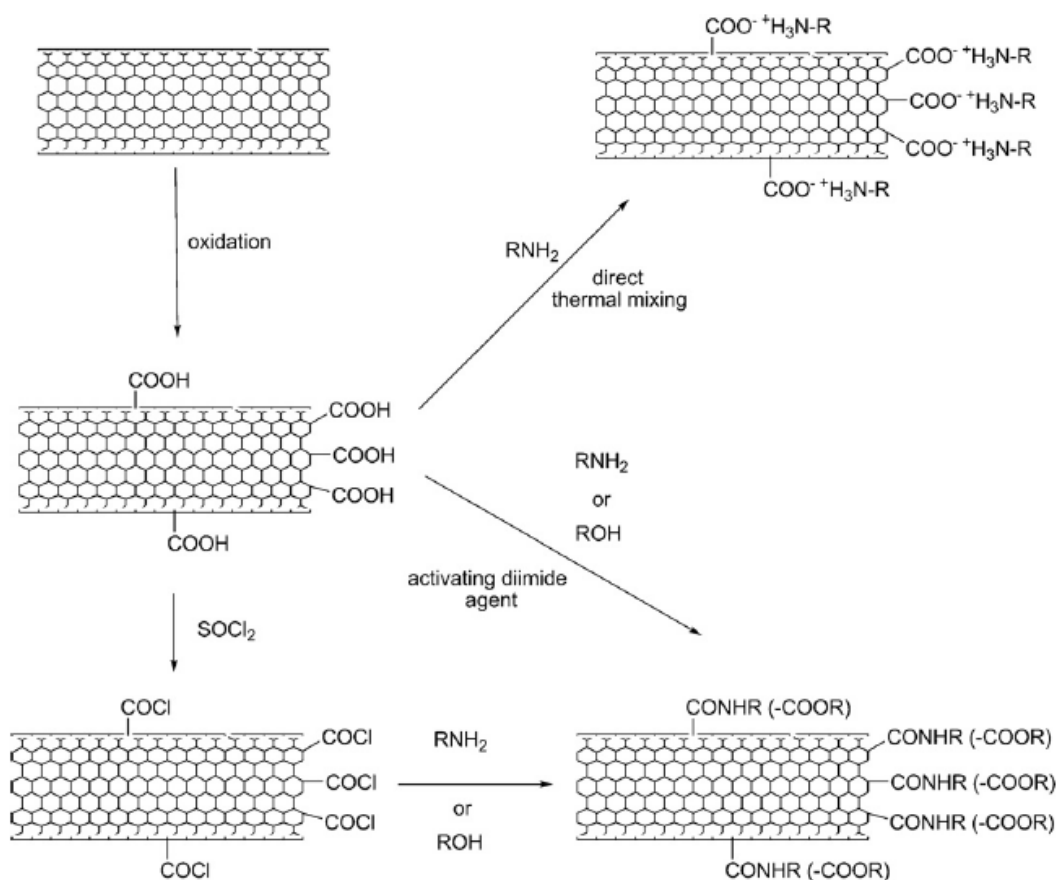


Figura 3.19: Esquema de oxidação de NTCs e reação com aminas ou álcoois (Spitasky et al., 2010)

No entanto, Hamon et al. (1999) em estudos para dispersão de NTCs de parede simples usando uma rota simples, indicaram a possibilidade de dispersar NTCs em reação direta da amina com nanotubos funcionalizados com grupo carboxílico, como mostrado na Figura 3.20. Para a octadecilamina usada verificou-se uma associação por ligação iônica onde as espécies NTCs-COO^- e $^+\text{NH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ se tornaram solúveis em CH_2Cl_2 e THF (tetrahidrofurano).

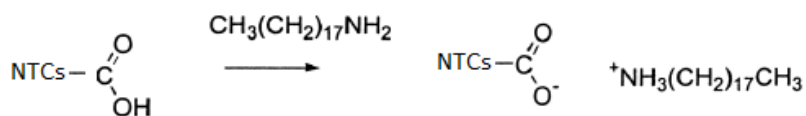


Figura 3.20: Reação dos NTcs de parede simples com amina (adaptado Hamon et al., 1999)

O produto de quaisquer interações ou associações entre um coletor e uma outra espécie terá um bom desempenho se atender os requisitos descritos por Leja (1982) para que um surfatante seja selecionado como coletor, ou seja, deverá ter um grupo polar capaz de formar uma ligação primária com o sólido e um grupo apolar capaz de produzir a hidrofobicidade da superfície mineral por ligação secundária. (principalmente van der Waals).

Dado o seu caráter hidrofóbico e sua interação com surfatantes, os nanomateriais de carbono mostram potencial de interação com o acetato de eteramina usado na flotação catiônica do minério de ferro, gerando uma cadeia hidrocarbônica modificada com efeito sobre o potencial de coleta e desempenho da flotação. Por isso, este trabalho investigou a interação dos nanomateriais de carbono com a amina usada como coletor na flotação.

4. METODOLOGIA

4.1 Amostra e reagentes

Para realização dos experimentos foram utilizadas amostra de quartzo, eteramina (Flotigam EDA) e NTCs de paredes múltiplas funcionalizados com grupo carboxílico (NTCs-COOH) da Nanocyl e grafeno oxidado (GO) cedido gentilmente por pesquisadores do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear.

4.2 Preparação e caracterização da amostra de quartzo

A amostra de quartzo bitolado foi 100% cominuída em britador de mandíbulas modelo Hinno e peneirada em peneiras quadradas de 500 x 500mm com abertura de 1,0mm, 150 μ m e 75 μ m. As frações granulométricas <1,0mm >150 μ m e <75 μ m foram descartadas. Após secagem em estufa, a fração <150 μ m >75 μ m foi alimentada em separador magnético isodinâmico Frantz para retirada de possíveis impurezas. O produto não magnético do separador Frantz foi novamente quarteado gerando material para caracterização e ensaios de microflotação. A Figura 4.1 ilustra o fluxograma de preparação da amostra.

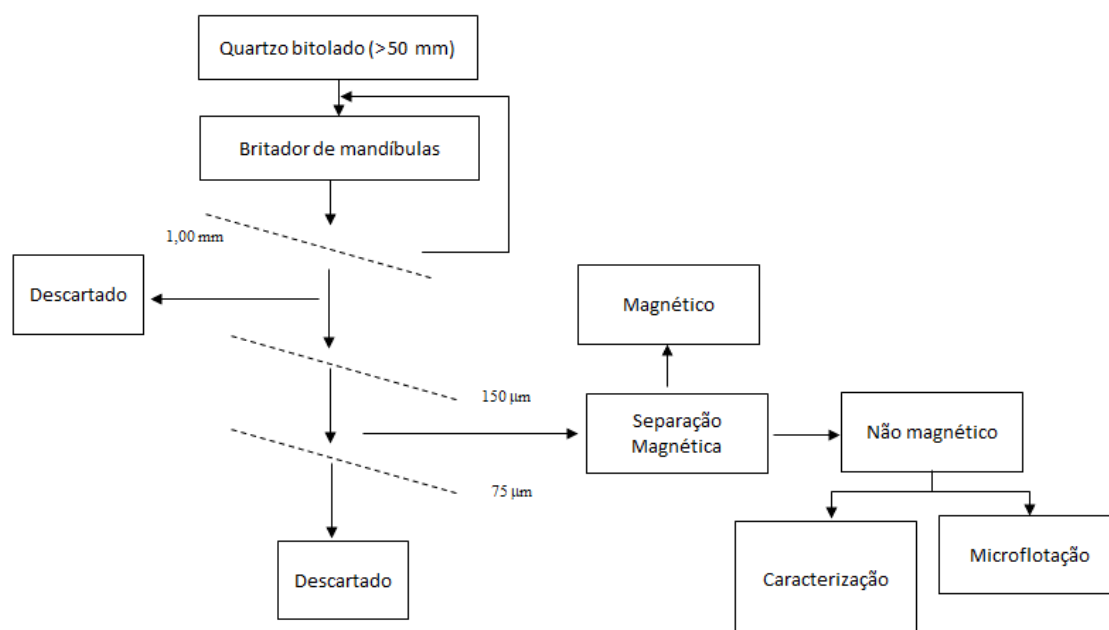


Figura 4.1: Fluxograma de preparação da amostra de quartzo

Para caracterização mineralógica, a amostra de quartzo, obtida no fluxo não magnético do separador isodinâmico Frantz, foi pulverizada abaixo de 0,045mm em gral de ágata. A análise por difração de raios-X foi realizada em um difratômetro da PANalytical (modelo Empyrean) usando tubo de Co. O difratograma foi obtido no intervalo de 5-80° (2 θ) com step size de 0,013°. As fases cristalinas foram identificadas e interpretadas pelo software High Score Plus.

O espectro na região do infravermelho foi obtido no espectrômetro Infravermelho Transformada de Furrier (FTIR) Nicolet 6700, Thermo Scientific. Para a confecção do corpo de prova (pastilha), a amostra passou por um pré-tratamento; o brometo de potássio (KBr) foi seco em uma estufa a vácuo a 120°C por 24h e mantido em dessecador a vácuo até o dia seguinte para resfriamento. Após resfriamento, o KBr e a amostra foram pulverizados em um gral de ágata. Os espectros foram obtidos no modo transmitância com 64 varreduras, 4cm⁻¹ de resolução e apodização Happ-Genzel. A faixa de medição foi de 4000-400cm⁻¹ e a coleta de pelo menos 3 espectros diferentes sendo apresentados aqueles de melhor qualidade. Os espectros foram normalizados em relação à banda de menor transmitância. Ajustou-se a maior transmitância medida para 100% em todos os espectros. A linha de base foi subtraída manualmente utilizando-se um ajuste linear com 15 pontos.

4.3 Caracterização das amostras de eteramina e NTCs-COOH

4.3.1 Análise térmica

As análises das amostras por termogravimetria (TG) foram realizadas em um equipamento da Netzsch, modelo STA 409, usando cadinhos de alumina do tipo panela. A amostra com massa inferior a 25mg foi aquecida de 30°C a 700°C a uma taxa de 5°C/min usando fluxo de ar (50ml/min).

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho tanto da amostra de eteramina quanto da amostra de NTCs foram obtidos no espectrômetro FTIR Nicolet 6700, Thermo Scientific.

Para análise das amostras líquidas, os materiais foram depositados sobre o cristal de germânio do acessório de ATR (refletância total atenuada) e para análises das amostras sólidas foram confeccionadas pastilhas tendo sido o KBr seco em estufa a vácuo a 120°C por 24h e mantido em dessecador a vácuo até o dia seguinte para resfriamento. Após resfriamento o KBr e as amostras foram pulverizadas em um gral de ágata.

Para ambos os tipos de amostras, os espectros foram obtidos no modo ATR com 64 varreduras, 4cm⁻¹ de resolução e apodização Happ-Genzel, faixa de medição de 4000-400cm⁻¹ e coleta de pelo menos 3 espectros diferentes. Os espectros foram normalizados em relação à banda de menor transmitância. Ajustou-se a maior transmitância medida para 100% em todos os espectros. A linha de base foi subtraída manualmente utilizando-se um ajuste linear com 15 pontos.

4.4 Preparação de reagentes

4.4.1 Amina 0,1% (p/v)

A solução de eteramina 0,1% p/v foi preparada pesando-se 0,2g de Flotigan EDA em um béquer de 250mL. Adicionou-se água para obtenção de 200mL de solução. Em seguida, esta solução foi agitada por 5 minutos usando-se agitador magnético.

4.4.2 Amina 0,1% (p/v) com adição de nanomateriais de carbono

As soluções de eteramina 0,1% p/v com adição de nanomateriais de carbono foram preparadas pesando-se 0,1g de Flotigan EDA em balão de 100mL. A massa de nanomateriais de carbono, pesada em balança de precisão, foi adicionada diretamente à

eteramina e dispersada em ultrassom de banho Struers Metason 120T por 1 hora. Esta solução ficou em repouso por no mínimo 4 horas e foi dispersada novamente no banho de ultrassom por mais 1 hora. A solução eteramina+nanomaterial foi avolumada para 100mL. Imediatamente após isto foi realizado ajuste de pH e uso desta solução.

4.5 Microflotação

Nos ensaios de microflotação os reagentes utilizados foram eteramina comercial (Flotigan EDA), solução de NaOH 0,1 Molar, nanomateriais de carbono e nitrogênio analítico fornecido pela White Martins.

Os ensaios para avaliação da flotabilidade da amostra de quartzo foram realizados em tubo de Hallimond modificado como ilustrado na Figura 4.2.

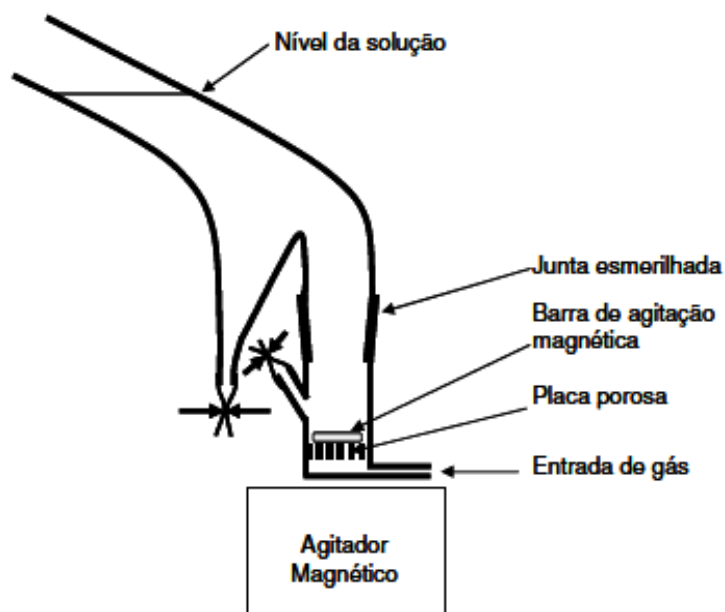


Figura 4.2: Representação esquemática do tubo de Hallimond modificado

Os ensaios usando o tubo de Hallimond foram feitos com $1,0\text{g}\pm 0,005\text{g}$ de amostra, pesada em balança analítica Shimadzu AUY 220, vazão de gás de $44\text{mL}/\text{min}$, tempo de flotação de 1 minuto e pH de 10,5.

Inicialmente foram realizados ensaios exploratórios para determinação da vazão de gás, agitação da polpa (quartzo+água destilada) e cálculo do arraste sem o uso de coletor.

Para execução dos ensaios, inicialmente os valores de pH tanto da água deionizada quanto da solução de coletor foram ajustados com solução de NaOH e medidos usando-se pHmetro de bancada Digimed D20.

Em seguida, a massa da amostra, o volume da solução de coletor necessário e parte do volume da água necessária foram transferidos para parte inferior do tubo Hallimond montado sobre o agitador magnético. O agitador magnético foi acionado e a polpa condicionada por 1 minuto. Ao final do primeiro minuto, a parte superior do tubo foi montada e adicionado o volume restante de água deionizada. Completado o segundo minuto, a vazão de nitrogênio foi aberta e realizada a flotação do quartzo por 1 minuto. Concluída a flotação, o agitador magnético foi desligado, a vazão de nitrogênio foi fechada e os produtos coletados.

Tanto o flotado quanto o afundado foram filtrados utilizando papel filtro qualitativo (poros 14 μ m), secados em estufa a 60°C por no mínimo 12 horas e pesados após resfriamento.

Após cada ensaio as partes inferior e superior do tubo e a barra magnética foram lavadas com água destilada e, posteriormente, com água deionizada.

A flotabilidade foi calculada usando-se a equação 7:

$$\text{Flotabilidade (\%)} = \frac{\text{massa do flotado}}{(\text{massa do flotado} + \text{massa do afundado})} * 100 - \text{arraste} \quad (7)$$

5. RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A amostra usada nos ensaios de microflotação, analisada por difração de raios-X, é composta majoritariamente por quartzo (Figura 5.1).

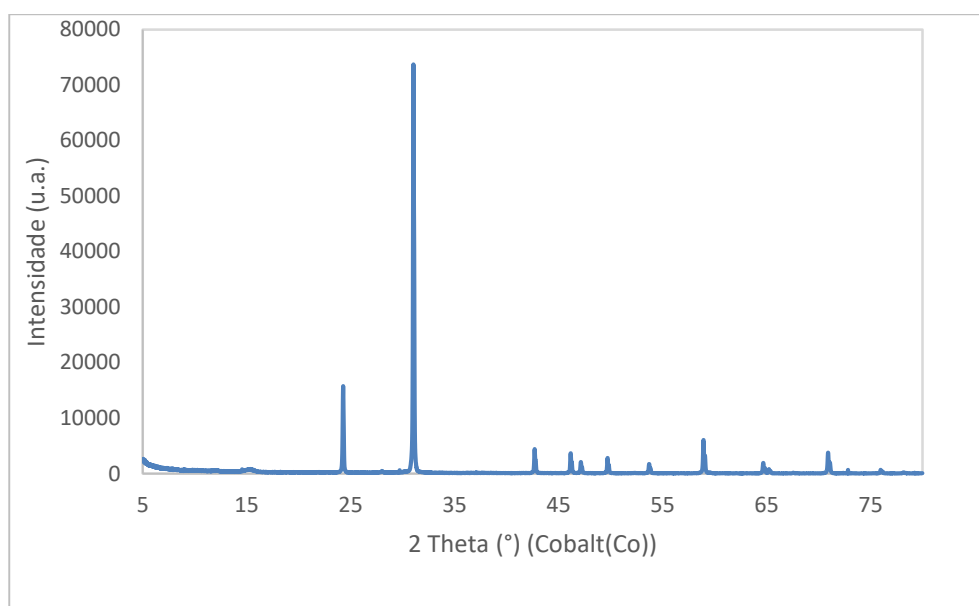


Figura 5.1: Difratograma de raios-X da amostra usada na microflotação

As amostras de eteramina e NTCs-COOH foram caracterizadas por espectrometria de infravermelho e análises térmicas. As Figuras 5.2 e 5.3 mostram, respectivamente, os espectros das amostras de amina e NTCs-COOH.

O espectro de FTIR da eteramina mostra picos compatíveis com aqueles observados por Lima et al. (2005) com exceção ao pico referente ao número de onda 3356 cm^{-1} . Araújo et al. (2007), associaram os picos da eteramina aos estiramentos N-H (do íon eteramônio formado, 3361 cm^{-1}), C-H ($2956\text{--}2857\text{ cm}^{-1}$), C—O—C (do éter, 1113 cm^{-1}), C=O (carbonila ácido acético, 1574 cm^{-1}), deformação angular de N—H (1464 cm^{-1}) e C—H (1403 e 1379 cm^{-1}).

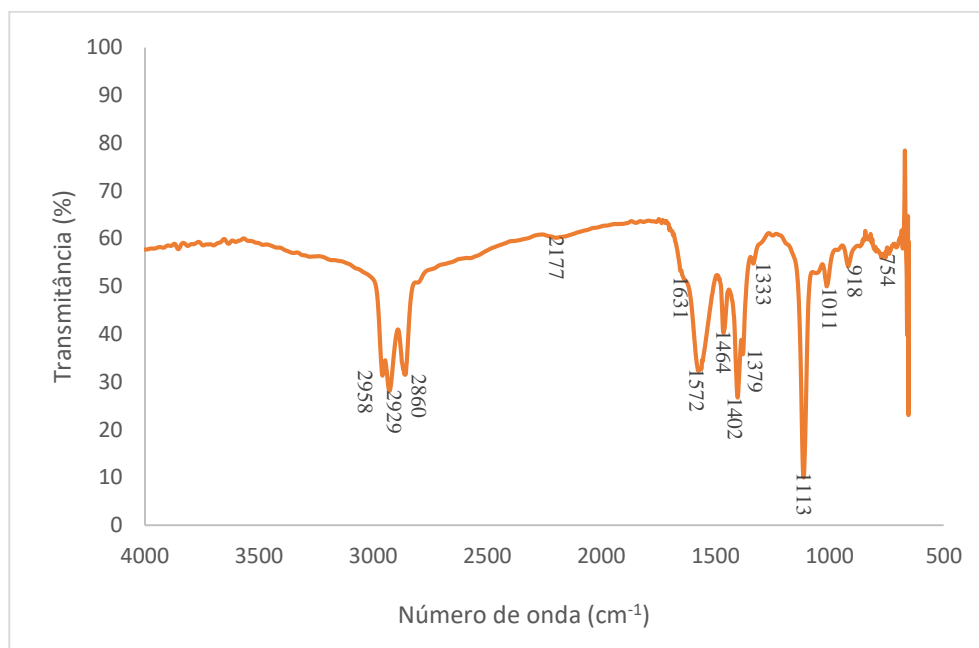


Figura 5.2: Espectro FTIR da eteramina (Flotigan EDA)

No espectro de FTIR dos NTCs-COOH são observados picos com número de onda com respaldos na literatura. Os picos entre 1550cm^{-1} e 1600cm^{-1} podem ser considerados assinaturas da ligação C=C inerentes da estrutura dos NTCs.

Zhao et al, (2004) e Shen et al. (2007) identificaram picos de 1200cm^{-1} e 1223cm^{-1} , respectivamente, como característicos da ligação C—O e, picos de 1714 e 1705cm^{-1} associados a ligação C=O. Shing et al. (2010) também associaram à ligação C=O ao pico de 1724cm^{-1} . Estes autores descrevem estes picos como indicativos da presença do grupo carboxílico. Azizian et al. (2010) também, referiram-se ao pico com número de onda de 1045cm^{-1} como indicativo do grupo carboxílico.

Já picos com número de onda de $2800\text{-}2900\text{cm}^{-1}$ e 3700cm^{-1} foram associados por Azizian et al. (2010) e Shing et al. (2010) aos defeitos e oxidação dos NTCs-COOH, respectivamente.

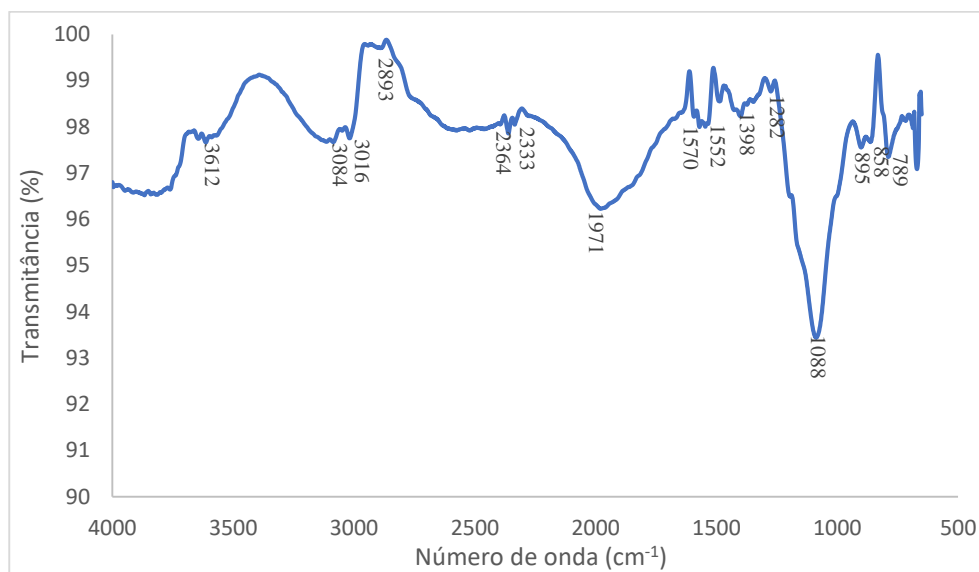


Figura 5.3: Espectro FTIR do NTCs-COOH

As curvas TG e suas respectivas derivadas (DTG) das amostras de eteramina e dos NTCs-COOH estão apresentadas nas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente. O principal evento de perda de massa do acetato de eteramina ocorre entre 70°C e 230°C, com perda de massa de 92% e pico máximo em 170°C. Este evento de perda de massa está associado à decomposição da eteramina (Araújo et al., 2007). Um segundo evento próximo a 210°C, dentro do intervalo mencionado, está associado a degradação de materiais secundários.

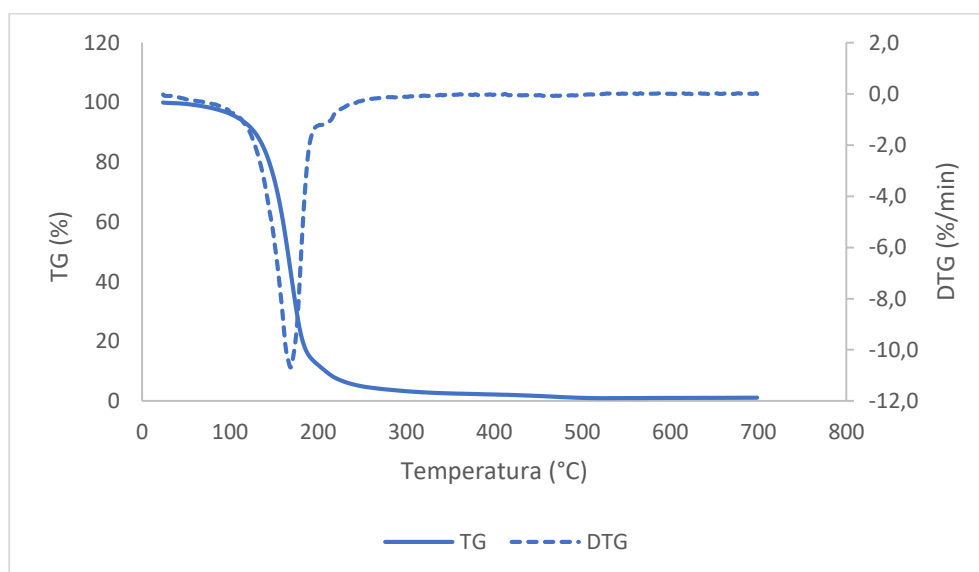


Figura 5.4: Curvas TG/DTG da eteramina

A curva do TG dos NTCs-COOH mostra dois eventos de perda massa: (i) o primeiro evento ocorre entre 330°C e 410°C, com perda de massa de 5,9% e pico máximo a 380°C; (ii) o segundo evento é mais significativo, gerando perda de massa de 79,9% entre 410°C e 590°C, com pico máximo em 562°C. O primeiro evento é atribuído a perda de carbono amorfo e ou a perda da funcionalização (Shing et al., 2010).

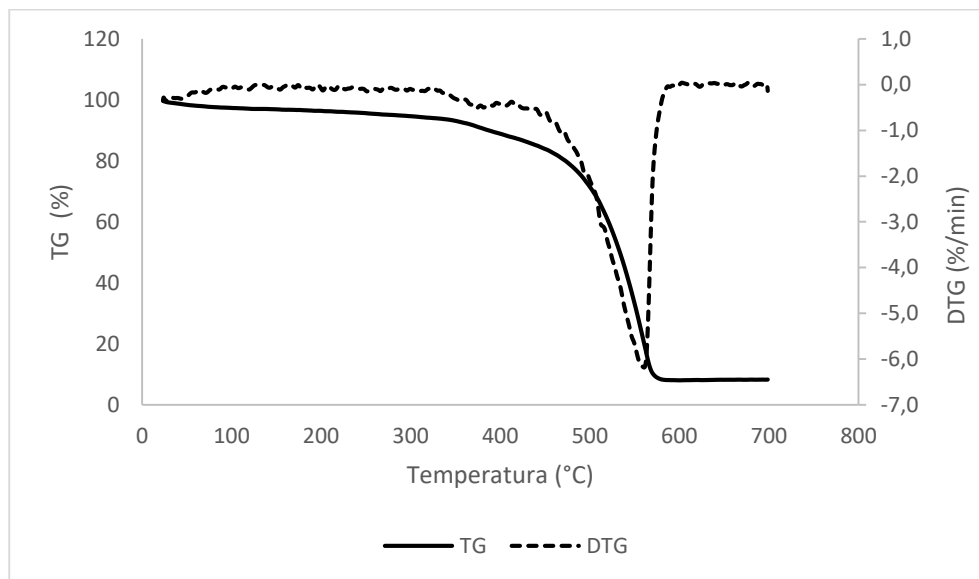


Figura 5.5: Curvas de TG/DTG do NTCs-COOH

5.2 MICROFLOTAÇÃO

A flotabilidade do quartzo foi avaliada em pH 10,5, inicialmente usando-se solução de eteramina 0,1% (p/v) e, posteriormente adicionado-se nanomateriais de carbono à eteramina

5.2.1 Flotabilidade do quartzo com eteramina

A curva de flotabilidade do quartzo usando-se eteramina está apresentada na Figura 5.6. No pH avaliado, para todas as dosagens houve interação entre o coletor e a superfície mineral sendo a máxima flotabilidade do quartzo obtida com a dosagem de 6mg/L e o patamar de máxima flotabilidade de aproximadamente 92%.

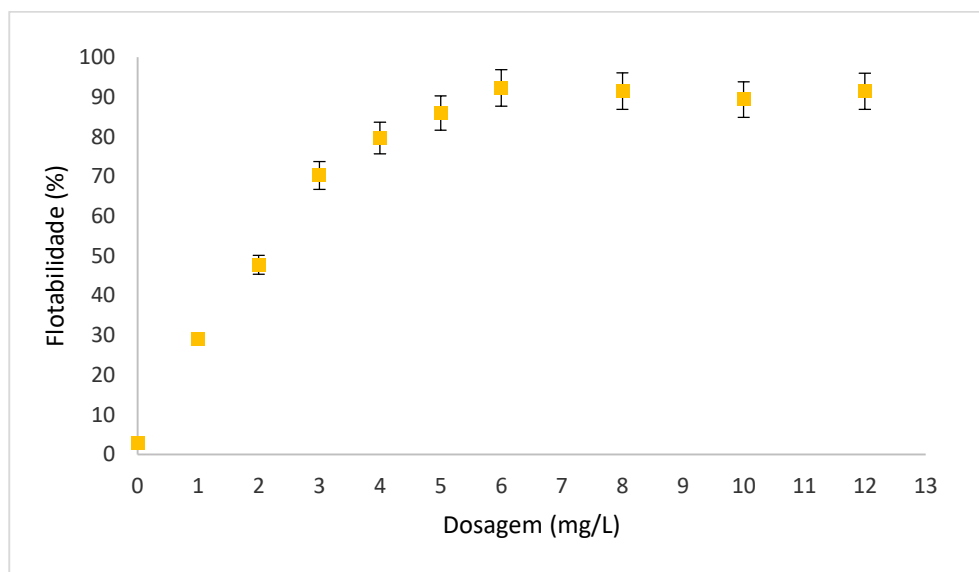


Figura 5.6: Flotabilidade do quartzo em função da dosagem de eteramina em pH igual a 10,5

5.2.2 Flotabilidade do quartzo com eteramina+nanomateriais de carbono

O efeito da adição de nanomateriais de carbono à eteramina sobre a flotabilidade do quartzo foi avaliado usando NTCs de paredes múltiplas funcionalizado com grupo carboxílico (NTCs-COOH) e grafeno oxidado (GO).

Para avaliação do efeito da adição de NTCs-COOH à solução de eteramina foram usadas dosagens do coletor de 5mg/L, 4mg/L, 3mg/L e 2mg/L, ou seja, dosagens inferiores à dosagem em que ocorreu a máxima flotabilidade do quartzo usando-se apenas eteramina e o GO apenas a dosagem de 3 mg/L. Independentemente da dosagem de coletor, os percentuais de NTCs-COOH adicionados foram 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% e 0,5% e, o percentual de GO foi de 0,2% da massa de eteramina na solução.

De forma geral, as curvas de flotabilidade do quartzo usando eteramina+nanomateriais de carbono não exibem uma tendência única como observado na flotabilidade apenas com eteramina. Para todos os percentuais de NTCs-COOH utilizados, os resultados obtidos indicam comportamentos distintos, cujas tendências variaram com a dosagem do coletor e com o percentual de NTCs-COOH adicionado.

As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam as curvas de flotabilidade obtidas com eteramina+NTCs-COOH para as dosagens de 5mg/L e 4mg/L, respectivamente. Comparativamente à flotabilidade obtida com a eteramina, observa-se que com 5mg/L de coletor a adição do NTCs-COOH não alterou a flotabilidade do quartzo. Já com 4mg/L de coletor, dois patamares de flotabilidade podem ser observados. No primeiro, a adição de 0,1% e 0,2% de NTCs-COOH gerou ganho de flotabilidade e, no segundo houve perda significativa da recuperação quando os percentuais de NTCs-COOH adicionados foram superiores a 0,3%.

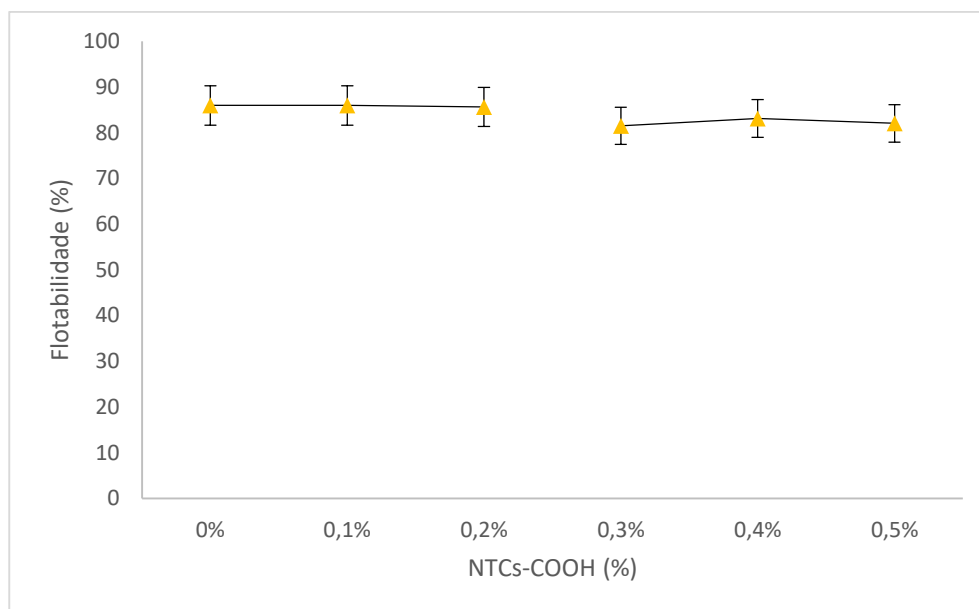


Figura 5.7: Flotabilidade do quartzo em função da adição de NTCs-COOH em pH igual a 10,5 para dosagem de 5mg/L

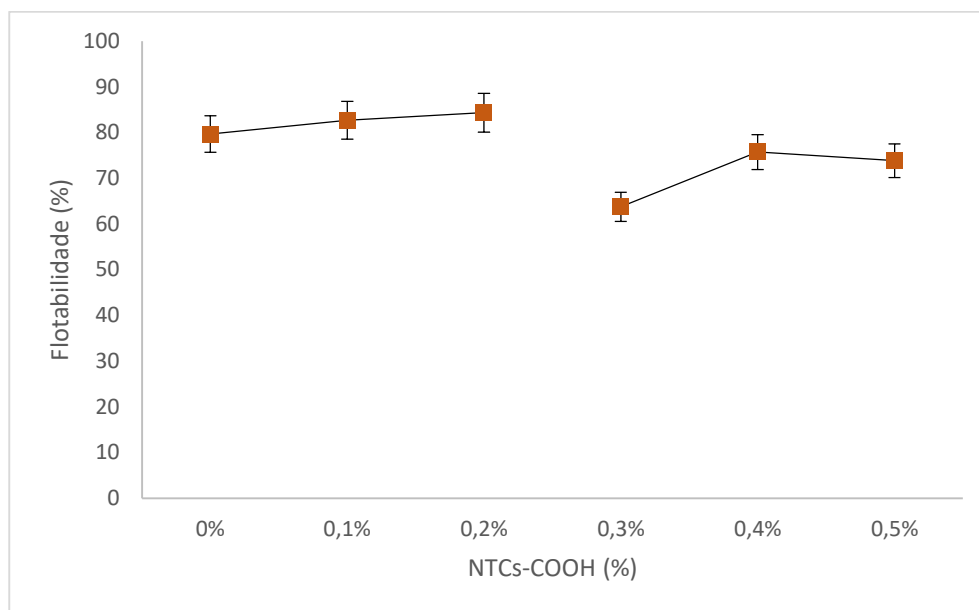


Figura 5.8: Flotabilidade do quartzo em função da adição de NTCs-COOH em pH igual a 10,5 para dosagem de 4mg/L

Os resultados apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8 sugerem a existência de interação entre NTCs-COOH e eteramina com efeito positivo sobre a flotabilidade do quartzo quando dosado em pequenos percentuais e efeito negativo quando adicionado em percentuais maiores.

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram as curvas de flotabilidade do quartzo com as dosagens do coletor de 3mg/L e 2mg/L, respectivamente. Para estas dosagens observou-se comportamento semelhante ao verificado mais nitidamente com 4mg/L de coletor, isto é, dois níveis distintos de flotabilidade em função do percentual de NTCs-COOH adicionado à eteramina. No primeiro, referente aos percentuais de 0,1% e 0,2% de NTCs-COOH, verificou-se aumento considerável de flotabilidade do quartzo em relação a eteramina pura. No nível referente aos percentuais de NTCs-COOH entre 0,3% a 0,5%, a queda de flotabilidade foi substancial indicando comprometimento da capacidade de coleta ou espumação. Assim, 0,2% de NTCs-COOH indica o ponto de máxima interação ou ponto de reversão da interação benéfica entre eteramina e NTCs-COOH.

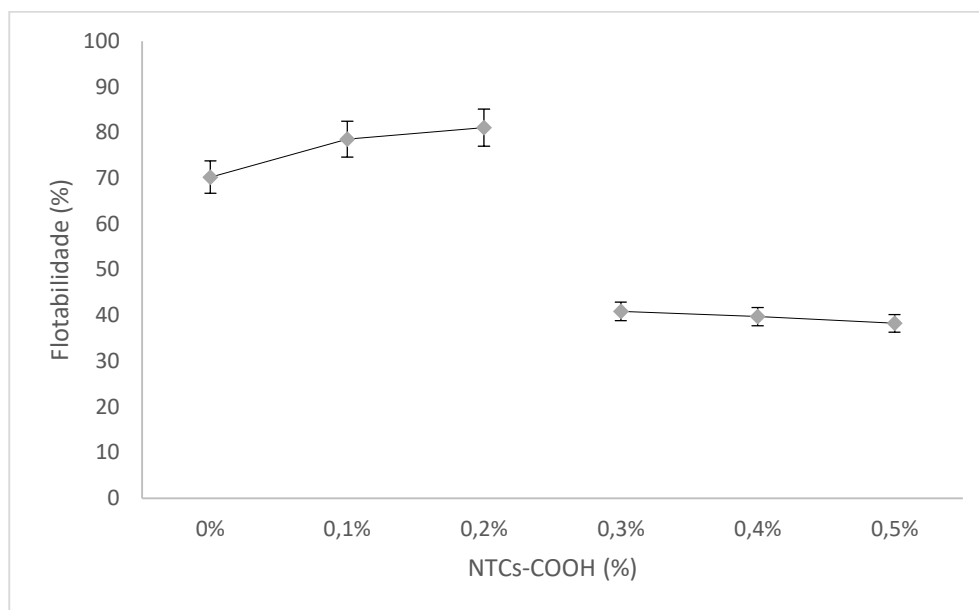


Figura 5.9: Flotabilidade do quartzo em função da adição de NTCs-COOH em pH igual a 10,5 para dosagem de 3mg/L

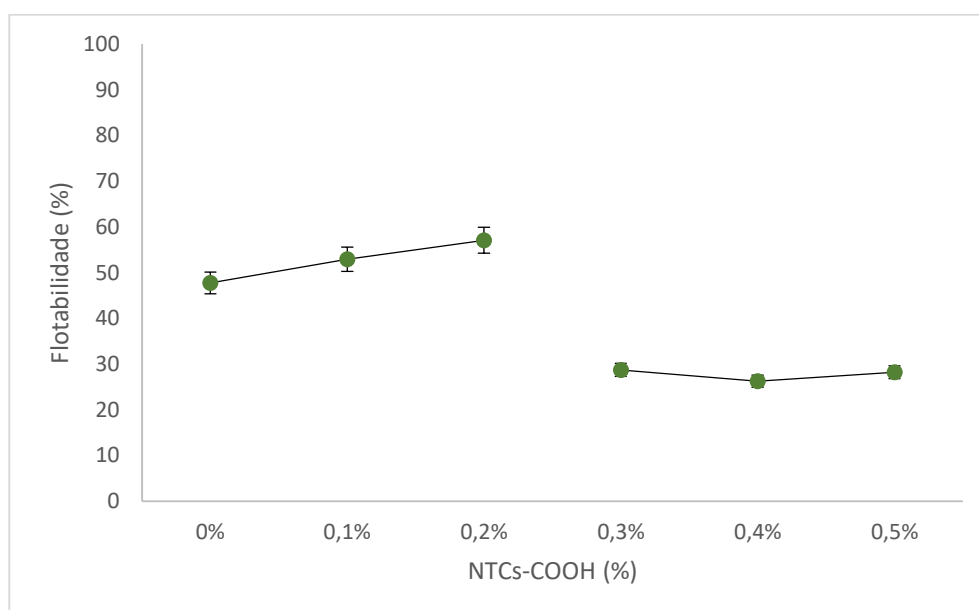


Figura 5.10: Flotabilidade do quartzo em função da adição de NTCs-COOH em pH igual a 10,5 para dosagem de 2mg/L

Os resultados apresentados nas Figuras 5.7 a 5.10 indicam que a adição de NTCs-COOH diretamente na eteramina não alterou seu desempenho garantido a máxima

flotabilidade do quartzo com menores dosagens de coletor. Todavia, os ganhos de recuperação e perdas de flotabilidade obtidos com as dosagens de 2mg/L e 3mg/L corroboram a hipótese de interações entre as espécies e que estas influenciaram a flotabilidade do quartzo.

Os resultados sugerem que a adição dos NTCs-COOH influenciou a flotabilidade do quartzo de forma distinta em cada condição testada, sendo consequência de aspectos como comportamento dos nanomateriais em solução com surfatante, estabilidade da solução e ou interações entre nanomateriais e eteramina.

Nesse sentido, a avaliação da flotabilidade usando outro nanomaterial de carbono, com grupo funcional diferente, foi feita. GO também adicionado diretamente na eteramina e somente a condição em que foram obtidos melhores resultados de flotabilidade com NTCs-COOH foi testado, isto é, a avaliação foi realizada usando solução eteramina com 0,2% GO e dosagem 3 mg/L de coletor.

A curva de flotabilidade resultante desta avaliação está mostrada na Figura 5.11. A adição de GO à eteramina resultou em redução de flotabilidade quando comparada à eteramina pura, mas mostra que a adição de 0,1% e 0,2% deste nanomaterial eleva a flotabilidade e a adição de percentuais entre 0,3% e 0,5% reduz a flotabilidade. Os resultados mostrados na Figura 5.11 não foram promissores em termos de flotabilidade, mas corroboram as hipóteses de interação entre nanomateriais de carbono adicionados diretamente à eteramina e da existência de um percentual definido para um ponto de máxima flotabilidade.

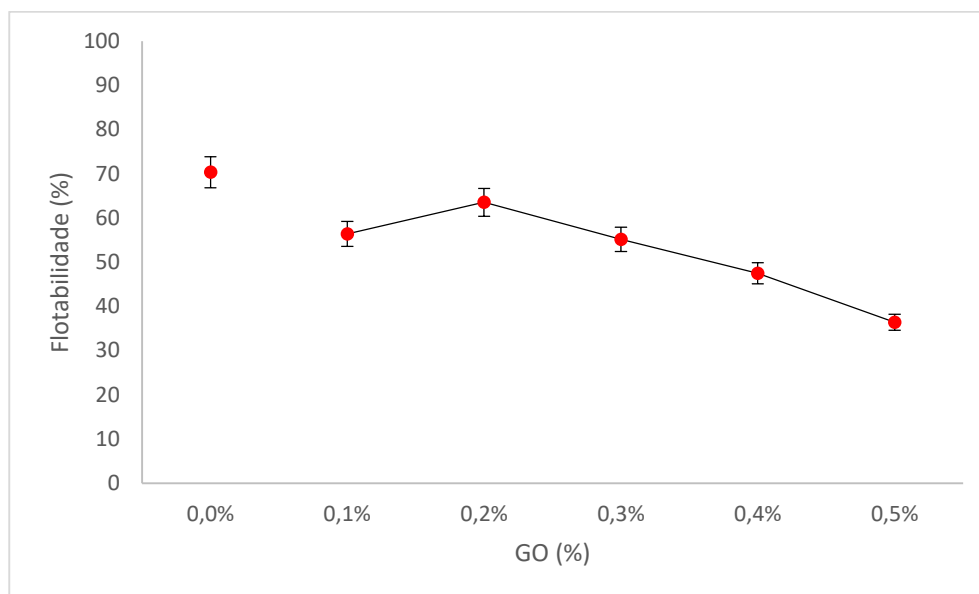


Figura 5.11: Flotabilidade do quartzo em função da adição de GO em pH igual a 10,5 para dosagem de 3mg/L

As curvas de flotabilidade do quartzo, usando eteramina com NTCs-COOH ou eteramina com GO como coletor, indicam tendências semelhantes embora os resultados obtidos tenham sido influenciados pelas características destes materiais. Cabe ressaltar que estes materiais apresentam diferenças em características como forma, área superficial e grupos funcionais. Daí a diferença entre os resultados obtidos, que embora indiquem tendências semelhantes são distintos quando comparados, principalmente à amina. Todavia, no presente trabalho estas diferenças não serão investigadas.

As avaliações de flotabilidade do quartzo quando da adição de nanomateriais sugerem a possibilidade de interações entre a eteramina e os nanomateriais de carbono, mas as razões segundo as quais as interações entre eteramina e NTCs-COOH, ou entre eteramina e GO, ocorreram e influenciaram a flotabilidade não estão claras.

Partindo do princípio que uma espécie coletora dever ser capaz de formar ligações primárias entre sua porção polar e a superfície mineral e ser capaz de induzir a hidrofobicidade destas superfícies por ligações secundárias por meio de seu grupo apolar (Leja, 1982), os resultados obtidos nos ensaios de microflotação indicam que as interações entre a eteramina e os nanomateriais de carbono influenciaram a capacidade

de formar as ligações primárias e ou, em algum grau, a hidrofobicidade da superfície do quartzo ou os requerimentos necessários para flotação na faixa de pH avaliada.

De estudos sobre flotação e interações entre reagentes usados na flotação pode-se supor que a flotabilidade do quartzo observada com a adição de nanomateriais de carbono à amina em percentuais maiores que 0,3% poderia estar associada a fatores ligados às interações e complexos formados por estas interações. Extrapolando as colocações de Leja (1982) sobre interações entre surfatantes, as associações entre eteramina e nanomateriais de carbono podem ter propiciado o aumento do número de cadeias hidrocarbônicas por unidade de área da superfície mineral, sem contribuição concomitante e, em mesmo grau, para ligações de adesão primárias. Em contrapartida, nanomateriais de carbono em excesso na solução podem ter poluído as interfaces sólido/líquido ou líquido/gás levando a deterioração da adesão

Ainda sobre as interações, as associações entre a eteramina e os nanomateriais de carbono podem ter favorecido a adsorção do coletor em multicamadas. Nesta adsorção as multicamadas são formadas pelo coletor nas extremidades e os nanomateriais de carbono no centro como ilustrado na Figura 5.12 sugerida por Rastogi et. al. (2008). As multicamadas surgem após a monocamada estar completa e, devido à orientação das cabeças polares em direção à solução ocorre inversão de polaridade da superfície e, conseqüentemente, redução da flotabilidade. E, ainda durante a floculação dos nanomateriais de carbono parte da eteramina fica indisponível para a coleta.

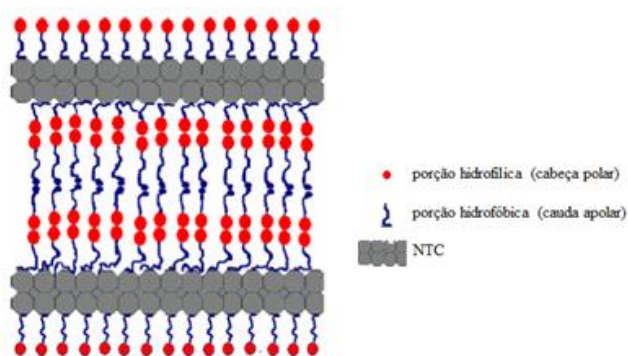


Figura 5.12: Adsorção em multicamadas da amina e NTCs (adaptado de Rastogi et. al. (2008).

Considerando a formação de complexos, a eteramina na forma iônica e ou na forma molecular pode ter se associado excessivamente aos nanomateriais de carbono tornando esta forma indisponível para desempenhar seu papel na flotação nas condições dos ensaios. Pierre (2017) cita a necessidade da coexistência das espécies iônica e molecular como forma de reduzir a repulsão eletrostática entre os grupos polares na superfície do mineral e aumentar tanto a densidade de adsorção quanto as interações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas. E, ainda, pode ter ocorrido formação de complexos moleculares que não adsorvem na superfície mineral e ou cujas funcionalidades não atendem aos atributos necessários a uma espécie coletora. Ressalta-se que na amostra NTCs-COOH, o grupo funcional COOH ligado aos NTCs apresenta boa reatividade no pH dos ensaios.

À luz dos estudos sobre interações entre nanomateriais de carbono e surfatantes é plausível supor que a redução da flotabilidade poderia estar relacionada a floculação dos nanomateriais de carbono gerando a formação de sites em que os nanomateriais de carbono formaram agregados e de sites em que não houve interação dos mesmos com eteramina. A qualidade das interações entre a amina e NTCs também podem ter contribuído para os resultados uma vez que experimentalmente estas se mostraram instáveis sem o uso de uma espécie acopladora.

A Figura 5.13 ilustra a estabilidade das soluções observada ao longo do tempo. No início, a interface líquido/ar está limpa, após uma hora observam-se NTCs-COOH deixando a solução e acumulando-se na interface líquido/ar. A concentração destes agregados aumenta com o decorrer do tempo.

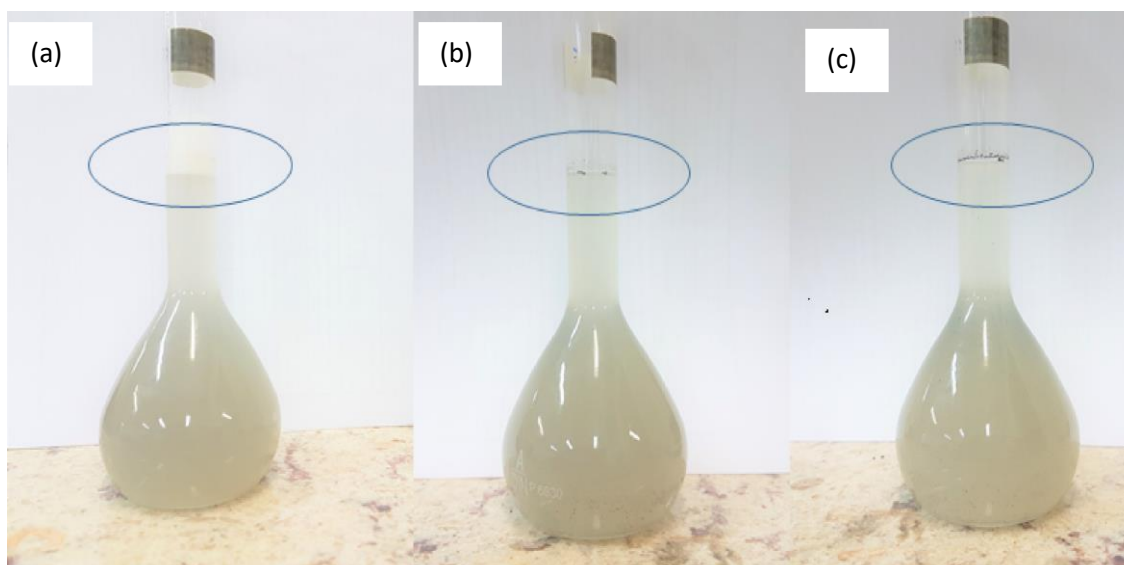


Figura 5.13: Soluções de coletores eteramina+NTCs-COOH: (a) logo após a preparação; (b) uma hora após; e (c) oito horas após a preparação

Os argumentos citados acima corroboram a perda de flotabilidade quando da adição de NTCs em percentuais acima de 0,3%. Todavia o aumento da flotabilidade quando da adição de 0,1% e 0,2% de nanomateriais de carbono requer outras avaliações.

Na busca de evidências de interações entre eteramina e nanomateriais de carbono, análises usando espectroscopia na região do infravermelho e análises térmicas foram realizadas com amostras de eteramina, de NTCs-COOH e ou combinações de ambos.

5.3 INTERAÇÕES ENTRE AMINA E NANOMATERIAIS DE CARBONO

Os espectros de FTIR da eteramina e da eteramina com 0,2% de NTCs-COOH são apresentados na Figura 5.14. Em ambas as amostras, picos nitidamente definidos com os mesmos números de onda são observados. De acordo com observações de Lima et al (2004), estes picos relevantes são aqueles diagnósticos do cátion eteramina cujos números de onda são 1113, 1381, 1464, 2860, 2929 e 2958 cm^{-1} e, aqueles associados ao ânion acetato com números de onda 918, 1333, 1402 e 1574 cm^{-1} . O pico 1631 cm^{-1} , embora influenciável por vibração da água, está associado à flexão indiferenciada do NH_x .

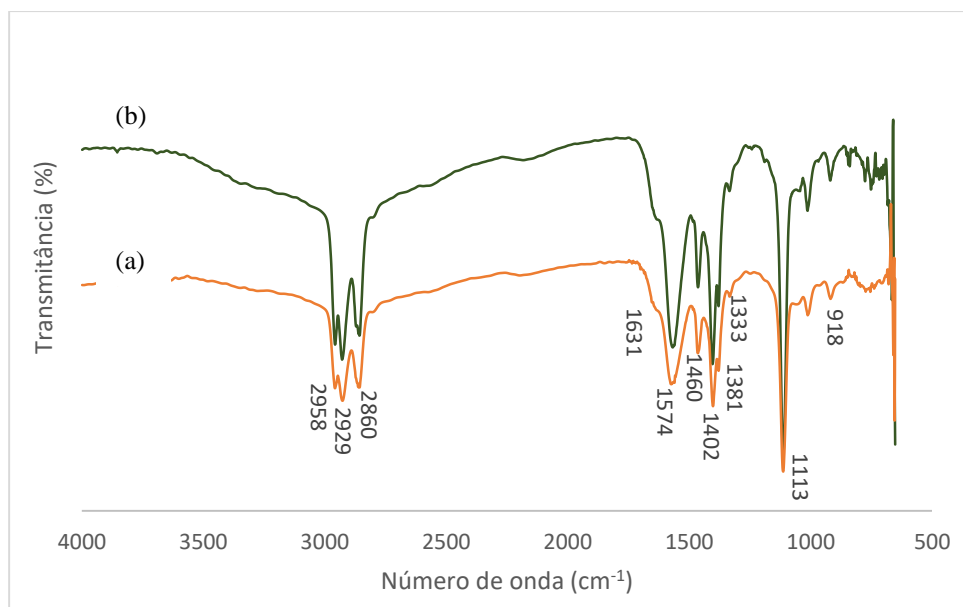


Figura 5.14: Espectros de transmissão infravermelho (a) eteramina pura e (b) eteramina+NTCs-COOH

A ocorrência destes picos, tão nitidamente identificados, nos dois espectros indica que a interação entre a eteramina e o NTCs-COOH não ocorreu preferencialmente com a espécie iônica da eteramina.

Análises por termogravimetria de eteramina, NTCs-COOH, eteramina com 0,2% de NTCs-COOH e eteramina com 0,3% de NTCs-COOH são apresentadas nas Figuras 5.15 e 5.16.

As análises de TG e DTG combinadas indicam tanto a presença de impurezas quanto dados da estabilidade térmica de grupos químicos presentes na amostra. As curvas de perda de massa dos materiais apresentadas na Figura 5.15 mostram que o NTCs-COOH perdeu 85,9% de sua massa entre 330°C e 590°C e a amina perdeu 92% de sua massa entre 70°C e 230°C. Já a mistura eteramina+NTCs-COOH, independentemente da proporção, perdeu aproximadamente 92% de sua massa entre 70°C e 250°C. Comparada à eteramina pura, a mistura eteramina+NTCs-COOH perdeu aproximadamente o mesmo percentual de massa, contudo em uma faixa de temperatura maior.

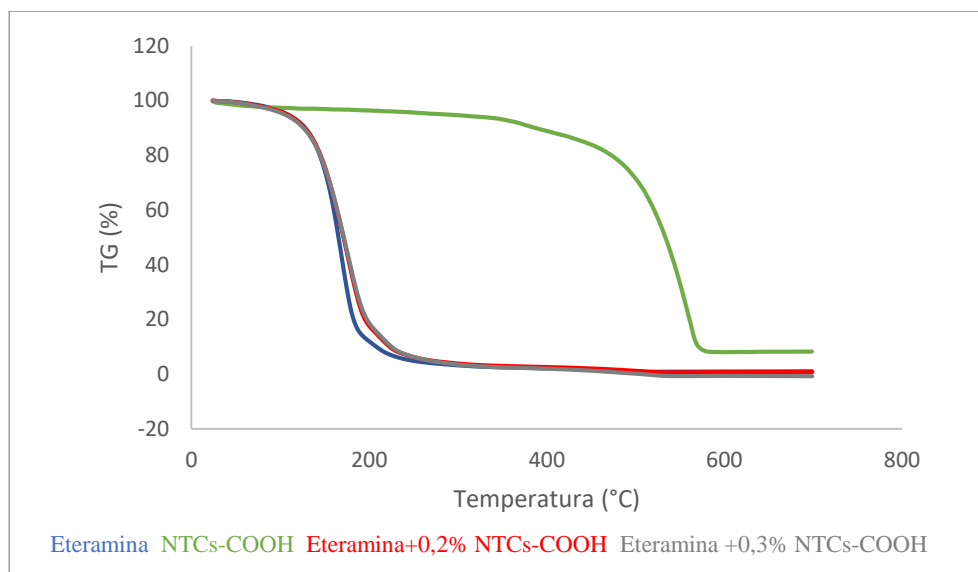


Figura 5.15: Curvas TG em função da temperatura

As curvas DTG das amostras estão apresentadas na Figura 5.16a e, detalhadas por uma região de aumento na Figura 5.16b. Como discutido item 5.1, tanto a eteramina quanto os NTCs-COOH mostram dois eventos. O principal evento da eteramina ocorre, onde a taxa de reação é máxima, próximo a 170°C e refere-se à decomposição da eteramina e o segundo evento, próximo a 210°C, está associado à degradação de materiais secundários. Comparando-se a curva da eteramina com a curva da eteramina+0,2%NTCs-COOH observa-se que a decomposição da eteramina continua ocorrendo próximo a 170°C e o segundo evento ocorreu em temperatura ligeiramente maior isto é 218°C (Figura 5.16a). Observa-se, ainda, um terceiro evento próximo a 520°C que está relacionado à decomposição dos NTCs. Ressalta-se que nesta temperatura o grupo carboxílico ligado ao NTCs-COOH já se degradou. O aumento do percentual de NTCs-COOH de 0,2% para 0,3% elevou a temperatura do terceiro evento para 524°C (Figura 5.16b). As temperaturas de 520°C e 524°C são visivelmente inferiores à da amostra de NTCs-COOH puro, fato este que dá indícios que a interação dos nanotubos com a amina fez com os mesmos se decompussem em temperatura menor.

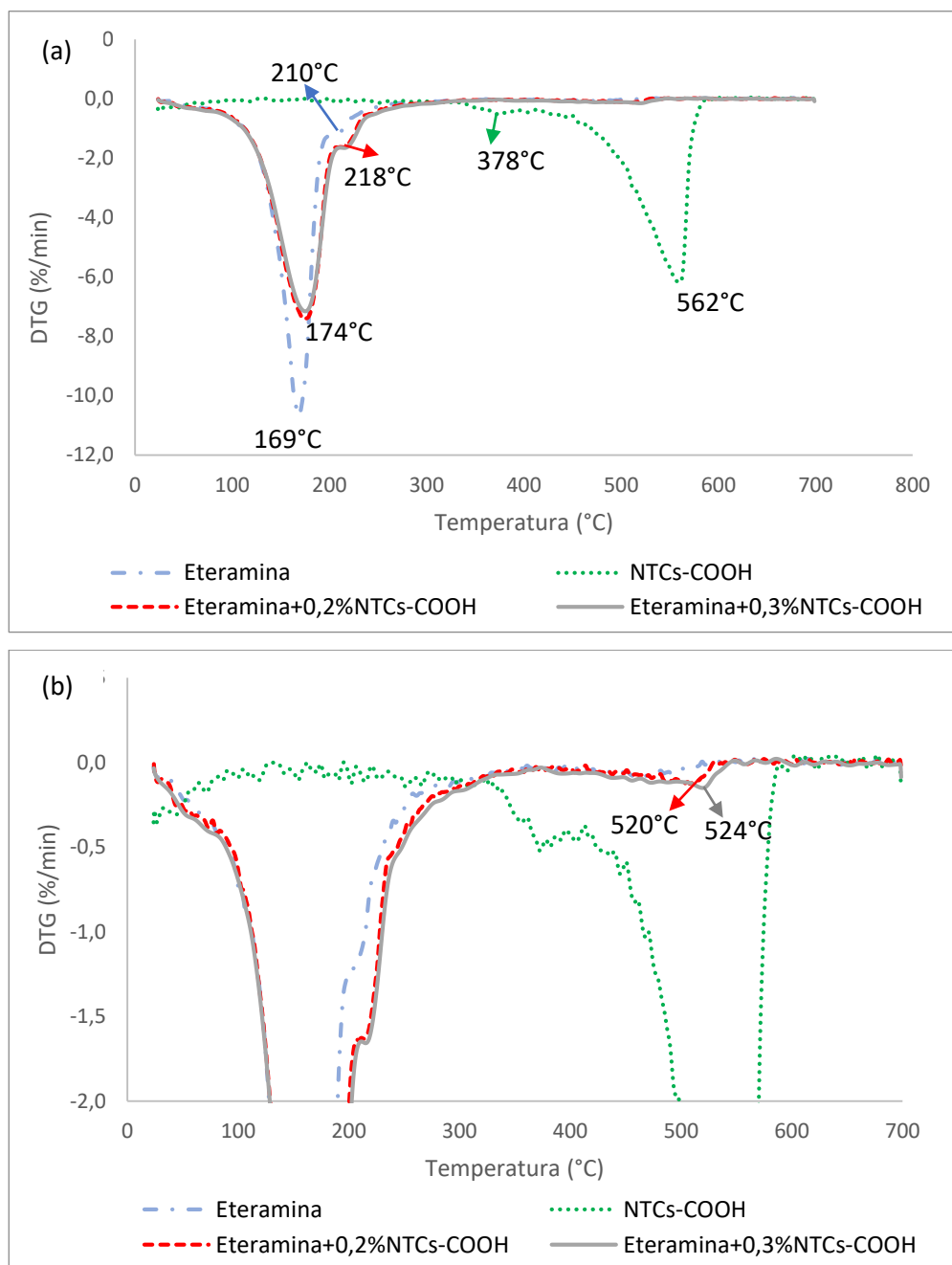
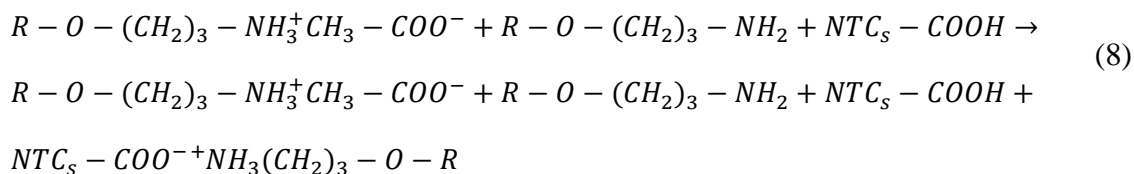


Figura 5.16: (a) Curvas da derivada daTG (DTG) das amostras e; (b) região de aumento para detalhamento das curvas

Com base nos resultados de espectroscopia do infravermelho e análises térmicas, o aumento ou perda de flotabilidade do quartzo são consequências da variação das concentrações de eteramina ionizada e molecular na solução após a adição do NTCs-COOH e estabilidade das soluções usadas.

Hamon et al., (1999) citaram que na interação ente amina molecular e NTCs funcionalizados com grupo carboxílico esperou-se a formação de “*zwitterion*”, designação dada a uma espécie química eletricamente neutra. Considerando que a eteramina usada na flotação catiônica reversa do minério trata-se de um acetato de eteramina contendo as espécies iônica e molecular atuando como espécie coletora (iônica) e espumante (molecular) na faixa de pH avaliada e a capacidade de reatividade dos grupos COOH ligados aos NTCs, a reação proposta por Hamon et al., (1999) poderia ocorrer ainda que parcialmente. E, neste contexto, após a interação entre eteramina e NTCs-COOH na solução coexistiram as espécies iônica ($R-O-(CH_2)_3-NH_3^+ CH_3-COO^-$) e molecular ($R-O-(CH_2)_3-NH_2$) da eteramina, o *zwitterion* ($NTCs-COO^- +NH_3-(CH_2)_3- O-R$) e NTCs-COOH anexados à eteramina ionizada conforme reação mostrada na equação 8:



Assim, no início a adição de baixos percentuais de NTCs não desbalancearia negativamente a proporção entre as espécies iônicas e molecular, ou seja, mesmo com a formação de pequenas concentrações de *zwitterion* haveria eteramina não ionizada suficiente para atuar como espumante e eteramina ionizada disponível para atuar como coletor. Nesta condição a flotabilidade apresentaria ganhos. Ressalta-se ainda, a possibilidade, embora sem evidências, da existência de eteramina ionizada com alguns NTCs acoplados atuando como coletor.

A adição de NTCs em maiores percentuais aumentaria o desbalanceamento entre as espécies e este seria tão nocivo ao ponto de comprometer a capacidade de espumação da eteramina e, conseqüentemente, geraria perdas de flotabilidade.

O comprometimento da estabilidade das soluções com o aumento do percentual de NTCs adicionado também influenciou a perda de flotabilidade.

6. CONCLUSÕES

- O uso de NTCs-COOH em associação com acetato de eteramina, sem uso de uma espécie química acopladora, influenciou a flotabilidade do quartzo de forma distinta.

- O efeito da adição de NTCs-COOH sobre a flotabilidade do quartzo variou como percentual adicionado deste material.

- Adição de NTCs-COOH em percentuais de até 0,2% da massa de eteramina usada na solução de coletor resultou em ganho de flotabilidade quando comparada com a flotabilidade da eteramina. Este ganho foi maior nas dosagens de 2 mg/L e 3mg/L.

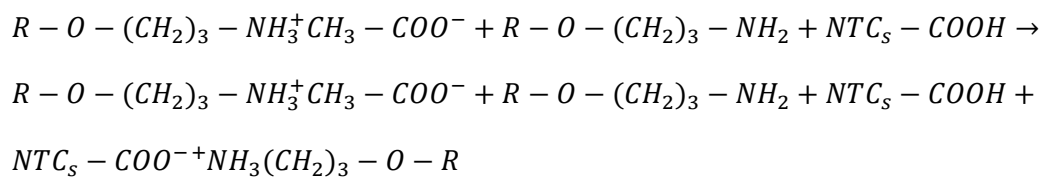
- O uso de NTCs-COOH em percentuais superiores a 0,3% da quantidade de eteramina levou a perda de flotabilidade do quartzo, sendo as maiores reduções observadas, também, com as menores dosagens.

- Em soluções aquosas os NTCs-COOH não associados, devido a sua característica hidrofóbica, repeliram a água indo para a interface líquido/ar.

- Espectros de FTIR de eteramina+NTCs-COOH não evidenciaram a presença de um complexo resultante da interação entre estas espécies. Por outro lado, análises térmicas da eteramina com diferentes percentuais de NTCs-COOH detectaram o deslocamento de temperatura dos eventos térmicos, indicando interação entre a eteramina e os NTCs.

- Baseado nos resultados das análises térmicas e literatura sobre dissolução de NTCs-COOH sugere-se que a nova espécie química seja um “*zwitterion*”.

• O “*zwitterion*” pode ter sido gerado segundo a reação parcial da eteramina molecular com NTCs-COOH segundo a equação:



• A alteração da flotabilidade está associada à variação das concentrações de eteramina ionizada e eteramina molecular presente na solução após a adição do NTCs-COOH e à estabilidade das soluções usadas.

7. RELEVÂNCIA

Os nanomateriais de carbono representam uma classe de materiais com notoriedade em aplicações de diversas vertentes das ciências dos materiais. A interação de nanomateriais de carbono com surfatantes tem aplicações práticas em áreas não diretamente associadas ao processamento mineral. Contudo, os resultados mostrados neste trabalho indicaram a importância da investigação de interações entre nanomateriais e reagentes clássicos usados em processos consagrados como a flotação de minérios de ferro.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar as concentrações de eteramina molecular e eteramina iônica após a adição de nanomateriais de carbono.
- Realizar a avaliação da flotabilidade do quartzo usando espécies que propiciem maior estabilidade dos nanomateriais de carbono na solução de eteramina.
- Realizar ensaios para avaliação do ângulo de contato do quartzo gerando informações sobre a capacidade de coleta da amina com NTCs funcionalizados
- Avaliar a flotação aniônica usando coletor com adição de nanomateriais de carbono.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M.A.M.. Clatratos na flotação catiônica reversa de minérios de ferro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2014. (Dissertação de Mestrado)

ARAUJO, A.C., VIANA, P.R.M., PERES, A.E.C., Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*.18, 219–224, 2005.

ARAUJO, A. C; PERES, A. E. C.; VIANA, P.R.M.; de OLIVEIRA, J.F., Flotação do Minério de ferro. In: Chaves, A.P. A.P. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**, Flotação: o estado da arte no Brasil, 1ª Edição, São Paulo, Signus Editora, 4, 317-330, 2006.

ARAUJO; D.M.; YOSHIDA; M.I.; CARVALH, C.F.; STAPELFELDE, F. - Estudo de diferentes métodos analíticos para quantificação de amins em rejeitos da flotação de minério de ferro. *Anais do XXII ENTMMME/VII MSHMT*, Ouro Preto-MG, novembro 2007.

AZIZIAN J.; TAHERMANSOUTI, H.; BIAZAR, E.; HEIDARI, S.; KHOEI, D.C.. Functionalization of carboxylated multiwall nanotubes with imidazole derivatives and their toxicity investigations. *International Journal of Nanomedicine*2010; 5: 907–914

BRANDÃO, P.R.G.. A seletividade na flotação reversa de minério de ferro: adsorção dos reagentes. *Anais do XXI ENTMMME*, Natal-RN, novembro 2005.

CRUNDWELL, F.K., On the mechanism of the flotation of oxides and silicates. *Minerals Engineering*, 95, 185–196, 2016.

da SILVA, W.M. - Nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas: Preparação, Estudo da Estrutura, Propriedades Físico- Químicas e Mecânicas.

Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFMG, 2014 (Tese de Doutorado)

de SOUZA FILHO, A.G.de S.; FAGAN, S.B. Funcionalização de nanotubos de carbono. Química Nova, Vol. 30, No. 7, 1695-1703, 2007.

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, 127, 62–69, 2014.

FUERSTENAU, M.C. Flotation. A.M. Gaudin Memorial. Volume 1. New York, Port City Press, 1976.

FUERSTENAU, D.W.; PRADIP, T., Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. Advances in Colloid and Interface Science 1, 14–115, 9 – 26, 2005.

HAMON, M. A.; CHEN, J.; HU, H.; CHEM, Y.; ITKIS, M.E; RAO, A.M.; EKLUND, P.C.; HADDON, R.. Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes. Advanced Materials, 11, 10, 1999

LEJA, J. Surface Chemistry of Froth Flotation. Pleum Press, 1982.

LELIS, D. F., Influência de cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} na flotação reversa de minério de ferro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da UFOP. Ouro Preto, 2014. (Dissertação Mestrado)

LOPES, G. M., LIMA, R. M. F. Flotação Direta de Minério de Ferro com Oleato de Sódio. Rem: Revista Escola de Minas. Ouro Preto, MG, 323-329. 2009.

LIMA, R.M.F- Adsorção de amido e amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 1997. (Tese de Doutorado).

LIMA, R.M.F; QUIRINO, L. - Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo. *Revista da Escola de Minas, Ouro Preto*, 56(1): 45-49, jan,-mar., 2003.

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* 18, 267–273, 2005.

LIMA, M. C. F.S. Fluidos com carbono nanoestruturados modificados com aminas e acrilamida. Departamento de Química da UFMG, Belo Horizonte, 2015. (Tese de Doutorado).

NEDER, E. E.; FILHO, L. de S.L - O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros, *holos*, vol. 1, 53-75, mayo 2006.

PERES, A. E. C.; ARAUJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: Chaves, A.P. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**, Flotação: o estado da arte no Brasil, 1ª Edição, São Paulo, Signus Editora, 4, 1-29, 2006.

PEREIRA, S. R. N. O uso de óleos apolares na flotação catiônica reversa de um minério de ferro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2004. (Dissertação de Mestrado)

RABOCKAI, T.; *Físico-química de superfície*. In: Publicação do Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria Geral da OEA, Washington, USA. 1979.

RASTOGI, R. A., KAUSHAL, R., TRIPATHI, S.K., SHARMA, A. L., KAUR, I., BHARADWAJ, L.M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* 328, 421–428, 2008.

SABLOK, K.; BHALLA, V.; Sharma, P.; Kaushal, R.; Shilpa Chaudhary, S.; Suri, C.R.. Amine functionalized graphene oxide/CNT nanocomposite for ultrasensitive

electrochemical detection of trinitrotoluene. *Journal of Hazardous Materials*, 248– 249, 322– 328, 2013.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; JUNIOR, T. V. D.; BARROS, E. L. Determinação da concentração micelar crítica de surfatantes obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. 4ºPDPETRO, Campinas, SP 2.1.72 – 2, 21-24, 2007.

SHAW, D. J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. 1.ed. Tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo, Edgard Blucher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1975. 185p.

SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4.ed.. São Paulo 1992. 306p.

SHEN, J.; HUANG, W.; WU, L.; HU, Y.; YE, M.. Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A*, 464, 151–156, 2007.

SILVA, J. P.; IMBELLONI, A, M.; PERREIRA, C. A., Aplicação de extensor de cadeia e emulsificante na flotação de minério de ferro. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 177-182, abr.-jun. 2013a.

SILVA, I. R.; BARRETO, P. L. M.; BELLETTINI, I. C. - Estudo das dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes. *Química Nova*, São Paulo, 36, 1, p.5-9, 2013b.

SILVA, R. R. R. - *Sistemas de Reagentes Surfatantes na Flotação Catiônica Reversa de Minérios de Ferro*. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2004. (Dissertação Mestrado).

SILVA, R. R. R. Interação entre Surfatantes na Flotação de Minérios de Ferro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2008. (Tese de Doutorado).

SINGH, P.; GADGIL, B.; SRIKANTH, I.; GOKHALE, S.. Effect of functionality on amination of multi-walled carbon nanotubes. Proceedings of International Conference Carbon Nanotechnology: Potential and Challenges, Indian Institute of Technology Kanpur 15-17, December 2010.

SMITH, R.W; AKHTAR, S.. Cationic Flotation of Oxides and Silicates. In: Fuerstenau, M.C. (ed) Flotation A.M. Gaudin memorial Volume, V.1, American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, p. 87-116, 1976

SOMASUNDARAN, P.. The role of ionomolecular surfactant complexes in flotation. International Journal of Mineral Processing, 3, 35-40, 1976.

VELICKOVIC, Z.; VUKOVIC, G. D.; MARINKOVIC, A. D; MOLDOVAND, M. S; PERIC-GRUJIC. A.A.; USKOKOVIC, P. S.; RISTIC, M. D. Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes. Chemical Engineering Journal, 181– 182, 174– 181, 2012.

VIANA, P.R.M.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C., Princípios da flotação de silicato. In: Chaves, A.P. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**, Flotação: o estado da arte no Brasil, 1ª Edição, São Paulo, Signus Editora, v 4, 247-316, 2006.

VIANA, P.R. M.; de ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C.; VALADÃO, G. E. S.. Adsorção de misturas de coletores em silicatos. Ouro Preto, REM: R. Esc. Minas, 59(4): 421-425, out. dez. 2006.

VUKOVIC, G.D.; MARINKOVIC, A.D.; COLIC, M.; RISTIC, M; D.; ALEKSIC, R.; PERIC-GRUJIC, A.A.; USKOKOVIC, P.. Removal of cadmium from aqueous

solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes *Chemical Engineering Journal* 157, 238–248, 2010.

WANG, L.; LIU, R.; HU, Y.; LIU, SUN, W.J., Adsorption behavior of mixed cationic/anionic surfactants and their depression mechanism on the flotation of quartz. *Powder Technology*, 302, 15–20, 2016.

ZANG, Z.; HU, Z.; LI, Z.; HE, Q.; CHANG, X.. Synthesis, characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 958–963, 2009.

ZHAO, C.; JI, L.; LIU, H.; HU, G.; ZHANG, S.; YANG, M.; YANG, Z.. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 4394–4398, 2004.