

O EFEITO DA ASSOCIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM ETERAMINA NA FLOTABILIDADE DO QUARTZO *

Delciane Porfiro¹

Tiago de Mattos Serodre²

Valdirene Gonzaga de Resende³

Antônio Eduardo Clark Peres⁴

Resumo

A avaliação do efeito da adição de nanotubos de carbono (NTCs) diretamente a uma eteramina sobre a flotabilidade do quartzo em pH 10,5 foi realizada por meio de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond. A flotabilidade do quartzo foi avaliada usando solução de eteramina 0,1% (p/v) com diferentes percentuais de NTCs funcionalizados com grupo carboxílico. O aumento do percentual de NTCs funcionalizados elevou a flotabilidade até um máximo e, a partir deste verificou-se redução da recuperação do mineral. A eteramina pura e a eteramina com os NTCs foram caracterizados por espectroscopia FTIR e análise térmica. Os espectros FTIR, tanto da eteramina pura quanto da eteramina com NTCs, mostrou nitidamente picos definidos com os mesmos números de onda e diagnósticos do cátion eteramina e ânion acetato. A termogravimetria indicou que a mistura eteramina+NTCs-COOH perdeu aproximadamente o mesmo percentual de massa, em uma faixa de temperatura maior. Além disso, a interação dos nanotubos com a eteramina fez com os mesmos se decompussem em temperatura menor.

Palavras-chave: Eteramina; nanotubos de carbono funcionalizados; microflotação.

THE EFFECT OF THE ASSOCIATION OF CARBON NANOTUBES WITH ETHERAMINE ON QUARTZ FLOTATION

Abstract

The evaluation of the effect of the addition of carbon nanotubes (NTCs) directly to a etheramine on the flotation recovery of the quartz at pH 10.5 was carried out by means of microflotation tests in Hallimond tube. The quartz flotation was evaluated using 0.1% (w/v) etheramine solution with different percentages of carboxylic functionalized NTCs. The increase in the percentage of functionalized NTCs increased the flotation recovery to a maximum and from this it was observed a reduction of the recovery of the mineral. Pure etheramine and etheramine with the NTCs were characterized by FTIR spectroscopy and thermal analysis. FTIR spectra of both pure etheramine and etheramine with NTCs clearly showed peaks with the same wavelengths and diagnostics of the cation etheramine and acetate anion. Thermogravimetry indicated that the etheramine + NTCs-COOH mixture lost approximately the same weight percentage over a larger temperature range. In addition, the interaction of the nanotubes with the etheramine caused them to decompose at a lower temperature.

Keywords: Etheramine; Functionalized carbon nanotubes; Microflotation

¹ Eng. de Minas, Vale S.A.; Minas Gerais, Brasil

² Eng. Química, Mestre, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear; Minas Gerais, Brasil

³ Química Industrial, Dra, Vale S.A.; Minas Gerais, Brasil

⁴ Eng. Metalúrgica, Professor Emérito, Universidade Federal de Minas Gerais; Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

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 [1]. Independentemente da rota, para que a flotação seja viável é necessário induzir a hidrofobicidade da superfície mineral através da adsorção de reagentes denominados coletores, para formação de uma espuma estável [2].

Na flotação do minério de ferro as aminas são um dos principais reagentes usados como coletores, desejando-se que possuam cadeias hidrocarbônicas maiores. No entanto, quanto maior a cadeias carbônica das aminas menor será sua solubilidade.

Estudos para avaliação de misturas de coletores ou a associação dos mesmos com outras espécies químicas aumentam o conhecimento sobre estas interações destacando aspectos positivos e nocivos das associações sobre o desempenho da flotação.

Somasundaran [3], sugeriu que a formação de complexos ou ionomoleculares estáveis entre a forma molecular de surfatantes não-iônicos e íons correspondentes deste surfatante poderia ser visto com um processo que aumentaria o tamanho da cadeia hidrocarbônica do surfatante melhorando a flotação. De acordo com Leja [4], a ramificação de cadeias hidrocarbônicas e associações moleculares entre o coletor pré adsorvido e outras espécies de surfatantes também influenciam o grau de hidrofobicidade da superfície mineral.

O uso de substâncias como extensores de cadeia como óleos apolares [5] e espumantes [2] mostram resultados positivos sobre indicadores da flotação como recuperação mássica e seletividade. Mais recentemente, Wang et. al. [6] avaliaram o desempenho da flotação usando a mistura de coletor catiônico (dodecilamina-DDA) com coletor aniônico (oleato de sódio - NaOL) e verificaram que, tanto a proporção dos coletores na mistura quanto a concentração usada tiveram efeito sob o ângulo de contato e, também a redução da eficiência de coleta da mistura. Desde que atenda aos requisitos básicos para ser um coletor, interações ou associações entre um coletor e uma outra espécie afetam a flotabilidade e o desempenho da flotação.

Os nanotubos de carbono (NTCs) têm sido avaliados com resultados promissores em várias áreas de materiais. Aplicações de NTCs funcionalizados e associados às aminas mostram resultados positivos na remoção de metais traços em amostras de água [7,8]. Devido ao seu caráter hidrofóbico e sua boa interação com surfatantes, os NTCs mostram potencial de interação com eteramina usada na flotação catiônica do minério de ferro, gerando uma cadeia hidrocarbônica modificada com efeito sobre o potencial de coleta e desempenho da flotação.

Finalmente, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de NTCs funcionalizados com grupo COOH à eteramina usada como coletor em sistemas de flotação catiônica reversa de minério de ferro na flotabilidade do quartzo.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

A amostra mineral usada na microflotação é composta majoritariamente por quartzo na granulometria 75-150 μ m. Os ensaios de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond usando 1 g de amostra em pH 10,5. A amostra foi condicionada por 1 minuto e a flotação conduzida por 1 minuto usando N₂ à vazão de 44 mL/min.

Os reagentes usados foram: (i) coletor: eteramina comercial (parcialmente neutralizada com ácido acético), em solução 0,1% peso/volume; (ii) modulador de pH: hidróxido de sódio, solução 0,1 Molar e; (iii) nanotubos de carbono funcionalizados com grupo carboxílico (NTCs-COOH) provido pela Nanocyl.

Os NTCs-COOH foram adicionados à eteramina em quantidades variando de 0,1% a 0,5% da eteramina. As amostras de eteramina, NTCs-COOH e amina+ NTCs-COOH foram caracterizados por espectroscopia FTIR, com espectros obtidos no modo ATR com 64 varreduras, 4cm⁻¹ de resolução e apodização Happ-Genzel, faixa de medição de 4000-400cm⁻¹. A termogravimetria (TG) foi realizada com amostra aquecidas de 30°C a 700°C a uma taxa de 5°C/min usando fluxo de ar (50ml/min), em um equipamento Netzsch, modelo STA409.

2.2 Resultados e discussão

A resposta da flotação do quartzo com eteramina em pH 10,5 em função da dosagem de coletor (Figura 1) indicou que a máxima flotabilidade do quartzo foi de 92%, obtida na dosagem de 6 mg/L.

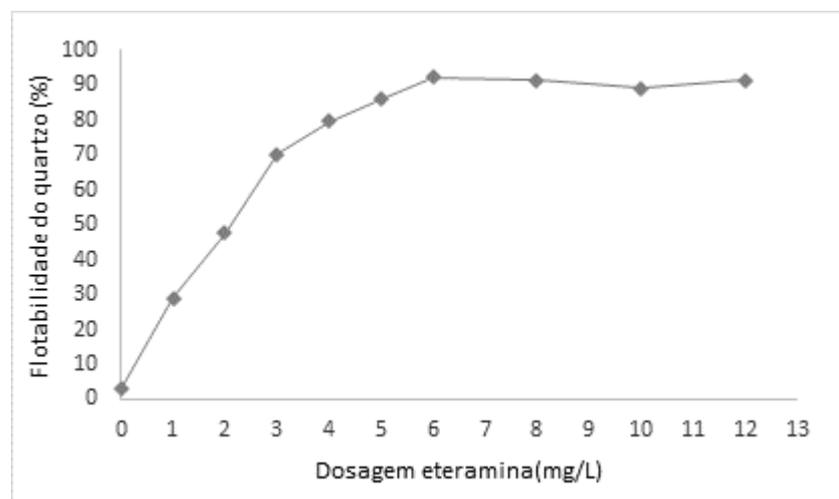


Figura 1. Curva de flotabilidade do quartzo usando eteramina pura.

A flotabilidade do quartzo, também em pH 10,5, usando soluções de NTCs-COOH associados à eteramina (Figura 2) mostrou que a resposta da flotação foi influenciada. Comparativamente a flotabilidade com eteramina pura, a adição de NTCs-COOH elevou a flotabilidade a um máximo seguida de redução da recuperação. A variação da flotabilidade em todas as dosagens, segue tendência sugerindo que 0,2% de NTCs-COOH é o percentual limite para acréscimo da recuperação.

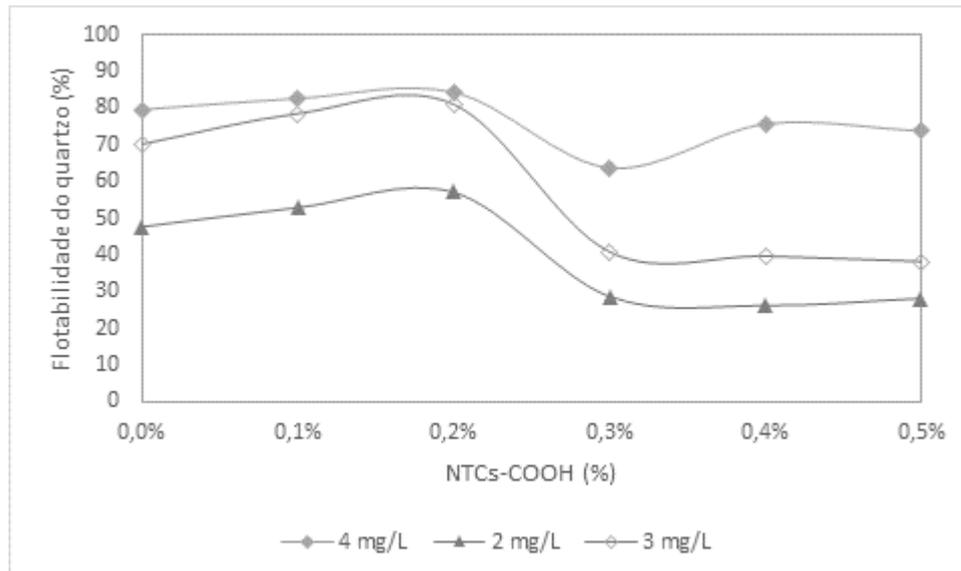


Figura 2. Curva de flotabilidade do quartzo em pH 10,5 usando diferentes dosagens de eteramina associadas com NTCs-COOH.

A partir de 0,3% de NTCs-COOH os resultados indicaram que as associações entre a eteramina e os nanotubos podem ter favorecido a adsorção do coletor em multicamadas. Nesta adsorção as multicamadas foram formadas pelo coletor nas extremidades e os nanotubos no centro como sugerido por Rastogi et. al [9].

Considerando a formação de complexos, a amina na forma iônica e ou na forma molecular pode ter se associado excessivamente aos NTCs-COOH tornando-se uma forma de amina indisponível para desempenhar seu papel na flotação. 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.

Os espectros de FTIR da amina e da amina com 0,2% de NTCs-COOH (Figura 3) mostram picos nitidamente definidos com os mesmos números de onda. De acordo com observações de Lima et. al [10], 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} . A ocorrência destes picos tão nitidamente identificados nos dois espectros indica que a interação entre a amina e os NTCs-COOH não ocorreu preferencialmente com a espécie iônica da amina.

As curvas de TG e DTG combinadas indicam tanto a presença de impurezas quanto dados da estabilidade térmica de grupos químicos presentes nas amostras. Análises por termogravimetria (Figura 4) da eteramina, NTCs-COOH e eteramina com NTCs-COOH em diferentes percentuais mostram que a amostra de NTCs-COOH perdeu 85,9% de sua massa entre 330°C e 590°C e, a eteramina perdeu 92% de sua massa entre 70°C e 230°C. Já a mistura amina+NTCs-COOH, independente da proporção, perdeu aproximadamente 92% de sua massa entre 70°C e 250°C. Comparada a eteramina pura, a mistura eteramina+NTCs-COOH perdeu aproximadamente o mesmo percentual de massa, contudo em uma faixa de temperatura maior.

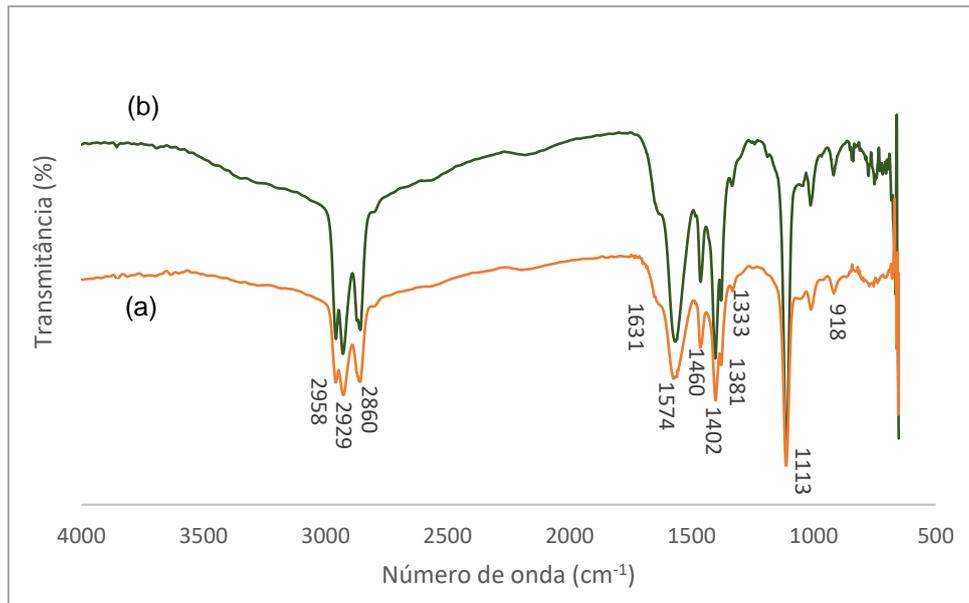


Figura 3. Espectros de transmissão infravermelho (a) eteramina pura e (b) eteramina+NTCs—COOH.

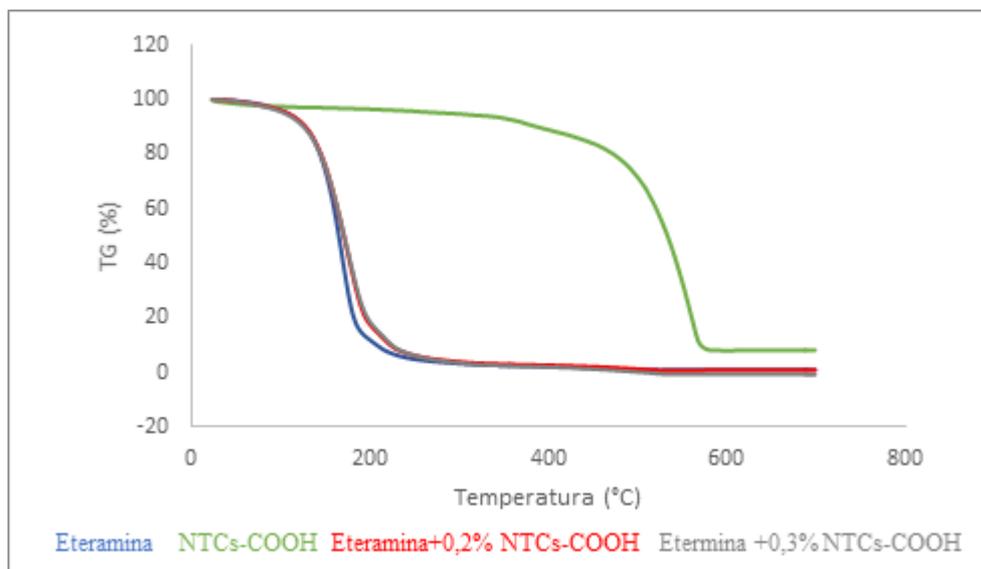


Figura 4. Curvas TG em função da temperatura.

As curvas DTG das amostras (Figura 5a), detalhadas por uma região de aumento na Figura 5b, mostram que tanto a eteramina quanto os NTCs-COOH mostram dois eventos relacionados à perda de massa. 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 5a). 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 aos 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 5b). As temperaturas de 520°C e 524°C são visivelmente inferiores à da amostra de NTCs-COOH puro, este fato dá indícios que

a interação dos nanotubos com a eteramina fez com os mesmos se decompusessem em temperatura menor.

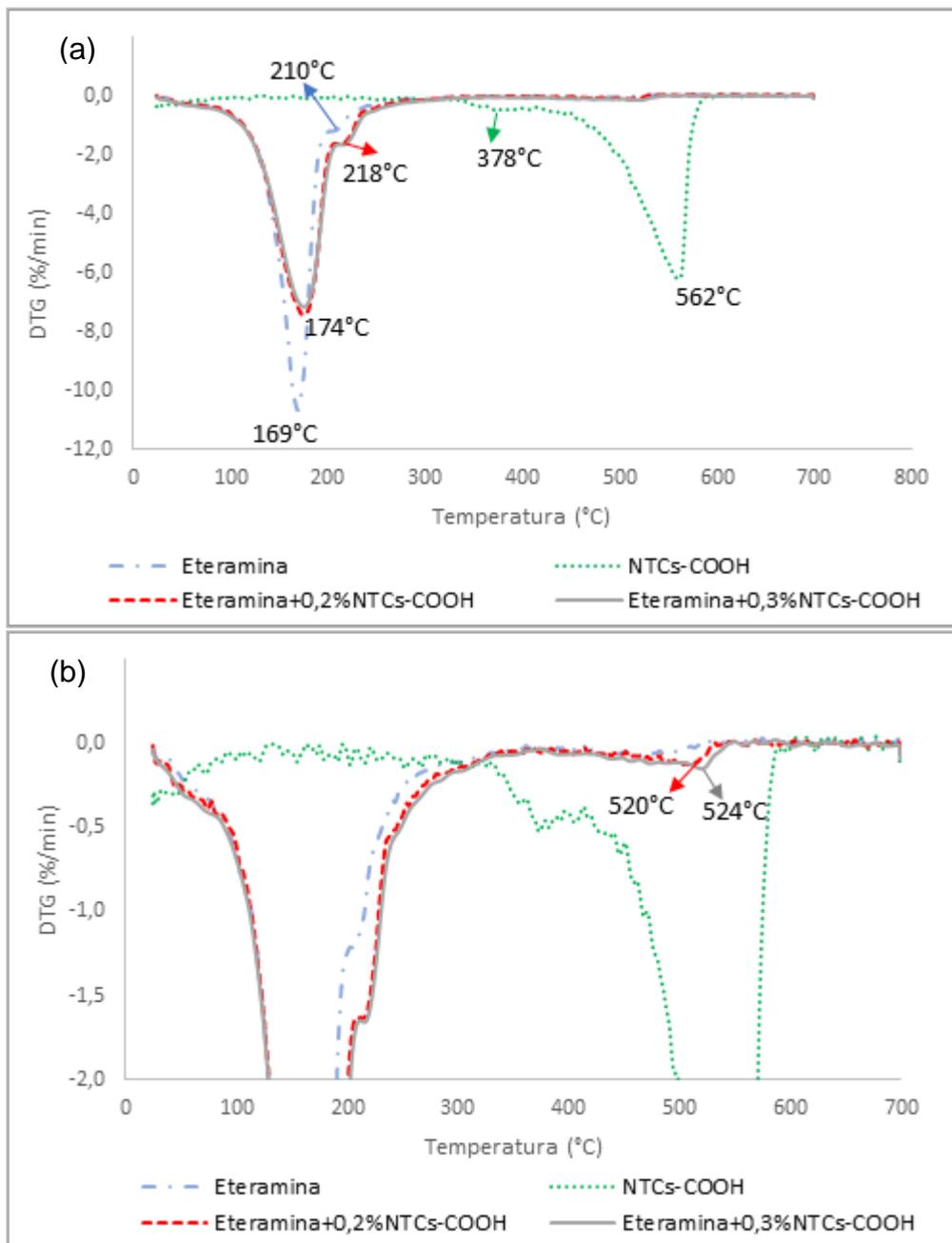
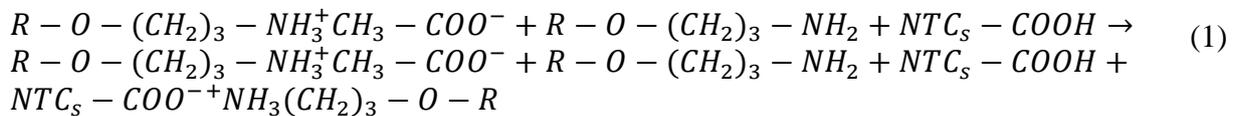


Figura 5. (a) Curvas da derivada da TG (DTG) das amostras e; (b) região de aumento para detalhamento das curvas.

A espectroscopia do infravermelho e análises térmicas indicaram que a variabilidade da flotabilidade do quartzo são consequências da variação das concentrações de eteramina ionizada e molecular na solução após a adição dos NTCs-COOH. A interação entre eteramina molecular e NTCs-COOH pode gerar um “zwitterion”, designação dada a uma espécie química eletricamente neutra [11]. 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 [11] poderia ocorrer ainda que parcialmente. E, neste contexto, após a interação entre a amina e os 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 a eteramina ionizada como apresentado na reação (1):



Assim, inicialmente a adição de baixos percentuais de NTCs-COOH 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. Além da possibilidade da existência de eteramina ionizada com algum nanotubo de carbono acoplado atuando como coletor. O aumento dos percentuais de NTCs-COOH 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.

3 CONCLUSÃO

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

O efeito da adição de NTCs-COOH sobre a flotabilidade do quartzo variou com o 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.

Em percentuais superiores a 0,3% de NTCs-COOH observou-se perda de flotabilidade do quartzo, sendo as maiores reduções observadas, com as menores dosagens de eteramina. 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.

REFERÊNCIAS

- 1 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, 2014, 127, 62–69.
- 2 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).
- 3 SOMASUNDARAN, P.. The role of ionomolecular surfactant complexes in flotation. International Journal of Mineral Processing, 1976, 3, 35-40.
- 4 LEJA, J. Sufarce Chemistry of Froth Flotation. Pleum Press, 1982.

- 5 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.*, 2013, v. 10, 177-182.
- 6 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*, 2016, 302, 15–20.
- 7 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*, 2009, 172, 958–963.
- 8 VUKOVIC, G.D.; MARINKOVIC, A.D.; COLIC, M.; RISTIC, M; D.; ALEKSIC, R.; PERICGRUJIC, A.A.; USKOKOVIC, P.. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157, 238–248.
- 9 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*, 2008, 328, 421–428.
- 10 LIMA, R.M.F; QUIRINO, L. - Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo. *Revista da Escola de Minas*, 2003, 56(1): 45-49.
- 11 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*, 1999, 11, 10