



Universidade de Brasília – UnB
Faculdade UnB Gama – FGA
Engenharia de Energia

Desenvolvimento de Nanoesponja na base de grafeno para adsorção de metais tóxicos em rejeitos de mineração

Autor: Vanessa Alvim Alves
Orientador: Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla

Brasília, DF
2021



Vanessa Alvim Alves

Desenvolvimento de Nanoesponja na base de grafeno para adsorção de metais tóxicos em rejeitos de mineração

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Universidade de Brasília – UnB

Faculdade UnB Gama – FGA

Orientador: Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla

Brasília, DF

2021

Vanessa Alvim Alves

Desenvolvimento de Nanoesponja na base de grafeno para adsorção de metais tóxicos em rejeitos de mineração/ Vanessa Alvim Alves. – Brasília, DF, 2021-
71 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Brasília – UnB
Faculdade UnB Gama – FGA , 2021.

1. Grafeno. 2. Mineração. I. Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla. II. Universidade de Brasília. III. Faculdade UnB Gama. IV. Desenvolvimento de Nanoesponja na base de grafeno para adsorção de metais tóxicos em rejeitos de mineração

CDU 02:141:005.6

Vanessa Alvim Alves

Desenvolvimento de Nanoesponja na base de grafeno para adsorção de metais tóxicos em rejeitos de mineração

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla
Orientador

Dr. Ronni Amorim
Convidado 1

Diego Cardoso Souza
Convidado 2

Brasília, DF
2021

Agradecimentos

Quando penso em minha trajetória educacional, é impossível não vir à cabeça os maiores incentivadores que possuí na vida, meus pais. De antemão eu gostaria de agradecê-los e dedicar este trabalho a eles. Muito obrigada por cada suor derramado, sacrifício realizado, joelho no chão calejado e alegria compartilhada. Vocês sempre serão os meus maiores exemplos como seres humanos.

Agradeço à Deus, que antes de tudo me permitiu ter condições de persistir nesta caminhada e não soltar da minha mão nem nos momentos mais difíceis.

Penso que as pessoas que Deus permitiu estar ao meu lado, tornaram esta jornada árdua tão mais leve nos momentos que mais precisei. Meu namorado Marcos, que está comigo desde o início e sempre me apoiou, suportou os choros, o desespero e festejou comigo cada sorriso e vitória que esta graduação proporcionou. Aos amigos que fiz ao longo desta caminhada e que tanto me ajudaram a suportar a barra da universidade, Natália, Sannya, Ana Paula, Bruno, Matteus e Raifran, o meu verdadeiro obrigada por todo o apoio durante estes longos anos na UnB. Dedico todo meu agradecimento ao meu ponto de paz e equilíbrio que é a dança e ao amigas que ali encontrei para ter suporte durante o caminho, Andressa e Laís.

Não tenho palavras suficientes para agradecer aos meus familiares que sempre estiveram ao meu lado. Agradeço à minha família Alvim, em especial Maristela, Salvador, Beatriz e Guilherme. Vocês são como minha segunda família e eu sempre serei eternamente grata a todo cuidado, atenção, carinho e participação em minha vida. Obrigada por entenderem eu não estar presente sempre, mas mesmo assim por sempre torcerem, vibrarem e comemorarem comigo. Aos meus sobrinhos Isabel, Miguel e Arthur, que trouxeram um amor que eu nunca vou conseguir explicar, o amor por ser tia de crianças tão incríveis. Espero incentivar vocês sempre!

O caminho trilhado na universidade foi de muito crescimento profissional, eu não conseguiria sem a ajuda que obtive durante a jornada acadêmica. Agradeço ao Diego que sempre esteve comigo na pesquisa científica, me acompanhando inclusive aos domingos ao laboratório e noites escrevendo. Agradeço a professora Doutora Pilar que me acolheu, tanto me ensinou e despertou em mim o amor pela área da pesquisa.

Obrigada a cada um que acreditou, orou e acompanhou este processo em finalmente me tornar engenheira. E é com muito orgulho que exalto ser engenheira negra, de escola pública e com pais que tanto lutaram pela minha educação. Meu maior agradecimento sempre vai ser a vocês que me ensinaram que eu não era menor que ninguém e eu poderia chegar aonde eu quisesse. Obrigada mãe e pai! Sempre foi e sempre será por vocês. Este

é só o início.

*“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena
acreditar num sonho que se tem,
ou que seus planos nunca vão dar certo
ou que você nunca vai ser alguém...
Quem acredita sempre alcança!
(Mais uma vez, Renato Russo.)*

Resumo

O processo de mineração está inserido no dia a dia desde o período colonial, trazendo inúmeros avanços para a nossa sociedade. Os impactos ambientais deste processo sempre foram estudados e questionados acerca de sua realização, isto ficou ainda mais evidente após os acidentes ambientais em Mariana e Brumadinho, localizadas em Minas Gerais. O intuito deste trabalho é o desenvolvimento de nanoesponjas revestidas em grafeno funcionalizadas com enxofre para serem aplicadas em rejeitos de mineração que contém metais tóxicos e a separação da água com o rejeito de minério por meio da flotação, por fim realizar uma purificação na água tornando-a consumível novamente. Foram realizados testes utilizando uma água sintética que foi formulada no laboratório, contendo cátions de Níquel e Chumbo. Para a flotação foi utilizada a água sintética com junção de concentração de Ferro, Areia e Carvão. Os resultados observados utilizando a técnica da Espectroscopia UV-VIS mostram uma eficiente adsorção do Níquel no poros da nanoesponja e absorção do excesso de carvão do rejeito, a observar que retirou quantidades significativas deste metal tóxico da água sintética.

Palavras-chaves: mineração. rejeitos. grafeno. enxofre. nanoesponja

Abstract

The mining process has been part of everyday life since the colonial period, bringing countless advances to our society. The environmental impacts of this process have always been studied and questioned about its realization, this was even more evident after the environmental accidents in Mariana and Brumadinho, located in Minas Gerais. The purpose of this work is the development of graphene-coated nanosponges functionalized with sulfur to be applied in mining tailings containing toxic metals and the separation of water with ore tailings by means of flotation, in order to perform a purification in the water becoming the consumable again. Tests were carried out using synthetic water that was formulated in the laboratory, containing nickel and lead cations. For flotation, synthetic water with concentration junction of Iron, Sand and Coal was used. The results observed using the UV-VIS Spectroscopy technique show an efficient adsorption of Nickel in the pores of the nanospong and absorption of excess coal from the tailings, to observe that it removed significant amounts of this toxic metal from the synthetic water.

Key-words: mineration. waste. graphene. sulfur. nanosponge.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Lama de rejeitos invade o rio Paraopeba. Autor: Felipe Mendes - Jornal O Globo	17
Figura 2 – Visão superior da região antes do rompimento da barragem em Brumadinho (MG) Fonte: Google Earth	20
Figura 3 – Visão superior da região atingida pelo rompimento em Brumadinho (MG) Fonte: Google Earth	21
Figura 4 – Espalhamento do Rejeito. Fonte: Secretaria de Estado de Meio-Ambiente e Desenv. Sustentável - 29/01/2019 - SEMAD	22
Figura 5 – Construção de materiais com outras dimensionalidades a partir de uma folha de Grafeno. Fonte: FIM, 1998.	23
Figura 6 – Espuma de flotação de minério de ferro. Fonte: (LOPES, 2009)	28
Figura 7 – Caixa térmica com a mistura dos três reagentes e temperatura sendo controlada.	30
Figura 8 – Reação ao adicionar permanganato de potássio na solução	31
Figura 9 – Óxido de grafite em descanso	31
Figura 10 – Processo de filtração	32
Figura 11 – Centrífuga	33
Figura 12 – Grafeno obtido pelo método de Hammers	34
Figura 13 – Aço e Grafite inseridos na solução.	35
Figura 14 – Aço e Grafite inseridos na solução em processo de decomposição.	35
Figura 15 – Grafite em processo de decomposição com 1h30 minutos de reação.	36
Figura 16 – Aço e Grafite ao fim da reação.	36
Figura 17 – Grafeno e enxofre.	37
Figura 18 – Esponja em contato com óxido de grafeno.	38
Figura 19 – Esponja submersa na solução.	38
Figura 20 – Esponja em processo de aquecimento para secagem.	39
Figura 21 – 1ª incorporação no óxido de grafeno.	39
Figura 22 – 2ª incorporação no óxido de grafeno.	40
Figura 23 – 3ª incorporação no óxido de grafeno.	40
Figura 24 – Chumbo e Níquel utilizados na fabricação da água sintética.	41
Figura 25 – Água sintética turva após a adição do Chumbo.	41
Figura 26 – Água com maior clareza após agitação por 5 minutos.	42
Figura 27 – Saponificação em agitação manual.	43
Figura 28 – Saponificação final.	44
Figura 29 – Ferro e Areia que serão utilizados com a água sintetizada ao fundo.	45
Figura 30 – O processo de flotação ocorrendo no Mixer com o vácuo.	45

Figura 31 – Rejeito precipitado na água.	46
Figura 32 – Água em processo de filtração após flotação.	47
Figura 33 – Água pós filtração e presença da nanoesponja.	47
Figura 34 – Separação do rejeito após a flotação.	48
Figura 35 – Água em processo de filtração pós flotação.	49
Figura 36 – Esquemático da adsorção da nanoesponja com a ação do Enxofre sobre o Níquel.	49
Figura 37 – Corpo de fundo gerado na Amostra A.	51
Figura 38 – Resultado final da Amostra A após o tratamento.	52
Figura 39 – Resultado final da Amostra B após o tratamento.	53
Figura 40 – Resultado final da Amostra C após o tratamento.	54
Figura 41 – Amostras de água pós purificação.	55
Figura 42 – Espectro UV-VIS grafeno pelo método da Eletrolise.	56
Figura 43 – Espectro UV-VIS grafeno com enxofre.	57
Figura 44 – Espectro UV-VIS água pura	57
Figura 45 – Espectro UV-VIS água sintética	58
Figura 46 – Espectro Infravermelho do grafeno obtido pelo método de Hammers	58
Figura 47 – Processo de evaporação do grafeno para redução da água	59
Figura 48 – Espectro Infravermelho do grafeno obtido pelo método da Eletrolise	60
Figura 49 – Espectro Infravermelho comparação dos espectros PU e rGPU	61
Figura 50 – Nanoesponja em agitação constante na água sintética	61
Figura 51 – UV-VIS comparativo das águas	62
Figura 52 – UV-VIS Água com Níquel	62
Figura 53 – UV-VIS Água com Chumbo	63
Figura 54 – UV-VIS comparativo das águas pós flotação e nanoesponja	63
Figura 55 – UV-VIS comparativo das águas pós flotação e nanoesponja	64
Figura 56 – Coloração da água após flotação e antes da purificação	64
Figura 57 – UV-VIS comparativo das Amostras A, Amostra B e Amostra D.	65
Figura 58 – UV-VIS da Amostra C.	65
Figura 59 – Resultado da água purificada e indicada para uso.	66

Lista de tabelas

Tabela 1 – Descrição dos Métodos de Caracterização Estrutural	26
Tabela 2 – Materiais para obtenção do grafeno	30
Tabela 3 – Compostos utilizadas na Flotação	44
Tabela 4 – Amostras para purificação de água com seus principais componentes utilizados no tratamento proposto.	50

Lista de abreviaturas e siglas

%	Porcentagem
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
cm	Centímetro
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GICs	Compostos Intercalados em grafite
h	Hora
Lab. N-TEC	Laboratório de Nanotecnologia da Universidade de Brasília - Campus Gama
IQA	Instituto de Qualidade da Água
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ml	Mililitro
min	Minutos
PU	Poliuretano
kg	Quilogramas
rGPU	Esponja de poliuretano de grafeno reduzido
rGO	Óxido de grafeno
rpm	Rotações por minuto
SEMAD	Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável
TCC	Trabalho de Conclusão do Curso
UnB	Universidade de Brasília
UV-VIS	Espectroscopia Ultravioleta-Visível
V	Volts
W	Watts

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Contexto	15
1.2	Descrição do Problema	16
1.3	Aspectos Gerais	17
1.4	Objetivo	18
1.4.1	Objetivos Específicos	18
2	REFERENCIAL	19
2.1	A mineração	19
2.1.1	História da mineração brasileira	19
2.1.2	Rompimento da barragem em Brumadinho	20
2.2	Grafeno	22
2.2.1	Método de Hammers	24
2.2.2	Eletrólise	24
2.3	Enxofre	25
2.4	Nanoesponjas	25
2.5	Caracterização Estrutural	26
2.5.1	Espectroscopia de Infravermelho	26
2.5.2	Espectroscopia UV-VIS	26
2.6	Flotação	27
2.6.1	Flotação de minério de ferro	27
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1	Síntese do Grafeno	29
3.1.1	Método de Hammers	29
3.1.2	Eletrólise	34
3.1.3	Incorporação de enxofre no grafeno	37
3.1.4	Preparação da nanoesponja com óxido de grafeno	37
3.1.5	Sintetização da água com minérios	40
3.2	Flotação	42
3.2.1	Solução de Saponificação	43
3.2.2	Preparação do minério	44
3.2.3	Experimento da Flotação	45
3.2.3.1	Composto 1 (Ferro + Areia)	45
3.2.4	Composto 2 (Carvão)	48
3.3	Purificação da água	50

3.3.1	Amostra A	50
3.3.2	Amostra B	52
3.3.3	Amostra C	53
3.3.4	Amostra D	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	Análises UV-Visível	56
4.1.1	Grafeno	56
4.2	Análise FTIR	58
4.2.1	Grafeno	58
4.2.1.1	Método de Hammers	58
4.2.1.2	Método da Eletrolise	59
4.2.2	Esponjas	60
4.3	Água sintética com a nanoesponja	61
4.4	Análises de eficiência da flotação e nanoesponja	62
4.4.1	Água com metais	62
4.4.2	Flotação	63
4.5	Purificação	64
5	CONCLUSÃO	67
	REFERÊNCIAS	69

1 Introdução

1.1 Contexto

A mineração é uma atividade que consiste nos processos de pesquisa, exploração, extração e beneficiamento de minérios. A economia do Brasil sempre teve uma relação estreita com a extração mineral. Desde os tempos de colônia, o Brasil transformou a mineração em um dos setores básicos da economia nacional. Em Minas Gerais, esta relação é ainda mais estreita, o Estado é considerado pelo Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM) o mais importante para o setor. Ele representa 53% da produção do país, estando presente em seu território 40 das 100 maiores minas do Brasil (FERREIRA, 2015).

Assim como toda exploração de recurso natural, a atividade de mineração provoca impactos no meio ambiente seja no que diz respeito à exploração de áreas naturais ou mesmo na geração de resíduos (SILVA, 2007). Em relação aos resíduos, a mineração gera grandes volumes de massas de materiais, existindo dois tipos principais de resíduos sólidos: os estéreis e os rejeitos. Os estéreis são os materiais escavados, gerados pelas atividades de extração (ou lavra), no decapeamento da mina, não têm valor econômico e ficam geralmente dispostos em pilhas. Os rejeitos são resíduos resultantes dos processos de beneficiamento a que são submetidas às substâncias minerais e é composto por partículas finas e ultrafinas de minério que juntas geram grande quantidade de resíduo argiloso, que geralmente é armazenado em barragens, sendo este o método mais comumente utilizado no país (RESO, 2015).

Uma mineradora de grande porte pode gerar rejeito em dezenas de milhares de toneladas, a cada dia, demandando por novas estruturas para a contenção deste resíduo, e estas, por sua vez, tem apresentado dimensões cada vez maiores, tanto no que se refere à altura, quanto ao volume de armazenagem (OLIVEIRA, 2019).

O processo de limpeza e recuperação do rio é realizado por drenagem, cuja foi apresentado pela Vale aos órgãos públicos no Plano de Contenção de Rejeitos. Durante o processo, a água é bombeada para as chamadas bolsas geotêxteis, que têm a função de reter o rejeito dragado. A água sairá pelos poros drenada dessas bolsas e, na sequência, passará por tratamento, para separação dos sólidos, e será devolvida tratada. Já os sólidos serão monitorados e integrados ao meio ambiente através de reaterro e revegetação.

Embora amplamente usados em aplicações práticas, esses materiais absorventes possuem limitações, como incompatibilidades ambientais, baixas capacidades de absorção e reciclagem. Em particular, a maioria desses materiais absorve não só os óleos e rejeitos,

mas também a água, o que reduz a seletividade e a eficiência da separação. Portanto, um material absorvente ideal deve ter propriedades como uma alta capacidade de absorção de óleo, alta seletividade, baixa densidade e reciclabilidade.

A poluição da água está entre as questões mais importantes do todo o mundo, especialmente a poluição dos íons de metais pesados tóxicos é um do mais severo desafio ambiental que ameaça a humanidade em todo o mundo. Atualmente, muitas técnicas de tratamento têm sido usadas para o eliminação de íons de metais pesados de águas residuais, como produtos químicos, precipitação, separação por membrana, troca iônica e tratamento eletroquímico, etc (LIU et al., 2019).

Nos últimos anos, o óxido de grafeno (GO), um dos representativos nanomateriais em virtude de sua forte capacidade de adsorção e alta área de superfície, tornou-se um ponto quente para especialistas ambientais em todo o mundo (NOVOSELOV A. K. GEIM, 2004).

Segundo YUE (2013) recentemente, os materiais com propriedades super-oleofílicas atraíram um interesse considerável no campo da separação óleo-água. Os nanotubos de carbono, grafeno, camadas de malha e papel de filtro foram usados para separar o óleo da água. O grafeno possui característica hidrofóbica, o que significa que não retém a água, assim a indicar que toda a água sairá após passar pela nanoesponja.

1.2 Descrição do Problema

A lama que escorreu depois do rompimento da barragem de rejeitos da mineradora Samarco, associada a Vale, em Mariana (MG), no dia 5 de novembro de 2015, uma quinta-feira, foi considerada na época o maior desastre ambiental do Brasil. Calcula-se terem sido derramados cerca de 50 a 60 milhões de metros cúbicos dessa lama que destruiu o distrito de Bento Rodrigues, além de afetar Águas Claras, Ponte do Gama, Paracatu e Pedras e cerca de 40 cidades localizadas na Bacia do Rio Doce em Minas Gerais e no Espírito Santo. (OLIVEIRA, 2019) O acidente resultou em 19 mortes e destruí drasticamente a economia e vida da região, como fauna e flora, tornando as águas do Rio Doce impróprias para o consumo humano em muitas cidades.

Quatro anos depois, no dia 25 de janeiro, uma sexta-feira, a cidade de Brumadinho, separada por cerca de 80 quilômetros de distância de Mariana, também testemunhou e sofreu tragédia similar quando a barragem de rejeitos da mina do Córrego do Feijão, também explorada pela Vale, derramou cerca de 11,7 milhões de metros cúbicos de lama com alto teor de silício e ferro no leito do córrego Ferro e Carvão. Brumadinho além de passar pelo medo em viver o que Mariana havia passado, enfrentava a dificuldade com o Rio Paraopeba resultando em um desastre ambiental maior que o já visto.

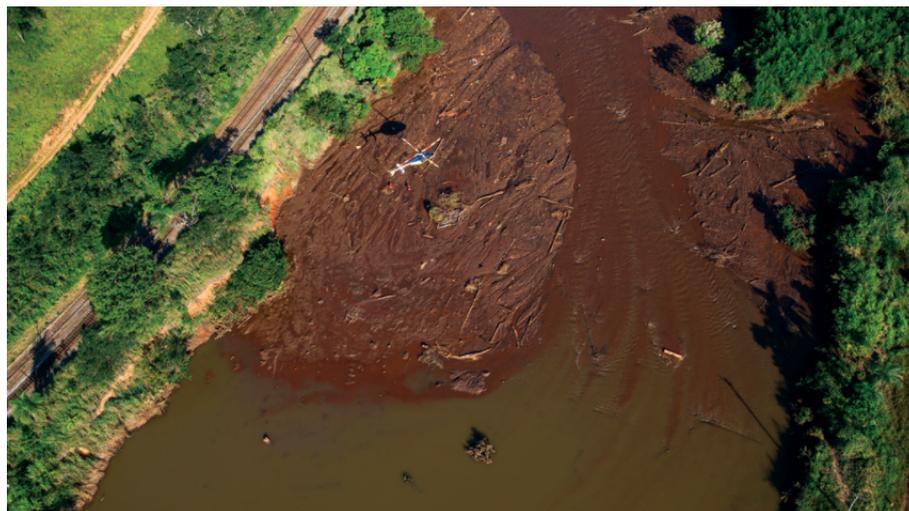


Figura 1 – Lama de rejeitos invade o rio Paraopeba. Autor: Felipe Mendes - Jornal O Globo

A lama de rejeitos provocou contaminação em toda a extensão do rio Paraopeba, tornando assim a água imprópria para o uso. As análises apontaram que o rio tem, atualmente, 1,9 de índice de oxigenação. Segundo o Índice de Qualidade das Águas (IQA), o mínimo para existir qualidade de vida em um ambiente aquático é 5 e o índice aceitável é 8. A turbidez, que é o grau de atenuação que um feixe de luz sofre ao atravessar a água, também está maior do que o normal: 6,5 vezes maior. A média histórica de turbidez no Rio Paraopeba varia entre 56 e 66, o encontrado após um ano do acidente foi de 366. (RIBEIRO, 2020)

Diante dessas considerações, torna-se importante um estudo afim de encontrar medidas para recuperação adequada da água contaminada. Recentemente, os pesquisadores têm estudado sobre grafeno para aplicações ambientais (tais como sorção, filtração e separação). Produtos baseados nestes dois materiais têm sido fabricados em várias formas, onde o alinhamento, o peso, a densidade e a porosidade dos mesmos podem ser adaptadas. Nesse projeto será desenvolvido Nanoesponjas (esponjas oleofílicas) assim como será estudado a sua propriedade hidrofóbica e sua capacidade de absorção de minérios.

1.3 Aspectos Gerais

O presente trabalho é uma monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia. O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Nanotecnologia (LAB. N-TEC) da Universidade de Brasília, campus Gama.

Este trabalho está organizado em mais 4 capítulos, além desta introdução apresentada no capítulo 1. O capítulo 2 consiste na revisão bibliográfica sobre o tema proposto,

abordando o processo de mineração e o acidente em Brumadinho. Além disso, a caracterização do grafeno e técnicas para sua obtenção.

O capítulo 3 descreve a metodologia utilizada nas diversas etapas deste estudo. Neste capítulo são apresentadas as etapas de preparo do grafeno e as técnicas de caracterização realizadas para análise do mesmo, além disso é descrito o método de produção e caracterização das nanoesponjas, inclui também a realização da água sintética. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e as discussões cabíveis. O Capítulo 5 finaliza este trabalho apresentando as conclusões.

1.4 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver nanoesponjas utilizando esponjas comerciais de poliuretano revestidas com grafeno e enxofre para adsorção de metais tóxicos em rejeitos de mineração.

1.4.1 Objetivos Específicos

- Estudar a história da mineração e rejeitos de minérios.
- Realizar síntese do grafeno seguindo o método químico de Hammers e síntese do grafeno por eletrólise.
- Caracterização das nanoestruturas do grafeno pelos métodos FTIR e Espectroscopia UV-VIS.
- Fabricação de nanoesponjas via compactação de folhas de grafeno na esponja de poliuretano.
- Avaliar a capacidade de adsorção dos metais pela nanoesponja.
- Realizar flotação para retirada do rejeito de minério da água
- Clarificar e tornar a água pura após contaminação de minérios
- Retirar níquel e chumbo da água sintetizada no laboratório

2 Referencial Bibliográfico

2.1 A mineração

A mineração é um assunto muito debatido devido a sua importância e usabilidade no país, visto que possui grande participação na economia. Para [BARRETO \(2001\)](#) o início da atividade mineral brasileira se confunde com o próprio processo de colonização do país, pela exploração de riquezas minerais, baseada na escravidão e visando o mercado externo. Segundo o autor desde a colonização o Brasil se apresentava para a coroa portuguesa como um forte potencial de tesouros, a exploração sempre foi estimulada, porém devido às dificuldades da época a exploração era comedida e ficava somente entre os habitantes da colônia.

2.1.1 História da mineração brasileira

[BARRETO \(2001\)](#) afirma que foi somente no século XVII que ocorreu o primeiro significativo incremento mineral no país, provocado pela descoberta do ouro, segundo a autora esse foi o primeiro passo para o Brasil se tornar referência mundial no setor de extração mineral. [FAUSTO \(1996\)](#) retrata a importância da descoberta de metais preciosos no Brasil, de acordo com ele, após a descoberta do ouro migraram para o Brasil mais de 600 mil pessoas, uma média de 8 a 10 mil pessoas por ano.

De acordo com o autor, pode-se observar a descoberta do ouro gerou uma mobilidade dentro da colônia, ocasionando a transferência do centro da vida para o centro-sul, a capital mudou de Salvador para o Rio de Janeiro, assim entravam escravos e suprimentos e servia de passagem pelo ouro das minas. Ocorreu enorme mudança nas classes sociais e a coroa Portuguesa aumentou o controle de impostos acima da colônia. O ciclo do ouro teve seu auge entre 1733 e 1748, após isso começou o declínio, ainda havia metais preciosos a serem explorados, porém não aparentava ser tão atraente economicamente, visto que os altos impostos cobrados pela coroa retiravam grande parte do lucro dos mineradores. ([FAUSTO, 1996](#))

[BARRETO \(2001\)](#) divide o ciclo mineral no Brasil em 02 períodos: o primeiro ciclo mineral, correspondente à descoberta do ouro em grande quantidade, do século XVII até o seu declínio, no século XIX. A descoberta do ouro trouxe grandes mudanças para a colônia, na época o Brasil se tornou o primeiro produtor mundial de ouro, nesse período descobriram-se também diamantes em grande quantidade. Já o segundo ciclo mineral teve início em 1950, com a descoberta do manganês, o petróleo, o minério de ferro e outros minerais. Foi nesse período que o atual parque mineral foi construído ([BARRETO, 2001](#)).

Já no século XXI, nos anos 2000, o Brasil se viu diante do “boom da mineração”, que se caracterizou pela alta demanda por minerais (principalmente ferro), o que elevou o preço do produto e fez com que os estados brasileiros recebessem grandes investimentos no setor da mineração (ARAÚJO F. O.; SANTOS, 2015).

De acordo com ARAÚJO F. O.; SANTOS (2015) um dos estados que mais receberam investimentos na indústria extrativa mineral foi o estado de Minas Gerais, que é referência no quesito mineração, sendo palco das primeiras descobertas de metais preciosos, ainda no período colonial.

2.1.2 Rompimento da barragem em Brumadinho

Brumadinho é um município brasileiro no estado de Minas Gerais, Região Sudeste do país. Está localizado na Região Metropolitana de Belo Horizonte e sua população estimada em 2018 era de 39.520 habitantes. O município de Brumadinho tem sua principal base econômica sustentada pela atividade da mineração, sobretudo pela atuação da Vale S.A.. Em 2017 o município recebeu 35,6 milhões de reais a título de compensação ambiental pelos estragos causados pela extração de minério em seu território. Deste total, 65% vieram apenas da mineradora Vale. Até 2018, somente a Mina Córrego do Feijão produziu anualmente 8,5 milhões de toneladas de minério de ferro, o que era equivalente a 2% da produção de minério de ferro da Vale.

Pode-se observar na Figura 2 como era a região antes do rompimento da barragem.

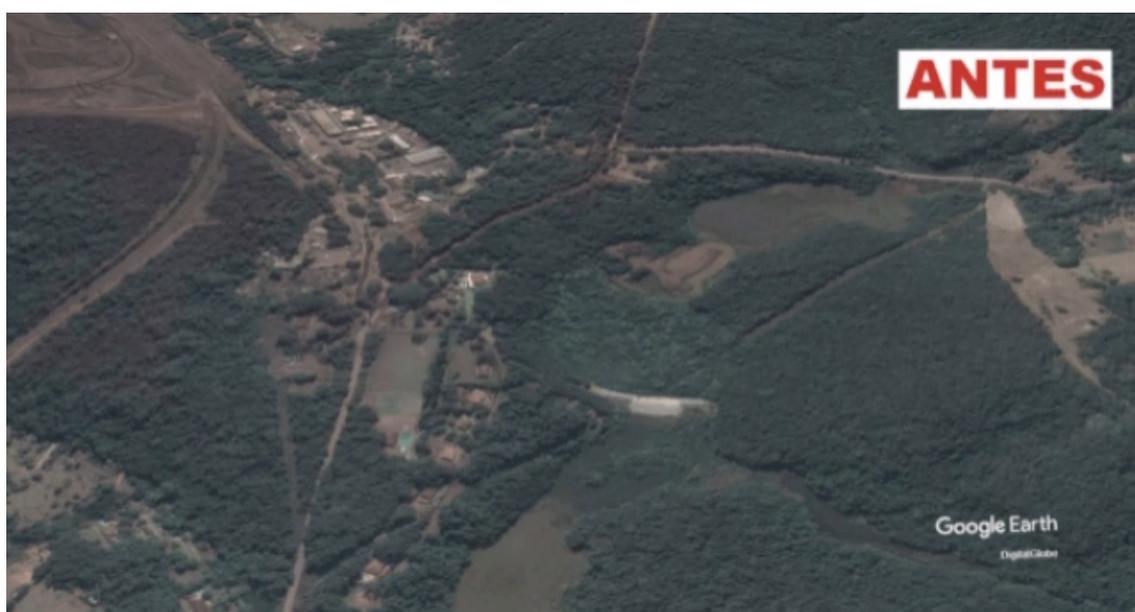


Figura 2 – Visão superior da região antes do rompimento da barragem em Brumadinho (MG) Fonte: Google Earth

No dia 25 de janeiro de 2019 às 13 horas e 37 minutos ocorre a ruptura da barragem

localizada na Mina Feijão, resultando em um verdadeiro desastre pela região do Córrego do Feijão. Segundo a Vale, a barragem apresentava um volume de 11,7 milhões de metros cúbicos de rejeitos. É notório o impacto ambiental de uma tragédia dessa dimensão, possível visualizar por meio da Figura 3



Figura 3 – Visão superior da região atingida pelo rompimento em Brumadinho (MG)
Fonte: Google Earth

Após uma semana do rompimento da barragem de rejeitos, chuvas torrenciais caíram em Brumadinho fazendo com que a lama que rompeu da barragem de rejeitos escorresse devagarzinho até encontrar o Rio Paraopeba. Suas águas amareladas se tingiram de vermelho da cor de sangue e ficaram impróprias para o consumo humano. Foram inviabilizados os serviços de captação de águas nesse rio para abastecimento de grandes cidades, como Pará de Minas e Belo Horizonte. Por essa mesma razão, centenas de agricultores tiveram de cruzar os braços, por ficarem impedidos de irrigar suas plantações e por terem ficado sem horizonte para o exercício de outras atividades.([OLIVEIRA, 2019](#))

Pode-se observar na Figura 4 o espalhamento do rejeito até a confluência com o rio Paraopeba.

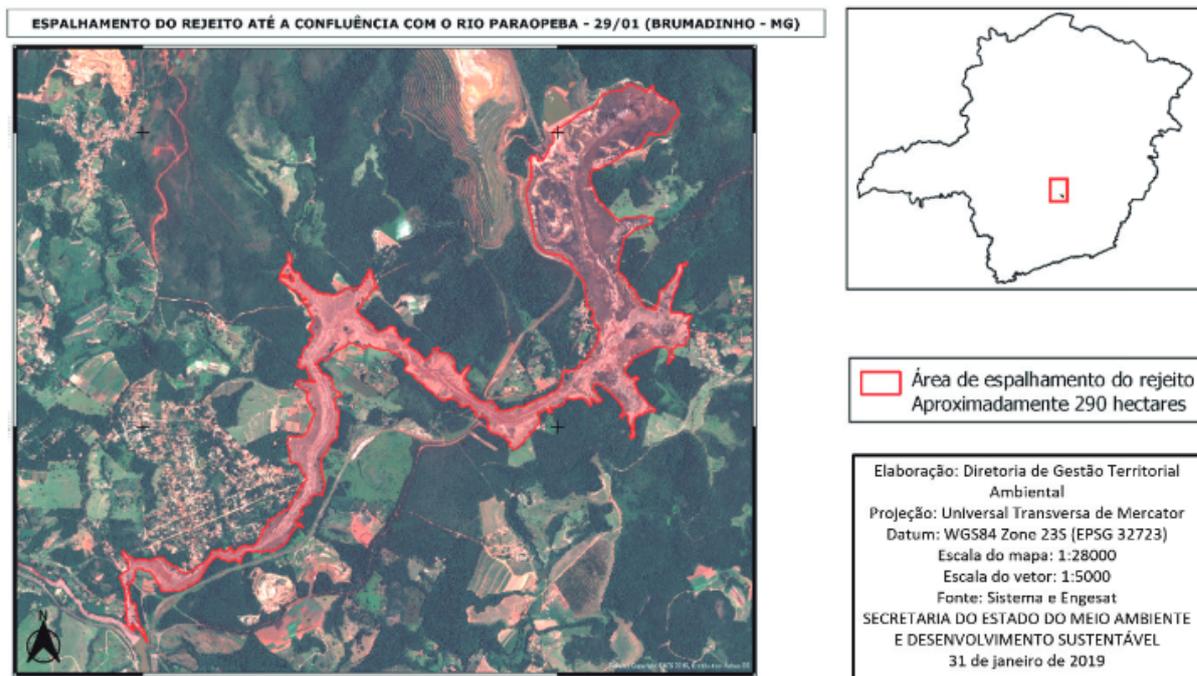


Figura 4 – Espalhamento do Rejeito. Fonte: Secretaria de Estado de Meio-Ambiente e Desenv. Sustentável - 29/01/2019 - SEMAD

Quanto à qualidade das águas do Rio Paraopeba, a SOS Mata Atlântica a classificou como péssima ou ruim nos 22 pontos de coleta que montou no rio. Foram encontrados nelas metais pesados, como manganês, cromo e cobre, além de bactérias comuns em cemitérios e aterros sanitários.([OLIVEIRA, 2019](#))

2.2 Grafeno

O grafeno é um dos alótropos de carbono que atualmente recebe muita atenção por suas ótimas propriedades, como por exemplo as elétricas com altíssima condutividade de elétrons, químicas pela ótima estabilidade e mecânicas por conta da sua elevada resistência. ([FOGAÇA L.Z., 2019](#))

Constituído por uma estrutura bidimensional empacotada em uma rede hexagonal, formada por ligações sp^2 dos átomos de carbono, em uma configuração ideal, representa uma monocamada isolada de grafite. Desta forma, sua denominação provém da palavra grafos (do grego escrever) e do sufixo eno, usada na nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos, também de rede hexagonal.

Além dos notáveis valores de condutividade elétrica que o tornam um grande candidato para substituir o silício na microeletrônica, o grafeno também apresenta propriedades físicas superlativas, tais como: condutividade térmica superior à do diamante

($5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), módulo de elasticidade de aproximadamente 1TPa , resistência à fratura de 130 GPa , flexibilidade e extensibilidade de até 20% do seu comprimento inicial, área superficial de $2600\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, capacidade de adsorção e dessorção de gases como hidrogênio e monóxido de carbono e transparência de até $97,7\%$ na luz do visível. Com base nessas propriedades e características, o grafeno apresenta potencialidade para aplicação em diversos campos tecnológicos das áreas de física, química e materiais. Além da fabricação de componentes microeletrônicos como os transistores, pode-se citar a fabricação de componentes para células solares, células a combustível e baterias de lítio, próteses biomédicas, inibidores de corrosão, telas flexíveis de cristal líquido (LCD), fotodetectores e sensores químicos e biológicos (SOUZA, 2016).

Uma propriedade do grafeno recentemente descoberta, é sua a “invisibilidade à água”. Onde, uma superfície é recoberta por uma única camada do grafeno a mesma continua interagindo com as moléculas de água ignorando totalmente a presença do grafeno, de forma que a maneira como as gotas se espalham a superfície não é alterada. O que é algo não esperado, pois o grafeno é um material tido com hidrofóbico. Esse fenômeno pode ser explicado devido a espessura de um único átomo de estrutura do grafeno, ou seja, por ser muito fino, a interação entre a superfície abaixo do grafeno e as moléculas de água, que em alguns casos se deve a forças de van der Waals (alcance de alguns nanômetros), não é alterada. O grafeno possui uma estrutura tão compacta que não permite a passagem de um único núcleo atômico, assim ele pode ser utilizado para evitar a oxidação de superfícies metálicas, como cobre, ouro e silício, sem interferir na sua interação com as moléculas de água. (SANTOS A.X.; SILVA A.M.B.; VACCARI, 2010) A partir do grafeno é possível construir materiais com outras dimensionalidades, como: enrolar para obter nanotubos (1D) ou embrulhar para obter fulerenos (0D), como mostra a Figura 5.

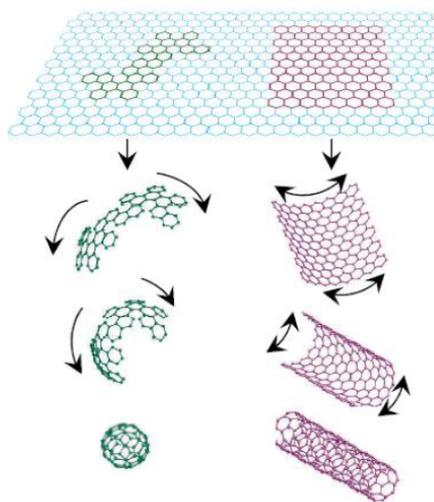


Figura 5 – Construção de materiais com outras dimensionalidades a partir de uma folha de Grafeno. Fonte: FIM, 1998.

Os métodos utilizados para a obtenção do grafeno neste trabalho são os descritos a seguir.

2.2.1 Método de Hammers

Em 1958, Hammers e Offeman realizaram um trabalho pioneiro de síntese de óxido de grafite a partir da mistura de grafite com nitrato de sódio, ácido sulfúrico e permanganato de potássio. O método de Hammers apresenta três vantagens importantes: (a) a reação pode ser realizada em algumas horas, (b) a liberação explosiva de ClO_2 é evitada com a substituição do clorato de potássio por permanganato de potássio e (c) a formação de névoa ácida é eliminada com o uso de nitrato de sódio em substituição ao ácido nítrico fumegante. Entretanto, algumas deficiências devem ainda ser sanadas: a dificuldade de eliminação de íons residuais como Na^+ e NO_3^- por lavagem com água e a liberação de gases tóxicos (NO_2 e N_2O_4) no processo de redução do grafeno. (MARCANO D.C., 2010)

2.2.2 Eletrólise

A primeira forma de se obter o grafeno foi através do peeling mecânico do grafite com uma fita adesiva, proposto por Geim e Novoselov, em 2004 Novoselov (2007). Visando a facilidade, a obtenção de um material passível de ser processado e de maiores quantidades de grafeno, foram desenvolvidos outros métodos de síntese dentre os quais destaca-se a esfoliação química, que apresenta bons rendimentos (OFFEMAN, 1958).

No entanto a esfoliação química exige a utilização de ácidos concentrados como H_2SO_4 , H_3PO_4 e HCl , rigoroso controle de temperatura durante o processo de esfoliação química para que não haja diminuição da qualidade final do grafeno obtido, além de grandes volumes de água para lavagem final para remoção dos produtos indesejáveis. Condições essas tão específicas que acabam por dificultar a reprodutibilidade do método de esfoliação química.

Diante das possíveis aplicações existentes para o grafeno, sua necessidade de ser adquirido a partir de grafite em uma forma que fosse passível de ser separado de outros subprodutos e então utilizado, diversos métodos de obtenção de grafeno foram propostos Mullen (2015). O método de esfoliação eletroquímico era convencionalmente utilizado no início dos anos 70 para a preparação de compostos intercalados em grafite (GICs) Besenhard (1976). Basicamente o método consiste em utilizar uma solução eletrolítica e corrente direta para realizar a expansão estrutural do grafite. Quando colocado em um campo elétrico, o eletrodo de grafite pode ser intercalado positivamente ou negativamente e então fortemente esfoliado através de gases oriundos da eletrólise do solvente ou por outro pós tratamento Mullen (2015). Durante o processo, o eletrodo de grafite é utilizado como um anodo. A água atua tanto para solubilizar os sais inorgânicos, quanto para a

promover a formação de ligações C-O na camada do grafite em um estágio inicial. Em seguida, as cargas negativas atraem os ânions que estão intercalados entre as camadas de grafite, e inicia-se o processo de expansão e posterior esfoliação (BESSENHARD, 1976).

2.3 Enxofre

O enxofre é o 16º elemento mais abundante na crosta terrestre, constituindo 0,034% em peso, ocorrendo principalmente nas rochas, na forma de sulfatos solúveis presentes na água, nos sedimentos e nos solos. Este composto é considerado essencial para a vida, faz parte das moléculas de proteína, vitais para o corpo, cerca de 140g de enxofre estão presentes no ser humano. A natureza recicla enxofre sempre que um animal ou planta morre, quando apodrecem, as substâncias chamadas de “sulfatos”, combinados com a água são absorvidos pelas raízes das plantas (LISBOA, 2015)

O enxofre é um elemento químico essencial para todos os organismos vivos, sendo constituinte importante de muitos aminoácidos. É utilizado em fertilizantes, e é também parte da composição da pólvora, de medicamentos laxantes, de palitos de fósforos e de inseticidas. As plantas absorvem o enxofre do solo como íon sulfato, e algumas bactérias utilizam o sulfeto de hidrogênio da água como doadores de elétrons num processo similar a uma fotossíntese primitiva (GIRACCA ECILA MARIA NUNES. ; NUNES, 2016).

Os compostos de enxofre possuem grande afinidade para receber metais, acredita-se então que a junção deste potencial de captura em confluência com o óxido de grafeno resultará em uma melhor eficiência.

2.4 Nanoesponjas

Em 2010 Anyuan Cao e Dehai Wu, Tsinghua Dehai Wu, criaram uma esponja altamente hidrofóbica e altamente oleófila. A mesma apresenta uma elevada capacidade de absorção no campo da separação e remoção de diferentes vazamentos de óleo da superfície da água, capaz de emulsionar misturas óleo / água. A esponja pode ser comprimida repetidamente sem colapso. Portanto, os óleos absorvidos podem ser facilmente recolhidos por simples aperto mecânico da esponja. A esponja hidrofóbica preparada pode recolher o óleo da água em condições estáticas e turbulentas. (SOUZA, 2016) Essas esponjas são feitas de uma rede de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Estes são robustos e altamente flexíveis na natureza, além disso, são capazes de se deformar elasticamente sob compressão. Portanto as nanoesponjas apresentam excelentes propriedades de fadiga a condições cíclicas. Sempre que as mesmas, em um estado (pré-comprimido), entrar em contato com líquidos, incham imediatamente e absorvem seletivamente uma quantidade de solventes e óleos variando de 80 a 180 vezes seu próprio peso.

O óleo absorvido pode ser simplesmente removido por aperto da esponja ou por queima direta no ar. Elas também mostram excelente reciclagem e podem ser usadas milhares de vezes.

2.5 Caracterização Estrutural

As técnicas de caracterização estrutural são importantes para fornecer as informações cristalográficas, vibracionais, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases dos materiais em estudo.

Método de caracterização estrutural	Descrição
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	Determinação qualitativa e quantitativa, estrutura e grupos funcionais presentes no material.
Espectroscopia UV-VIS	Baseia-se em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta do espectro.

Tabela 1 – Descrição dos Métodos de Caracterização Estrutural

2.5.1 Espectroscopia de Infravermelho

No espectrômetro no infravermelho a radiação de infravermelho refere-se à parte do espectro eletromagnético entre as regiões visível e micro ondas. A região de maior uso prático para moléculas orgânicas é limitada entre o número de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} . O equipamento de infravermelho registra a absorbância ou transmitância versus número de onda (em cm^{-1}) ou comprimento de onda (em m) (SILVERSTEIN R.M. BASSLER, 1991).

2.5.2 Espectroscopia UV-VIS

Os primeiros trabalhos publicados de absorciometria voltados para qualidade da água, como o de Hoather (1953), Dobbs; Wise; Dean, (1972) e Mrkva (1969), eram baseados em correlações entre um valor de absorbância (geralmente 254 nm) e um parâmetro (por exemplo DQO ou COT). Na década de 1980 houve a disseminação, em laboratórios, do uso de espectrometria nas faixas do ultravioleta e luz visível (UV/VIS), através de equipamentos mais compactos e relativamente de baixo custo (BROEKE J. VAN DEN; LANGERGRABER, 2006)).

Os processos de espectroscopia consistem no fato de que as radiações eletromagnéticas interagem com átomos e moléculas de maneira a produzir características e perfis de absorção e emissão. Os espectros são derivados da quantificação das transições entre os estados de energia de átomos e moléculas (THOMAS O.; BURGESS, 2017).

Para possibilitar a obtenção de espectros de absorção confiáveis e acurados, deve-se garantir que: o espectrômetro esteja devidamente calibrado e em boas condições de manutenção e que as instruções e recomendações do fornecedor do equipamento sejam seguidas. Além disso, é importante que as ações de operação do equipamento e preparação das amostras sejam realizadas por pessoas capacitadas e que sigam os procedimentos pré-estabelecidos (THOMAS O.; BURGESS, 2017).

2.6 Flotação

A operação de flotação apresenta desenvolvimento relativamente recente na tecnologia mineral, principalmente quando comparada aos outros métodos de concentração de minérios, tendo sido concebida no século XIX e aperfeiçoada principalmente ao longo dos séculos XX e XXI. A técnica possui grande aplicabilidade e precisão, podendo ser utilizada no tratamento de minérios mais complexos, mais finos e com teores relativamente baixos, além de poder ser utilizada em grande escala (CALDARA J. A.; CORREA, 2010).

A técnica pode ser definida, em linhas gerais, como um processo de separação realizado a partir de uma suspensão sólido-líquido denominada polpa, através da injeção de bolhas de ar, comprimido ou não, na mesma. Baseia-se nas características superficiais dos minerais a serem separados, sendo a hidrofobicidade a propriedade diferenciadora necessária para fazer com que os dois produtos, concentrado e rejeito, percorram diferentes rotas no processo industrial utilizado. Assim, a hidrofobicidade, aliada a um equipamento adequado, confere separabilidade dinâmica ao processo de flotação (OLIVEIRA M. S. SOUZA, 2008).

A hidrofobicidade de uma partícula mineral está associada à sua molhabilidade pela água. Um mineral é tanto mais hidrofóbico quanto menos afinidade este apresentar pelo meio aquoso. Tal propriedade está associada à polaridade dos compostos envolvidos no processo, baseando-se na proposição de que compostos polares apresentam maior afinidade por compostos polares, e os apolares pelos apolares. Assim, com o aumento da apolaridade da superfície do mineral, aumenta-se a hidrofobicidade, diminuindo a afinidade pela água e aumentando a afinidade pelo ar, sendo este de caráter apolar (NETO, 2012). Assim, na operação de flotação, partículas hidrofílicas (não-hidrofóbicas) permanecerão em suspensão na polpa, enquanto partículas hidrofóbicas serão transportadas pelas bolhas de ar que constituem o meio gasoso no processo. (SOARES, 2015)

2.6.1 Flotação de minério de ferro

Os minerais-minério do minério de ferro são, geralmente, a hematita, magnetita, goethita e limonita. A ganga é geralmente constituída por minerais como o quartzo, caulinita e gibbsita. Segundo FERREIRA (2011), a concentração de minério de ferro

por flotação (6) pode ser feita de forma direta ou reversa, via quatro diferentes rotas de processo:

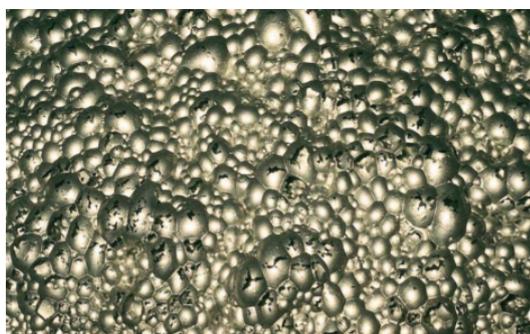


Figura 6 – Espuma de flotação de minério de ferro. Fonte: (LOPES, 2009)

- flotação de minerais oxidados de ferro, utilizando coletores aniônicos (ácidos carboxílicos e sulfatos), em pH na faixa neutra a ácida;
- flotação de quartzo/silicatos, utilizando coletores aniônicos (ácidos carboxílicos) em pH alcalino, ativado por cálcio;
- flotação catiônica de minerais oxidados de ferro, utilizando aminas como coletores e ativação por flúor, em pH ácido;
- flotação catiônica de quartzo, utilizando aminas, em pH na faixa neutra e alcalina (FERREIRA, 2011).

Neste trabalho será realizado a flotação de minerais oxidados de ferro utilizando coletores aniônicos (ácidos carboxílicos e sulfatos), utilizando o Ácido Oleico como coletor.

3 Procedimento Experiencial

3.1 Síntese do Grafeno

Para a síntese do grafeno foram testados dois procedimentos afim de escolher o melhor para prosseguir com o estudo, posteriormente adicionando enxofre a composição. Para isso, foram utilizados o seguintes materiais, disponíveis no laboratório N-TEC.

- Balança digital Adventure Ohaus AR2140
- Caixa térmica de plástico 4 litros
- Béquer 10 ml, 100 ml, 200 ml e 1 L
- Digital Ultrasonic Cleaner 2500 ml Kondortech
- Filtro à vacuo Vacuubrand ME 1C
- Fonte iCEL manaus PS-4001
- Agitador
- Centrífuga 4000rpm 220 V 60 Hz Daiki 80-2B
- Chapa aquecedora Fisatom Brasil 230 V 60 Hz 25 W
- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier iS10 Thermo Scientific
- UV-Visible Spectrophotometer Evolution 220 Thermo Scientific
- Esponja de poliuretano comerciável
- Gancho e cabos para fonte

3.1.1 Método de Hammers

O primeiro método para a obtenção do grafeno foi a síntese química do grafite, ou seja, esfoliação química de grafite em pó, utilizando o método empregado por [Offeman \(1958\)](#). Esse método tem como objetivo transformar grafite em pó, em um processo de oxidação envolvendo os materiais citados na Tabela 2.

Reagente	Fórmula	Massa Molar ($g * mol^{-1}$)
Grafite	C	12.0107
Nitrato de Sódio	NaNO ₃	84,9947
Permanganato de Potássio	KMnO ₄	158.0339
Água destilada	H ₂ O	18.01528
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98.0785
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	34.01468
Gelo	H ₂ O	18.01528

Tabela 2 – Materiais para obtenção do grafeno

Em uma caixa térmica de 4 litros, colocou-se um béquer de 1000 ml, ao redor foi preenchido com gelo para manter o sistema resfriado em uma temperatura de 20° C durante o experimento. Ao béquer foi adicionado 2.0 g de grafite, 1.75g de nitrato de sódio e 80 ml de ácido sulfúrico.

Após os três reagentes, a mistura foi mexida por 20 minutos até todos serem dissolvidos completamente.



Figura 7 – Caixa térmica com a mistura dos três reagentes e temperatura sendo controlada.

Sem parar de misturar, foi adicionado permanganato de potássio gradualmente ao béquer. Após 30 minutos foi inserido lentamente 210 ml de ácido sulfúrico e 550 ml de água destilada gelada e manteve-se em agitação por mais 15 minutos.



Figura 8 – Reação ao adicionar permanganato de potássio na solução

Após o período, o béquer foi retirado da caixa térmica, protegido com papel filme e colocado em repouso por 24 horas com a finalidade de obter a precipitação do óxido de grafite (GO).

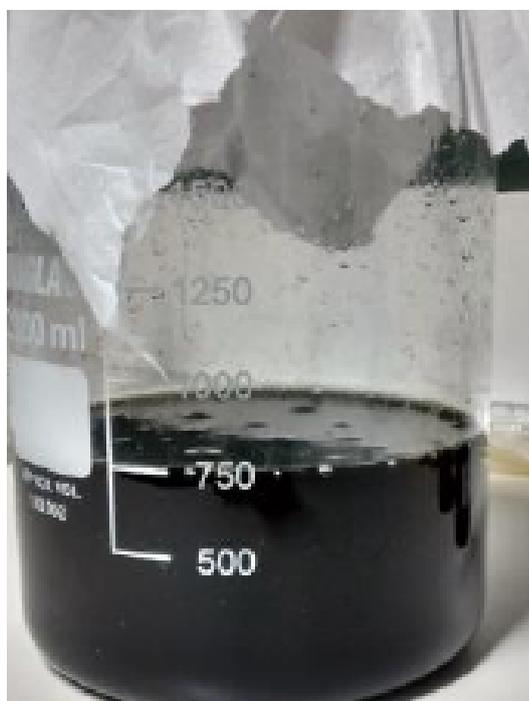


Figura 9 – Óxido de grafite em descanso

Com o término das 24 horas de descanso, preparou-se o processo de filtração, um funil de Buchner acoplado ao kitassato revestido de papel de filtro. O óxido de grafite foi

despejado e filtrado a vácuo, este processo levou em torno de 1 hora.



Figura 10 – Processo de filtração

Concluída toda a filtração do fluido, iniciou-se o processo de lavagem. O óxido em estado pastoso foi retirado do papel filtro e inserido em um béquer contendo 80 ml de água destilada. Esta mistura sofreu agitação manual por 10 minutos e direcionada ao Digital Ultrasonic Cleaner por 30 minutos. Após isso dividiu-se em 12 tubos de ensaio o óxido de grafite, onde os mesmos foram levados a uma centrífuga a uma rotação de 4000 rpm durante 15 minutos.



Figura 11 – Centrífuga

Passado a rotação, verificou-se que a substância possuía duas fases (líquida e pastosa). Retirou-se toda fase líquida do tubo e a fase pastosa foi depositada em um béquer. O mesmo foi levado ao Digital Ultrasonic Cleaner por 30 minutos. Após o ultrasonic o béquer foi inserido em uma caixa de madeira contendo uma lâmpada ultravioleta OSRAM Ultra-Vitalux 300 W 230 V AC, com a finalidade de que o óxido de grafite receba durante 12 horas um banho de luz e se torne um grafeno.

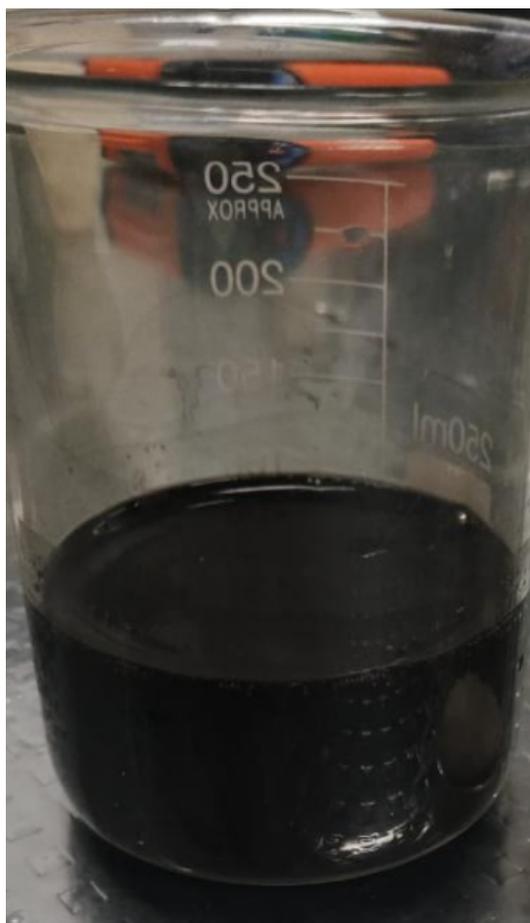


Figura 12 – Grafeno obtido pelo método de Hammers

3.1.2 Eletrólise

Para obtenção do grafeno por meio da eletrólise é necessário preparar uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4). Então foi realizado o seguinte cálculo, onde 142.048 representa a massa molar do sulfato de sódio.

$$0.5molNa_2SO_4 * \left(\frac{142.048}{1molNa_2SO_4} \right) * 0.1L \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{14.204 * 5}{10} \right) = 7.102g \quad (3.2)$$

Então foi pesado de 7.102 g de (Na_2SO_4) e adicionado a 100 ml de água destilada. Essa solução ficou em agitação constante por 10 minutos. Após foi transferida para um béquer.

Com o auxílio dos cabos da fonte, colocou-se o grafite no positivo e o aço no negativo, ambos são inseridos na solução de sulfato de sódio.

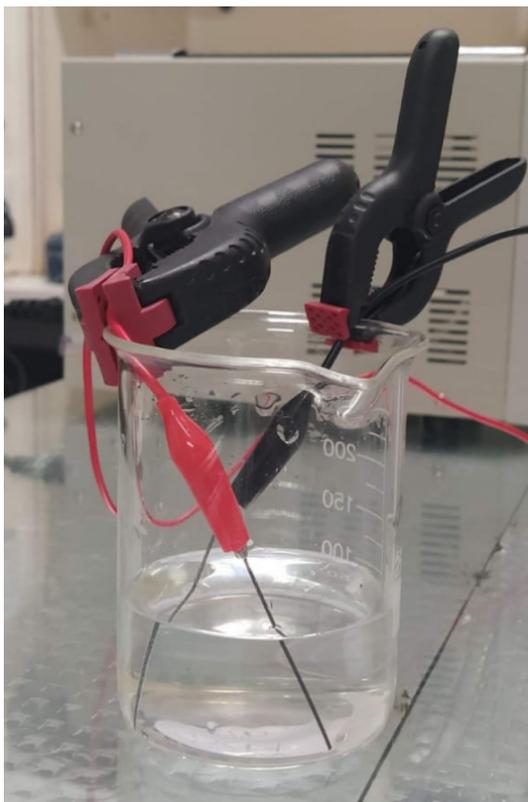


Figura 13 – Aço e Grafite inseridos na solução.

A fonte é ligada em uma potência de 3.0 V por 15 minutos e pode-se observar o grafite sofrendo a esfoliação.

O primeiro ajuste de voltagem a 3.0 V é chamado de intercalação, onde as laminaas de grafite sofrem despolarização das bordas e expansão das camadas, permitindo a intercalação dos anions SO_4^{-2} (FOGAÇA L.Z., 2019).

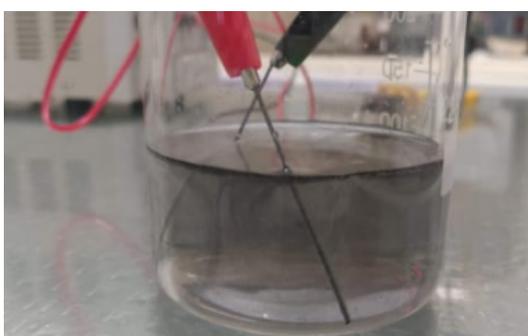


Figura 14 – Aço e Grafite inseridos na solução em processo de decomposição.

Após, elevou-se a potência em 10 V e permaneceu assim por 2 horas em temperatura de 23.2 °C. O segundo ajuste a 10.0 V promove a redução dos anions intercalados entre as camadas, forçando seu despendimento (FOGAÇA L.Z., 2019).



Figura 15 – Grafite em processo de decomposição com 1h30 minutos de reação.

Concluído o tempo da reação, foi retirada da solução os cabos com o grafite e aço, pode-se observar na Figura 16 que o grafite foi praticamente completo decomposto.



Figura 16 – Aço e Grafite ao fim da reação.

A solução de óxido de grafite foi direcionada para a lâmpada ultravioleta OSRAM Ultra-Vitalux 300 W 230 V AC, com a finalidade de que o óxido de grafite receba durante um banho de luz e se torne um grafeno, este processo ocorreu por 2 horas. Após o período foi observado que o grafeno foi obtido.

3.1.3 Incorporação de enxofre no grafeno

Com o intuito para melhor adsorção da esponja em minérios, foi adicionado enxofre (S) a solução do óxido de grafeno (rGO) realizada pelo método de Hammers. Foi escolhido o método de Hammers por observação de um grafeno com maior qualidade. Utilizando uma porcentagem de 2% de enxofre em 100 ml do óxido de grafeno, foi realizado o calculado de acordo com a pesagem em gramas.

Para 95.96 g de rGO é necessário 1.91 g de S, esta solução permaneceu no Digital Ultrasonic Cleaner por 30 minutos. Após o tempo, foi realizado a Espectroscopia UV-VIS do óxido de grafeno com enxofre.

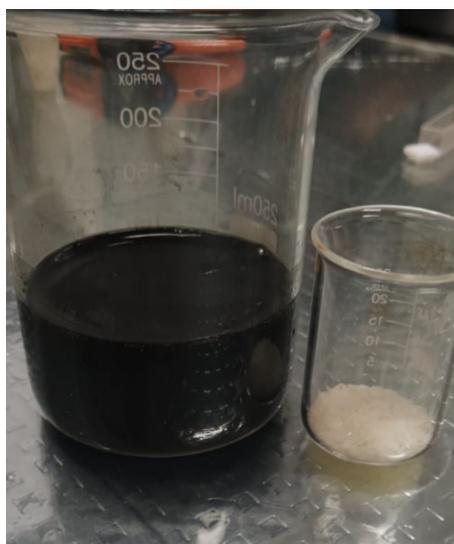


Figura 17 – Grafeno e enxofre.

3.1.4 Preparação da nanoesponja com óxido de grafeno

Foi realizado o corte para uma dimensão de 2 cm por 2 cm da esponja de poliuretano, colocada na solução do óxido de grafeno com enxofre por 1 hora.



Figura 18 – Esponja em contato com óxido de grafeno.

Com o passar do tempo, a esponja fica completamente submersa na solução como é possível visualizar na Figura 19.



Figura 19 – Esponja submersa na solução.

Após o processo de submersão no óxido, a esponja foi aquecida até retirada de completo líquido, assim a permanecer seca. A esponja permaneceu na chapa aquecedora por 15 minutos.

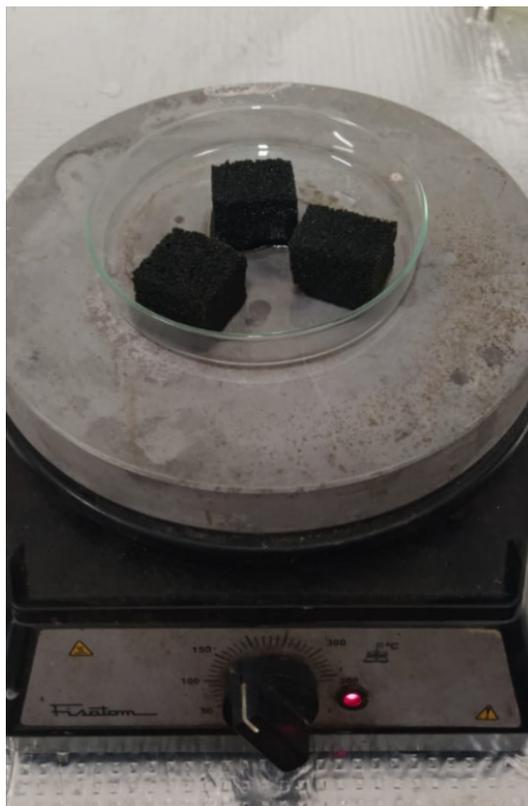


Figura 20 – Esponja em processo de aquecimento para secagem.

Por fim, a inseriu no dessecador para completa retirada da umidade. Ao final, obteve-se a esponja revestida de grafeno + enxofre.



Figura 21 – 1ª incorporação no óxido de grafeno.

O processo de incorporação da esponja com grafeno + enxofre foi repetido 3 vezes, para obter-se uma esponja com maior qualidade. Pode-se observar a coloração mais evidente após cada processo, como na Figura 22 e Figura 23.

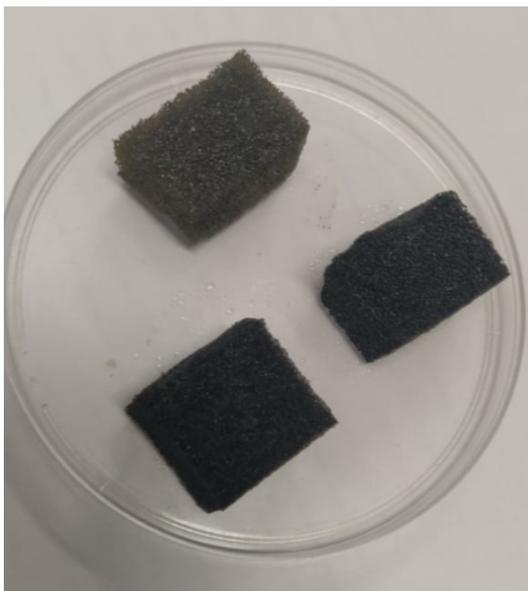


Figura 22 – 2ª incorporação no óxido de grafeno.

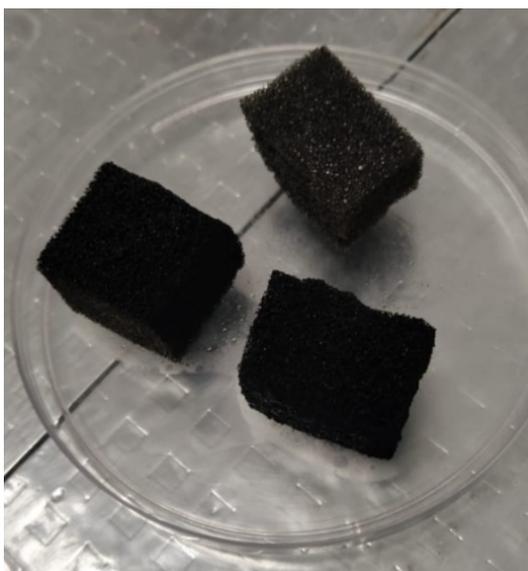


Figura 23 – 3ª incorporação no óxido de grafeno.

3.1.5 Sintetização da água com minérios

Para realizar testes acerca da capacidade da esponja, foi realizada uma água sintética de minérios com Chumbo e Níquel.

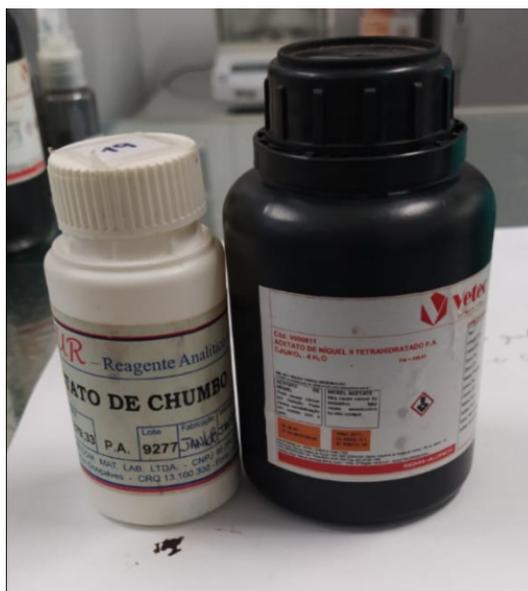


Figura 24 – Chumbo e Níquel utilizados na fabricação da água sintética.

Em 100 ml de água foi adicionado 60.4 gramas de Níquel e 5.20 gramas de Chumbo e manteve-se em agitação constante por 15 minutos, logo de início observou-se que a água ficou turva e esbranquiçada ao ser adicionado o Chumbo.



Figura 25 – Água sintética turva após a adição do Chumbo.

Após 5 minutos, ocorreu um clareamento, este efeito é possível ser observado na figura abaixo.



Figura 26 – Água com maior clareza após agitação por 5 minutos.

A espectroscopia UV-VIS indicou que o chumbo estava com presença abundante em 100 ml de água ao comparar com o Níquel, sendo assim para um melhor teste dissolveu a mesma quantidade do Chumbo e Níquel em 1 litro de água. Verificou então uma melhor concentração para realizar os próximos testes.

3.2 Flotação

Para realizar a flotação foi necessário a obtenção dos componentes, como a solução de saponificação e o preparo dos minérios, o passo a passo em como isto foi realizado está descrito nos tópicos abaixo. Para todos os experimentos serem realizado foram utilizados os seguintes materiais, disponíveis no laboratório N-TEC.

- Balança digital Adventure Ohaus AR2140
- Caixa térmica de plástico 4 litros
- Béquer 5 ml, 10 ml, 100 ml, 200 ml e 1 L
- Digital Ultrasonic Cleaner 2500 ml Kondortech

- Filtro à vacuo Vacuubrand ME 1C
- Filtro de papel Qualitaivo Unifil
- Fonte iCEL manaus PS-4001
- Agitador
- Chapa aquecedora Fisatom Brasil 230 V 60 Hz 25 W
- UV-Visible Spectrophotometer Evolution 220 Thermo Scientific
- Mixer Hamilton Beach Commercial 220V
- Nanoesponja revestida de grafeno + enxofre
- Placa Petri 80mm

3.2.1 Solução de Saponificação

Para realização do processo de flotação, foi necessário primeiramente realizar a solução de saponificação. Para isso utilizou-se 2,19g de Ácido Oléico, 3,43g de água e 3,13g de hidróxido de sódio 10%. Os ingredientes foram adicionados em um béquer e realizada agitação manual por 5 minutos, a solução apresenta um aspecto como liga. Após isso, foi adicionado 78g de água e permaneceu em agitação constante por 10 minutos.

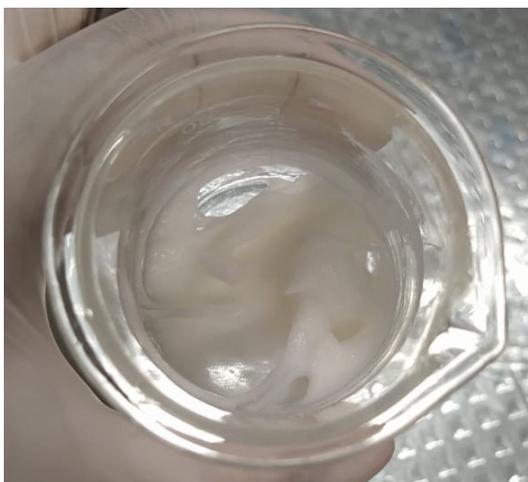


Figura 27 – Saponificação em agitação manual.

Após este processo, a solução de saponificação está pronta como podemos observar na Figura 28.

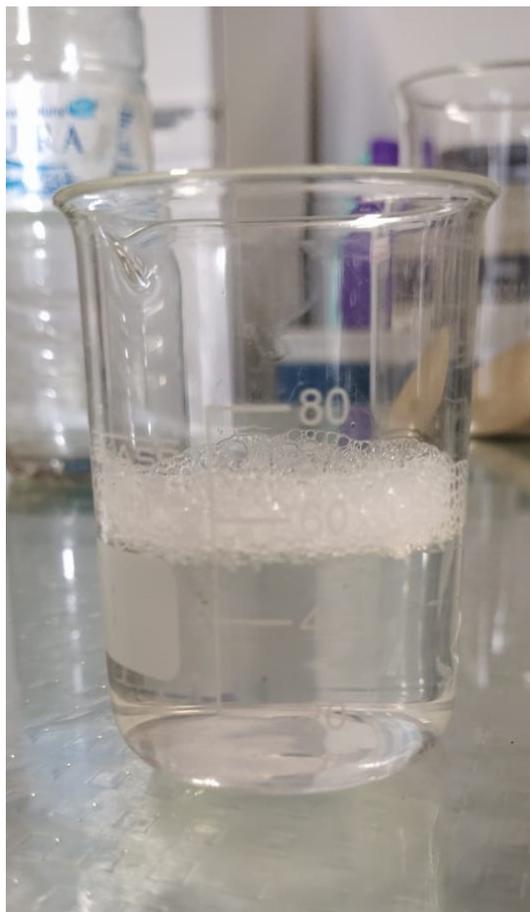


Figura 28 – Saponificação final.

3.2.2 Preparação do minério

Para a realização da flotação, dois aspectos de compostos foram analisados, exemplificados na Tabela 3.

Composto	Composição
1	Areia + Ferro
2	Carvão

Tabela 3 – Compostos utilizadas na Flotação

O composto 1 foi utilizado 7g de ferro em pó e 3g de areia, em junção para obter uma mistura onde obtemos 30% de sílica proveniente da areia e 70% do minério advindo do Ferro. Já para o composto 2 foi pesado 10g de carvão.

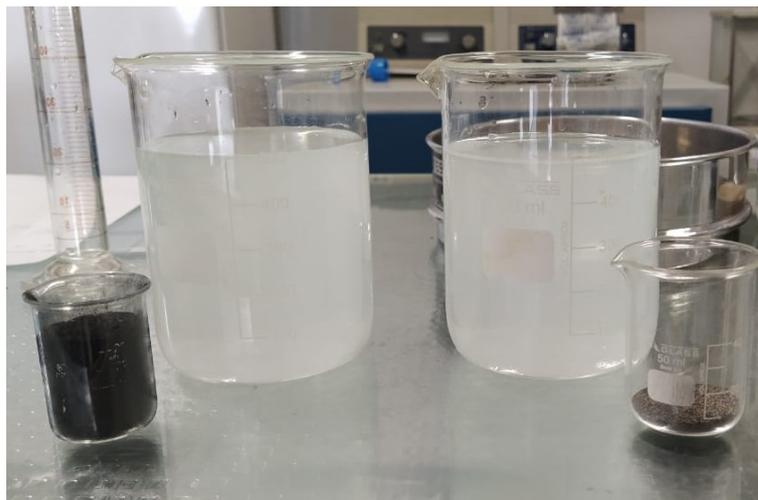


Figura 29 – Ferro e Areia que serão utilizados com a água sintetizada ao fundo.

3.2.3 Experimento da Flotação

3.2.3.1 Composto 1 (Ferro + Areia)

Para o processo da Flotação, foi utilizado o Mixer Hamilton Beach Commercial. Em seu copo foi acrescentado o composto e 70 ml da água sintética, deixada sobre agitação de 1200 rpm por 10 minutos juntamente com a ação do vacuum. Após foi adicionado 40 ml da solução de saponificação, permaneceu no Mixer com vacuum por mais 5 minutos. Em seguida, 30 ml de água sintética e aguardou-se mais 5 minutos até o fim do processo.



Figura 30 – O processo de flotação ocorrendo no Mixer com o vácuo.

Após realizado o processo, pode-se observar a separação das misturas como na

Figura 31. O líquido ficou com aspecto leitoso e como precipitado pode-se observado o Ferro flotado por conta do coletor.



Figura 31 – Rejeito precipitado na água.

Após retirada do rejeito que separou, foi realizada o processo de filtrar a água junto com o rejeito para separação do sólido, conforme pode ser observado na Figura 32.



Figura 32 – Água em processo de filtração após flotação.

Foi inserida na água filtrada pós flotação a nanoesponja com o intuito de retirar os demais metais presentes. Após isso, a água retirada da nanoesponja foi direcionada para análise. A água pós filtração ficou sem nenhum composto sólido visível como é possível observar na Figura 33

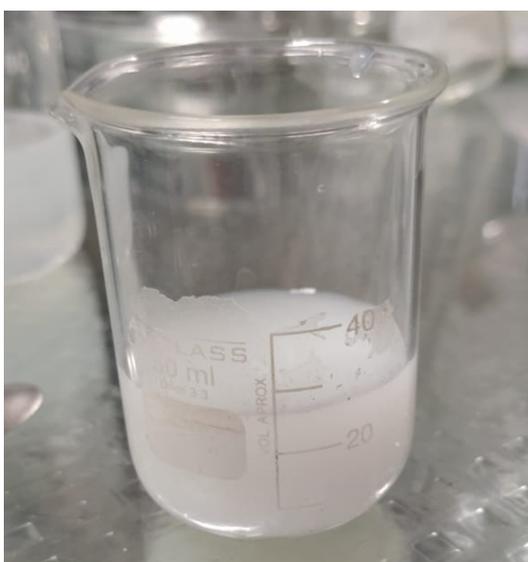


Figura 33 – Água pós filtração e presença da nanoesponja.

3.2.4 Composto 2 (Carvão)

Foi realizado o mesmo procedimento apresentado anteriormente no Composto 1. Na Figura 34 é possível observar o que acontece após o processo de flotação, na superfície é recuperado o carvão e no rejeito os metais Níquel e Chumbo.



Figura 34 – Separação do rejeito após a flotação.

Foi inserida na água filtrada pós flotação a nanoesponja com o intuito de retirar os demais metais presentes, possível visualizar na Figura 35. Após isso, a água retirada da nanoesponja foi feita a análise UV-Visível.



Figura 35 – Água em processo de filtração pós flotação.

Pela eficiência do enxofre incorporado na esponja, acredita-se em sua alta capacidade de adsorver o Níquel na nanoesponja conforme pode ser visto no desenho da Figura 36.

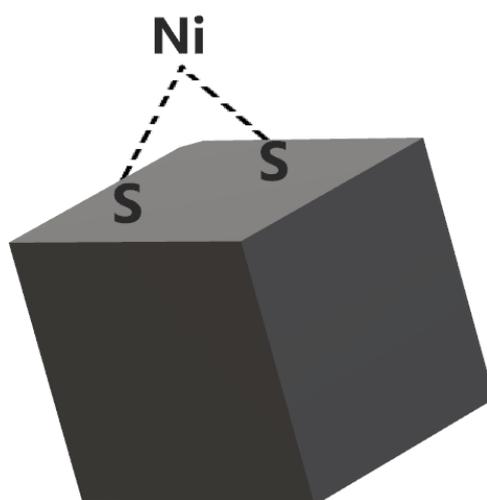


Figura 36 – Esquemático da adsorção da nanoesponja com a ação do Enxofre sobre o Níquel.

3.3 Purificação da água

Após realização da flotação e presença da nanoesponja, observou-se que a água ainda permanecia com coloração branca e com quantidade de Chumbo (Pb) em sua composição, assim para limpeza completa da água seguiu-se um processo de purificação, onde dividiu-se em quatro amostras com o intuito de realizar tratamentos distintos e então observar o melhor caminho. As quatro amostras foram divididas em A e B sendo resultantes da flotação do ferro, C e D advindos da flotação do carvão e com compostos principais para seu tratamento conforme possível observar na Tabela 4. Todas as amostras foram separadas com a quantidade de 125 ml e analisadas obtendo pH 0 para o início do tratamento. Devido avanço da pandemia referente ao Covid-19, estes experimentos foram realizados em casa e os resultados analisados no laboratório.

Amostra	Composto principal
Amostra A	Sulfato de Alumínio
Amostra B	Carbonato de Sódio
Amostra C	Clorohidróxido de alumínio
Amostra D	Sulfato de Alumínio + Poli Dicloreto

Tabela 4 – Amostras para purificação de água com seus principais componentes utilizados no tratamento proposto.

3.3.1 Amostra A

Para o aumento do pH, iniciou-se o tratamento com 1g de Carbonato de Sódio onde imediatamente foi observado a coloração rosa e o pH chegou a 9. Após foi realizado o processo de decantação do rejeito que ainda estava presente na água utilizando Sulfato de Alumínio e permaneceu em descanso por 30 horas. Após o período, a decantação ocorreu e o pH encontrado foi de 3.

Retirou-se a água sem atrito utilizando uma seringa para não ocorrer mistura com o corpo de fundo, cuja obtinha uma coloração marrom como é possível observar na Figura 37. Acrescentou-se 3g do Dicloroisoanurato de Sódio 45%, a solução permaneceu em repouso por 15 horas visto que o tempo de ação do cloro é de 10 horas, segundo suas instruções de uso.



Figura 37 – Corpo de fundo gerado na Amostra A.

Assim chegou ao pH desejado, porém o aspecto com turbidez como é possível visualizar em seu resultado final na Figura 38.

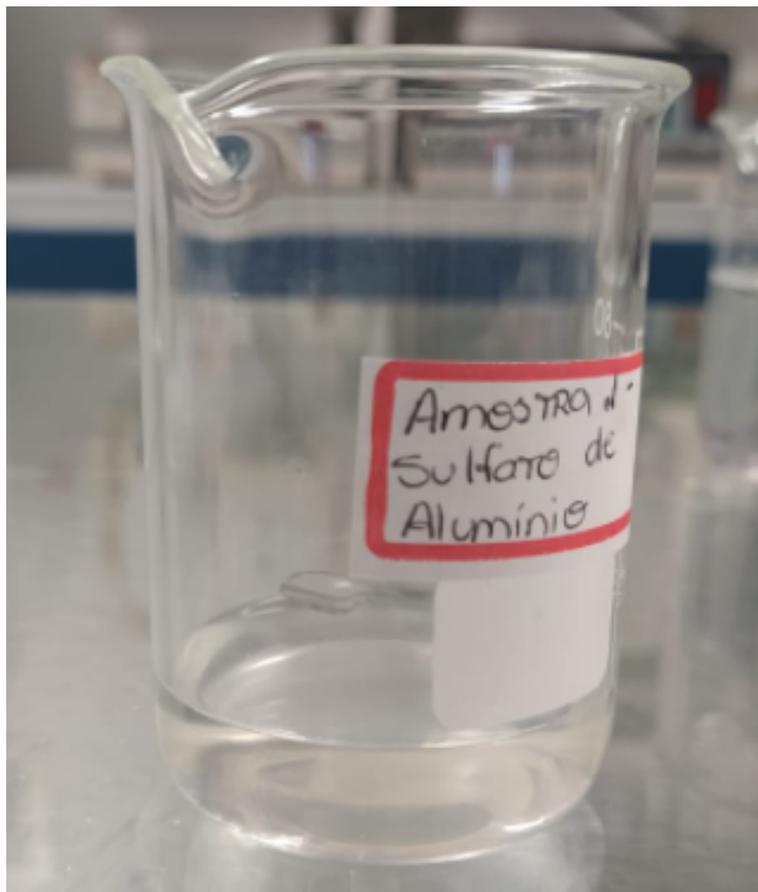


Figura 38 – Resultado final da Amostra A após o tratamento.

3.3.2 Amostra B

Primeiro adicionou-se 3g do Dicloroisoanurato de Sódio 45% e não apresentou alteração, então acrescentou 1g de Carbonato de Sódio, a solução foi deixada em descanso por 10 horas. Quando realizada a observação de como estava a solução, o pH estava em 10 e foi visível a decantação do minério presente além de espuma em sua composição.

Adicionou-se 1g de Clorohidróxido de alumínio, permaneceu em repouso por 20 horas e observou-se corpo de fundo, a água foi retirada com o auxílio da seringa e para a regulação do pH foi utilizada 0,5g de Carbonato de Sódio, adicionado aos poucos conforme pH foi sendo aferido até chegar em 7. Podemos observar o resultado da amostra na Figura 39.

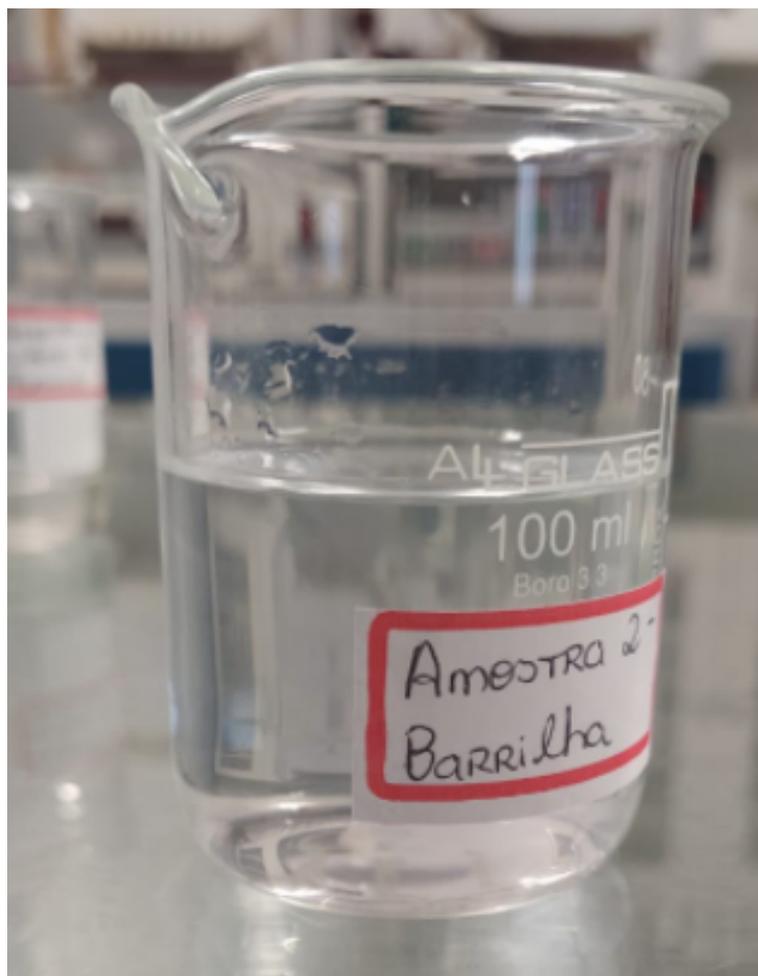


Figura 39 – Resultado final da Amostra B após o tratamento.

3.3.3 Amostra C

Inseriu 5 ml de Clorohidróxido de alumínio e permaneceu em repouso por 20 horas. Ocorreu a decantação, retirou-se a água limpa com o auxílio da seringa. Acrescentou-se 4g do Dicloroisoanurato de Sódio 45%, permaneceu em repouso por 10 horas. Foram observadas partículas de resíduos no meio da solução, adicionou-se então 1 ml do Clorohidróxido de alumínio e permaneceu em repouso por mais 10 horas.

Após o período do repouso, observou a decantação novamente. Retirou novamente a água resultante com a seringa e foi observado o pH em 0, como pôde-se observar a água não estava com pH adequado para consumo humano onde pode ocorrer desidratação caso ingerida. Sendo assim foi preparada uma mistura de 2g de Carbonato de Sódio em 20ml de água para uma concentração baixa de Carbonato de Sódio, com o intuito de conseguir chegar com exatidão no pH desejado. Inserindo gradualmente na Amostra chegou-se em 1,5 ml e o pH em 6, onde é considerado saudável para o consumo humano.



Figura 40 – Resultado final da Amostra C após o tratamento.

3.3.4 Amostra D

Adicionou-se 4g de Hipoclorito de Sódio, permaneceu em descanso por 15 horas. Observou-se um aspecto leitoso na água, adicionou-se 2 ml de Poli Dicloreto com o intuito de retirar as impurezas geradas, a solução permaneceu em descanso por 10 horas. Após o tempo, foi adicionado simultaneamente 4 g de Sulfato de Alumínio, 4 ml de Clorohidróxido de alumínio e 1 g de Carbonato de Sódio, aguardou-se mais 15 horas. Observou-se decantação do minério e limpeza da água.

Após o procedimento, as quatro amostras obtidas podem ser visualizadas na Figura

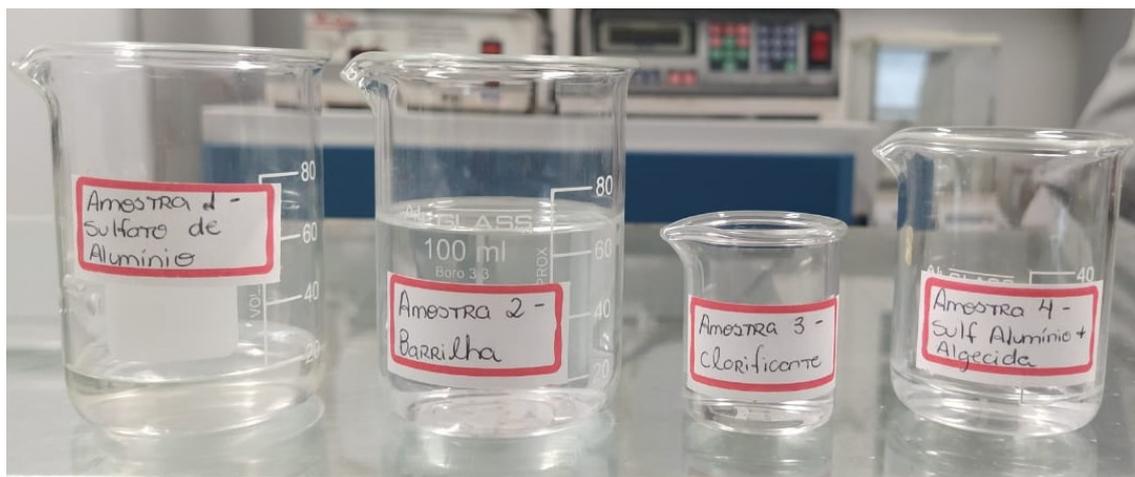


Figura 41 – Amostras de água pós purificação.

Foi realizada a análise UV-Visível nas quatro amostras da água após o processo.

4 Resultados e Discussões

4.1 Análises UV-Visível

Após os procedimentos experimentais para obtenção do grafeno, foram realizadas análises com o intuito de verificar qual o melhor e se o grafeno foi incorporado. Para isso, realizou-se análise nos dois procedimentos para obtenção do grafeno: método de Hammers e Eletrólise.

4.1.1 Grafeno

Foi possível observar que o óxido de grafeno obtido pelo método da Eletrólise estava com grande quantidade de água (Ligação O-H), indicando que era necessário uma redução melhor. O UV indicou presença do grafeno por meio da ligação C=C.

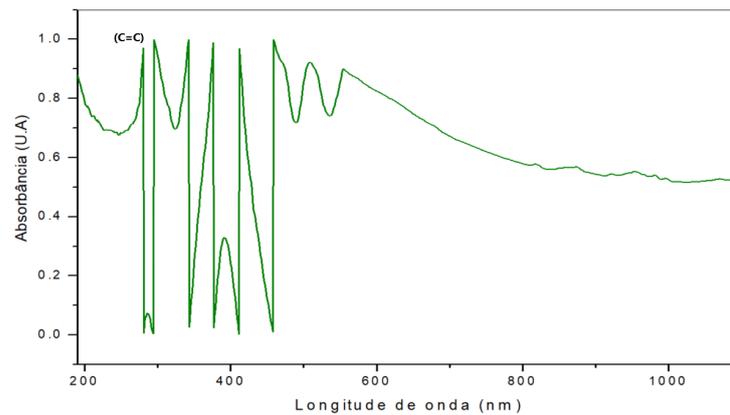


Figura 42 – Espectro UV-VIS grafeno pelo método da Eletrolise.

O óxido de grafeno obtido pelo método de Hammers mostrou eficácia comprovando que ocorreu a incorporação do grafeno com o enxofre, podendo ser observado na região 270 nm, a ligação C=C. E o enxofre (S) na região 210 nm.

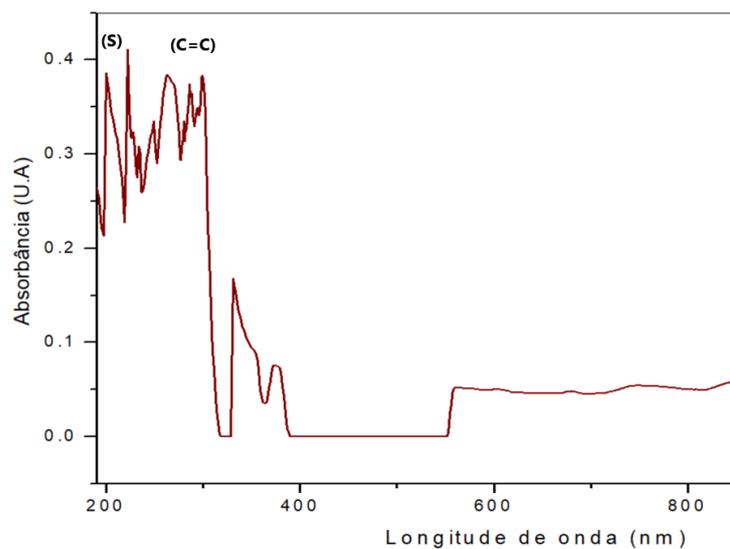


Figura 43 – Espectro UV-VIS grafeno com enxofre.

Foi observado que a água sintética foi incorporada com Chumbo e Níquel ao realizar o teste em água pura, Figura 44, e analisar a diferença com a água sintética, observando a presença das bandas do Chumbo e Níquel.

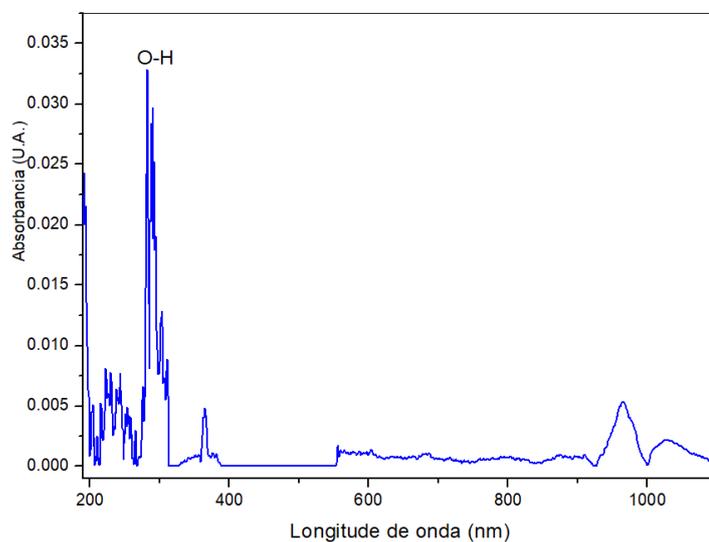


Figura 44 – Espectro UV-VIS água pura

Foi realizado um espectro referente a água sintética e água sintética com coletor (ácido oleico), podemos observar a banda de Chumbo (Pb) na região 560 nm e Níquel (Ni^{2+}) na região em 360-395 nm, indicando que sua incorporação realmente aconteceu.

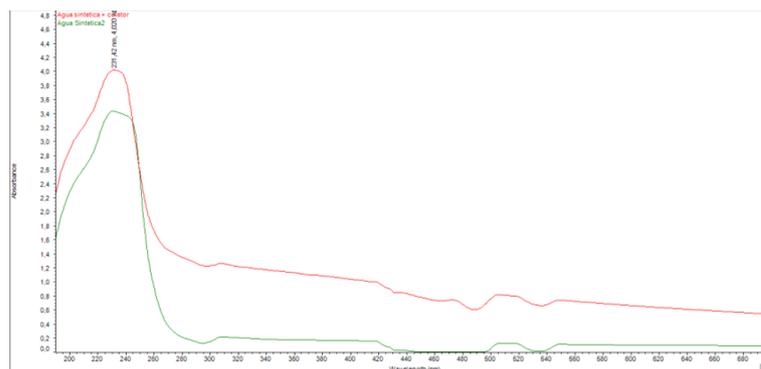


Figura 45 – Espectro UV-VIS água sintética

4.2 Análise FTIR

4.2.1 Grafeno

4.2.1.1 Método de Hammers

A Figura 46 mostra o espectro no infravermelho para o grafeno obtido pelo método de Hammers. É possível perceber que a banda na região de 3400 cm^{-1} (ligação O-H) característica de água é bastante intensa pois o grafeno sólido está dissolvido em água, a banda de média intensidade (ligação C-H) entre $2980\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ e uma banda fraca em 870 cm^{-1} também aparece devido a presença de água, a espectroscopia possui banda característica em 1550 cm^{-1} (C=C conjugado com anéis benzênicos respectivamente) típico de grafeno. Estes resultados são semelhantes ao obtidos no grafeno comercial ou padrão. Por tanto, confirma-se que o método de obtenção foi eficiente.

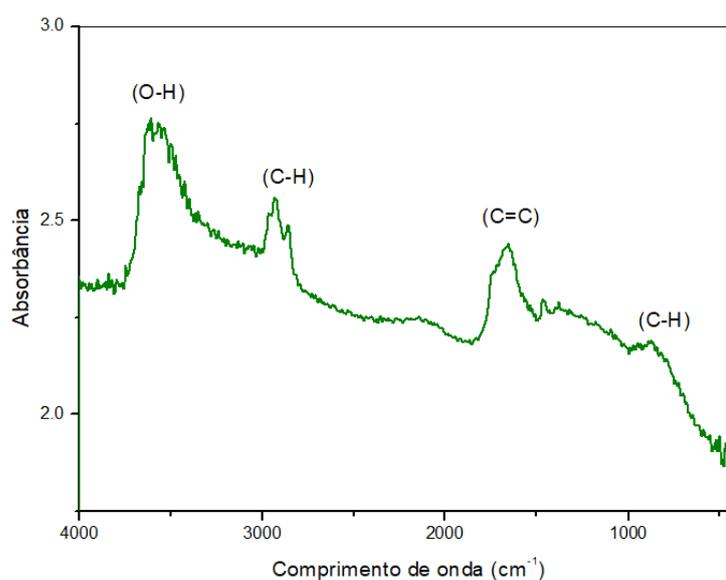


Figura 46 – Espectro Infravermelho do grafeno obtido pelo método de Hammers

4.2.1.2 Método da Eletrolise

Ao realizar o UV-Visível do grafeno pelo método de eletrolise, observou-se que havia uma grande quantidade de O-H (Água). Então foi feita a redução da água por meio do processo de evaporação do óxido.

O óxido de grafeno foi colocado por 40 minutos na chapa aquecedora, onde permaneceu aquecendo e a água sendo evaporada, como pode ser observado na Figura 47.



Figura 47 – Processo de evaporação do grafeno para redução da água

No espectros, ainda foi possível observar a presença da água. Porém em escala menor. Ainda sim, observou-se que o melhor grafeno era o do método de Hammers pela indicação da ligação C=C presente em maior concentração.

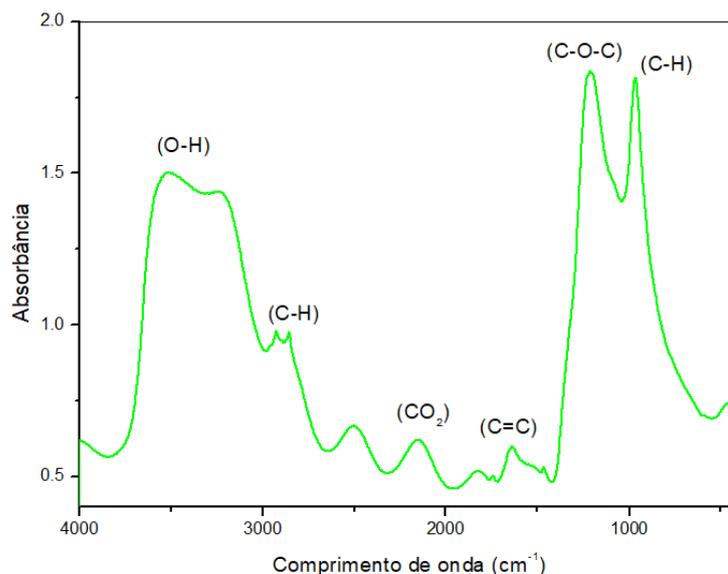


Figura 48 – Espectro Infravermelho do grafeno obtido pelo método da Eletrolise

4.2.2 Esponjas

A fim de comprovar a incorporação da esponja com o grafeno, realizou-se um comparativo da esponja de poliuretano e a nanoesponja com grafeno, possível observar na Figura 49. A esponja de poliuretano localiza-se na linha preta e a nanoesponja na vermelha.

Para a esponja PU, a vibração de alongamento de N-H ocorre em 3297 cm^{-1} . O pico a 2928 cm^{-1} é devido ao alongamento C-H de -CH₃ e -CH₂, e o pico a 2275 cm^{-1} é devido ao estiramento assimétrico de -NCO. Os picos em 1721 , 1644 e 1106 cm^{-1} estão associados ao alongamento C-O-C nos grupos amida, ureia e éter, respectivamente, e o pico a 1542 cm^{-1} é atribuído à banda amida.

Observa-se que a maioria dos picos característicos de PU, rGPU entre 1000 e 1800 cm^{-1} são semelhantes. Para as nanoesponjas, o pico em cerca de 3290 cm^{-1} se amplia e aumenta a intensidade em comparação, o que pode ser devido a uma sobreposição das vibrações de alongamento O-H e N-H. Os picos a 2870 e 2275 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento C-H e alongamento assimétrico NCO, respectivamente. Os espectros de IR da figura indicam que não foram formadas novas ligações nas esponjas revestidas de grafeno (rGPU).

Conforme demonstrado nos espectros, o grafeno pode ser facilmente revestidos nas superfícies dos poros em esponjas de poliuretano para formar esponjas rGPU.

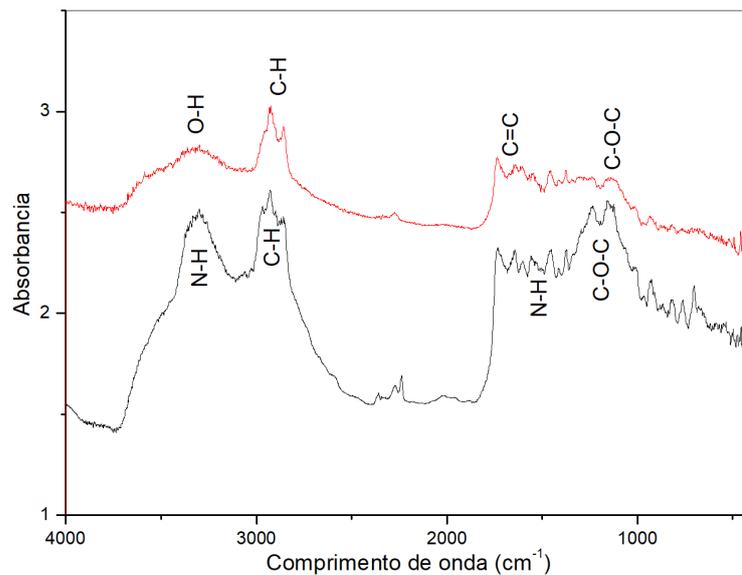


Figura 49 – Espectro Infravermelho comparação dos espectros PU e rGPU

4.3 Água sintética com a nanoesponja

Para teste inicial sobre a eficácia da nanoesponja revestida de grafeno, a inseriu na água sintética em agitação constante por 20 minutos. Foi observada que assim que inserida, a nanoesponja afundou. Após 10 minutos, subiu para a superfície novamente e não desceu mais.



Figura 50 – Nanoesponja em agitação constante na água sintética

Após retirada da nanoesponja, foi realizado o espectro UV-VIS referente a água contida na esponja, a água resultante no béquer onde a nanoesponja foi inserida. E comparado com o espectro realizado anteriormente da água quando foi sintetizada.

Pode-se observar a eficiência da esponja visto que os valores de Chumbo e Níquel presentes na água diminuíram após a presença da nanoesponja.

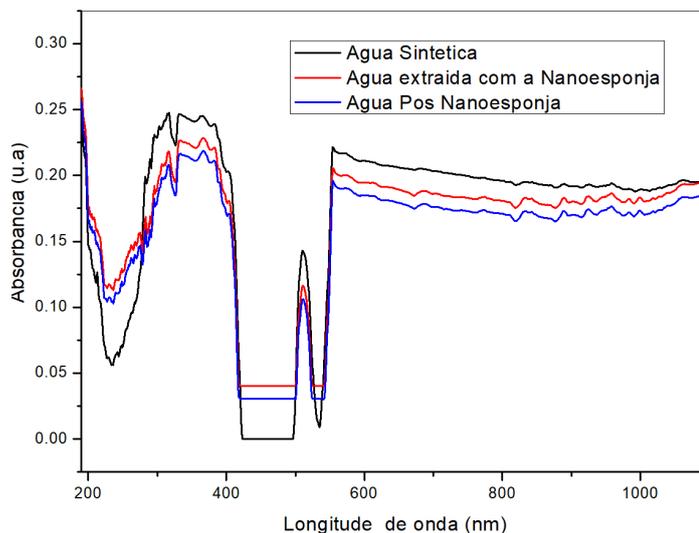


Figura 51 – UV-VIS comparativo das águas

4.4 Análises de eficiência da flotação e nanoesponja

4.4.1 Água com metais

A fim de identificar melhor a adsorção dos metais, foi realizado um UV-Visível separada dos metais presentes na água analisada e com o intuito de garantir uma melhor visualização. No espectro da água com níquel podemos observar sua banda intensa em 395 nm, conforme Figura 52.

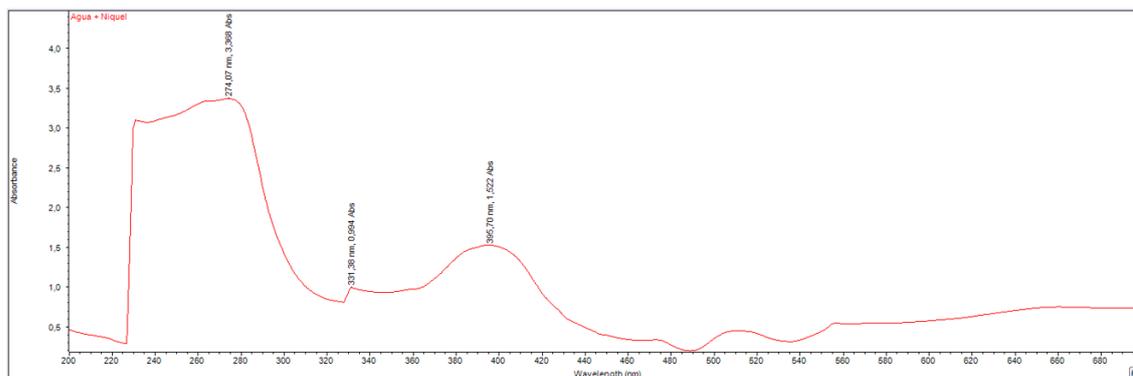


Figura 52 – UV-VIS Água com Níquel

Na figura 53, podemos observar a análise da água com chumbo e visualizar sua banda com maior intensidade em 560 nm, indicando a presença do metal.

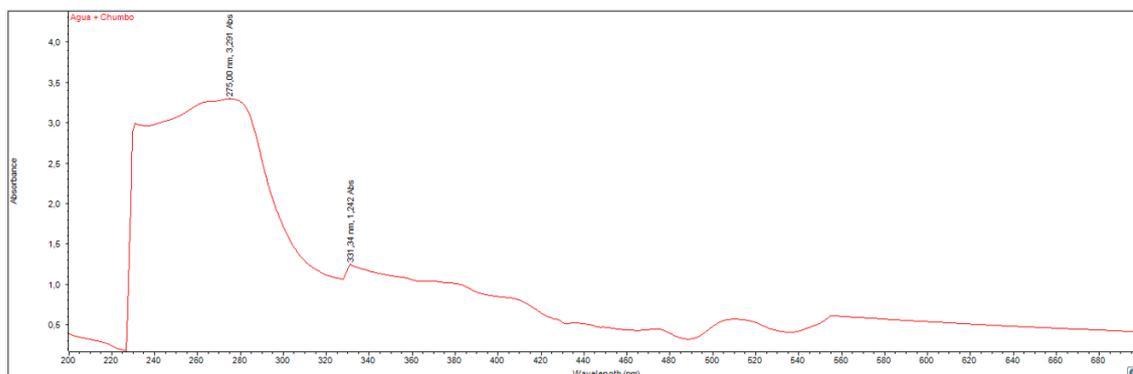


Figura 53 – UV-VIS Água com Chumbo

4.4.2 Flotação

Após realizada a flotação, a água passou pelo processo de filtração e então a nanoesponja foi inserida com a intenção de retirar os compostos e metais presentes. Na Figura 54 podemos observar a Água Composto 1 (Ferro + Areia) pós processo de flotação no espectro em azul, em marrom Água Composto 2 (Carvão) pós processo de flotação e em vermelho a água com níquel. De acordo com a análise UV-VIS realizada, podemos observar a adsorção completa do Níquel com a indicação que a banda 395 nm foi completamente removida. Comprovando então a eficácia da flotação e da nanoesponja com a intenção de capturar os metais presentes.

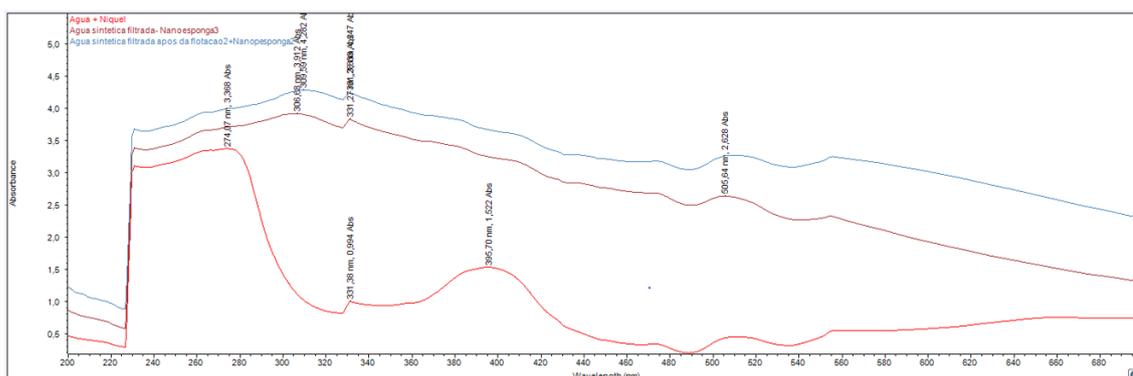


Figura 54 – UV-VIS comparativo das águas pós flotação e nanoesponja

Na Figura 55 podemos observar a Água Composto 1 (Ferro + Areia) pós processo de flotação em Azul, Água Composto 2 (Carvão) pós processo de flotação em marrom e em vermelho a água com chumbo. De acordo com a análise UV-VIS realizada, podemos observar a adsorção parcial do Chumbo com a indicação que a banda 560 nm permanece.

Após a verificação deste fato, foi tomada a providência de purificação e clarificação da água, assim ao passar por um novo processo com o objetivo de torna-lá mais limpa.

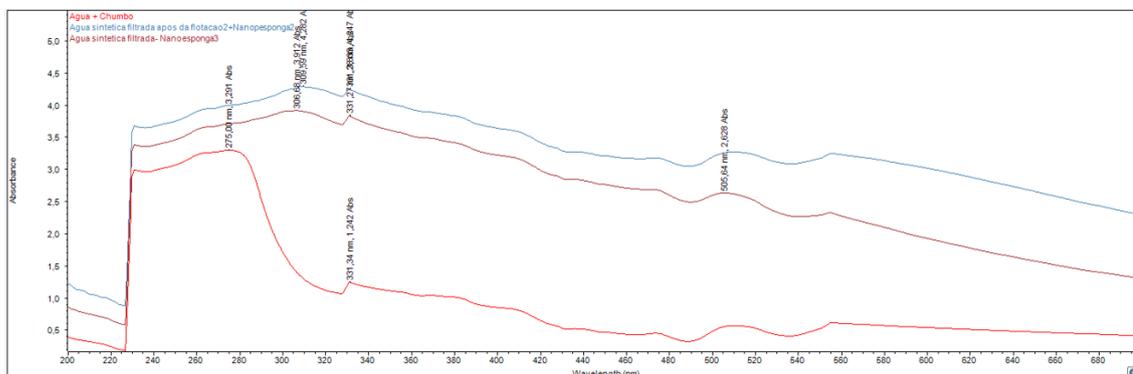


Figura 55 – UV-VIS comparativo das águas pós flotação e nanoesponja

4.5 Purificação

Após a realização da flotação e adsorção com nanoesponja, foi observado uma coloração branca na água (Figura 56) e presença de Chumbo em sua composição. Com o intuito de tornar a água própria mais limpa, foi realizado o processo de purificação e clarificação.

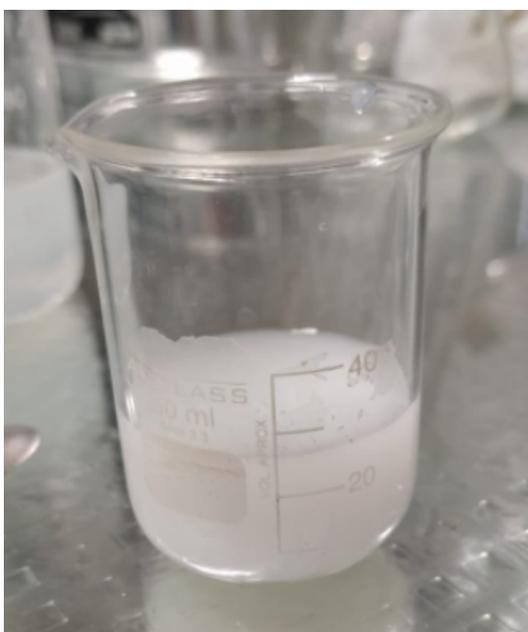


Figura 56 – Coloração da água após flotação e antes da purificação

De acordo com todo processo realizado, nas Amostras A, B e D ainda foi encontrada presença de Chumbo, conforme podemos visualizar na Figura 57. As águas ficaram

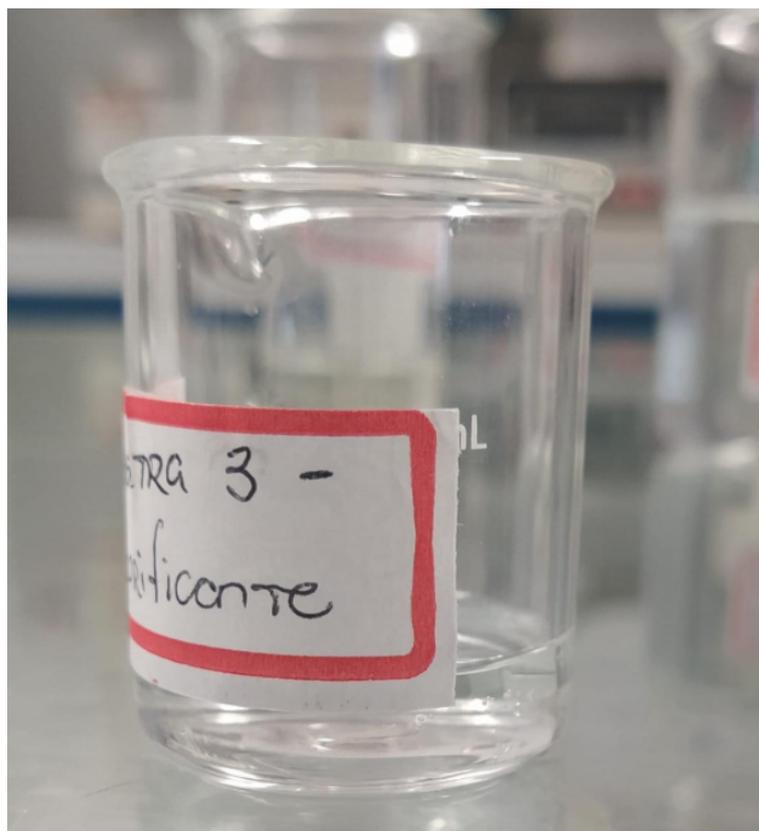


Figura 59 – Resultado da água purificada e indicada para uso.

5 Conclusão

Por conta da alta elevação da pandemia do Coronavírus, este trabalho precisou ser repensado e adequado as situações adversas que aconteceram. Sendo assim, testes avançados foram impossibilitados de serem realizados devido ao lockdown em Brasília e São Paulo, o que ocasionou o fechamento dos laboratórios da universidade por um grande período do semestre. Porém apesar da dificuldade foi de grande satisfação realizar este replanejamento onde obtive diversos conhecimentos e um resultado satisfatório para o plano proposto.

As pesquisas bibliográficas possibilitaram um ganho de conhecimento para a construção da parte escrita e prática do TCC2, na área da mineração, aplicação do grafeno com nanoesponjas, processo de flotação, tratamento e purificação da água. Acerca do conhecimento adquirido e resultados obtidos, pode-se concluir alguns pontos.

As análises realizadas no óxido de grafeno apresentaram bandas referentes à ligação C-C e C=C, que são características do grafeno. No entanto apresentaram também resquícios de ligação O-H, C-O e C-H provenientes da água utilizada e de óxido não reduzido, assim prejudicando a qualidade e efetividade do óxido de grafeno. Como a eficiência da obtenção do grafeno por método de Hammers é maior, decidiu-se funcionalizar este grafeno pela adição do enxofre.

Os compostos do enxofre possuem muita afinidade para absorver metais, assim em junção com o grafeno acredita-se em uma melhor eficiência da nanoesponja. Isto pode ser observado nas análises realizadas que se obteve uma boa funcionalização da nanoesponja revestida com grafeno e enxofre, visto que a água sintética após contato com a nanoesponja apresentou menores concentrações de minérios. Indicando assim que é possível retirar rejeito de mineração da água e torná-la com melhor qualidade.

A flotação mostrou-se eficiente na separação do minério, observando-se que ocorreu a flotação do composto de interesse na superfície da célula e a separação do rejeito. Foi observado que utilizando as nanoesponjas de grafeno revestidas com enxofre no rejeito da água de mineração, estas apresentam maior seletividade na adsorção do Níquel. Além disso foi possível observar que as nanoesponjas possuem a capacidade tanto da adsorção do níquel quanto da absorção do excesso de carvão no rejeito.

Para uma limpeza completa da água foi realizada a purificação, aonde com os materiais utilizados chegou-se a purificação completa, extinguindo todos os compostos que haviam sido inseridos em sua composição e tornando-a reutilizável no processo de flotação.

Concluiu-se que a flotação, as nanoesponjas de grafeno revestida com enxofre e a purificação foram completamente eficazes na remoção dos minérios e metais presentes na água, sendo assim comprovado que é possível recuperar as águas contaminadas provenientes de rejeito de mineração.

Referências

- ARAÚJO F. O.; SANTOS, F. B. T. Territórios minerários – desafios da gestão compartilhada e do fechamento de minas. o caso de minas gerais. XVI ENANPUR. Belo Horizonte, Brasil., 2015. Citado na página 20.
- BARRETO, M. L. Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o brasil. In: *Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil*. [S.l.: s.n.], 2001. v. 1, p. 94–100. Citado na página 19.
- BESENHARD, J. The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and nr4-graphite intercalation compounds in organic electrolytes. München 2, Alemanha, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- BROEKE J. VAN DEN; LANGERGRABER, G. W. A. On-line and in-situ uv/vis spectroscopy for multi-parameter measurements: a brief review. In: *Spectroscopy Europe*. [S.l.: s.n.], 2006. v. 18, p. 17–20. Citado na página 26.
- CALDARA J. A.; CORREA, J. C. G. Abordagem sobre a aplicação da flotação em coluna em beneficiamento mineral. Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural. Rio de Janeiro: UFRJ, 2010., 2010. Citado na página 27.
- FAUSTO, B. História do brasil. história do brasil cobre um período de mais de 500. anos, desde as raízes da colonização portuguesa até nossos dias. In: *Ouro e diamantes*. [S.l.: s.n.], 1996. v. 2, p. 98–100. Citado na página 19.
- FERREIRA, B. *Minas Gerais vira ‘refém’ da mineração em relação perigosa*. 2015. Publicado pelo jornal O Tempo. 2015. Disponível em: <<https://www.otempo.com.br/cidades/minas-gerais-vira-refem-da-mineracao-em-relacao-perigosa-1.1185431>>. Citado na página 15.
- FERREIRA, D. H. O. Principais etapas do tratamento de minérios itabiríticos do quadrilátero ferrífero. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011., 2011. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- FOGAÇA L.Z., V. J. B. V. S. M. Obtenção de grafeno por esfoliação eletroquímica em condições salinas seguida de dispersão em ultrassom. 2019. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 35.
- GIRACCA ECILA MARIA NUNES. ; NUNES, J. L. d. S. *Enxofre – Agrolink*. 2016. 2016. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/enxofre_361449.html>. Citado na página 25.
- LISBOA, W. *Ciclo do Enxofre - Bacterias Sulfitogenica*. 2015. Disponível em: <<https://prezi.com/whnr68fmklir/ciclo-do-enxofre-bacterias-sulfitogenica/>>. Citado na página 25.
- LIU, X. et al. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review. *Environmental Pollution*, v. 252, p. 62 – 73, 2019. ISSN 0269-7491. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749119305330>>. Citado na página 16.

- LOPES, G. M. Flotação direta de minério de ferro. 2009. 176 p. dissertação (mestrado em engenharia de minas) – programa de pós-graduação em engenharia mineral – ppgem. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2009., 2009. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 28.
- MARCANO D.C., K. D. B. J. S. A. S. Z. S. A. A. L. B. L. W. T. J. M. Improved synthesis of graphene oxide. 2010. Citado na página 24.
- MULLEN, K. P. S. Y. X. F. K. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. Dresden, Alemanha, 2015. Citado na página 24.
- NETO, E. F. Flotação. Belém, PA, 2012. 29 p., 2012. Citado na página 27.
- NOVOSELOV, A. G. K. The rise of graphene. Oxford Road, Manchester, M13 9PL, UK, 2007. Citado na página 24.
- NOVOSELOV A. K. GEIM, S. V. M. D. J. Y. Z. S. V. D. I. V. G. A. A. F. K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films. Department of Physics, University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK, 2004. Citado na página 16.
- OFFEMAN, W. H. R. Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society, Houston, Texas, EUA, 1958. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 29.
- OLIVEIRA M. S. SOUZA, M. D. Tratamento de minério i. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – Araxá. 2008. 219 p., 2008. Citado na página 27.
- OLIVEIRA, V. de Castro Oliveira e Daniela de C. A semântica do eufemismo: mineração e tragédia em Brumadinho. RECIIS, revista eletrônica de comunicação, informação inovação em saúde, 01 March 2019, Vol.13(1), 2019. Citado 4 vezes nas páginas 15, 16, 21 e 22.
- RESO. *Soluções Ambientais. Mineração e seus diversos tipos de resíduos*. 2015. Disponível em: <<http://resoambiental.com/2015/02/mineracao-e-seus-diversos-tipos-de-residuos/>>. Citado na página 15.
- RIBEIRO, M. *Após tragédia de Brumadinho, Fundação decreta morte do Rio Paraopeba em Pará de Minas*. 2020. Disponível em: <<https://g1.globo.com/mg/centro-oeste/noticia/2019/02/04/apos-tragedia-de-brumadinho-fundacao-decreta-morte-do-rio-paraopeba-em-para-de-minas.ghml>>. Citado na página 17.
- SANTOS A.X.; SILVA A.M.B.; VACCARI, G. S. W. Tratamento de emulsões de água em óleo no processamento primário do petróleo. 2010. Citado na página 23.
- SILVA, J. P. S. Impactos ambientais causados por mineração. In: *REVISTA ESPAÇO DA SOPHIA - Nº 08 – NOVEMBRO/2007 – MENSAL – ANO I*. [S.l.: s.n.], 2007. v. 1, p. 98–100. Citado na página 15.
- SILVERSTEIN R.M. BASSLER, G. M. T. Spectrometric identification of organic compounds. United States: John Wiley and Sons, 1991. Citado na página 26.
- SOARES, V. L. D. O. Flotação direta de minério de ferro proveniente do depósito jambreiro da região de Guanhães-mg. Belém, PA, 2012. 29 p., 2015. Citado na página 27.

SOUZA, C. D. Desenvolvimento de esponjas de nanotubos de carbono e sua aplicação em vazamentos de petróleo. Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.

THOMAS O.; BURGESS, C. Uv-visible spectrophotometry of water and wastewater. 2017. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.

YUE, M. J. L. Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent. 2013. Disponível em: <[JournalAppliedMaterials&Interfaces.Washington,DC,2013.](#)> Citado na página 16.