

ESTUDO DE DIFERENTES MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE AMINAS EM REJEITOS DA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO.

D.M. Araujo¹, M.I. Yoshida¹, C.F. Carvalho², F. Stapelfeldt³

¹ Departamento de Química – ICEX – Universidade Federal de Minas Gerais,
Belo Horizonte – MG.

² Departamento de Química – ICEB – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG

³ Consultor Engenharia Ambiental – R. Izabel Bueno, 241, sl 01, Belo Horizonte – MG
E-mail: danimara@qui.dout.ufmg.br

RESUMO

As eteraminas graxas são muito utilizadas na flotação de minério de ferro e, após a utilização, elas são descartadas para barragens de rejeitos. Visando a reciclagem de eteraminas contidas em efluentes, foi estudada a quantificação de uma eteramina comercial utilizando o corante verde de bromocresol, ninhidrina e cromatografia gasosa. Parâmetros estatísticos como exatidão, precisão, limite de detecção e confiança e teste de recuperação foram utilizados para validação e também para comparação entre as metodologias testadas. Os dados obtidos mostraram que o método do verde de bromocresol apresentou os melhores resultados, com limite de detecção abaixo de 1mg/l, e teste de recuperação acima de 98%. Além dos estudos estatísticos, foram feitos estudos para verificar capacidade de extração de eteramina, para estes experimentos foram realizados testes de flotação em bancada, em pH=10,5, utilizando a eteramina EDA 3B, amido e minério itabirítico. Após os testes, as amins contidas no rejeito e no concentrado foram determinadas por duas metodologias: o verde de bromocresol e a ninhidrina. Os resultados obtidos mostraram que a metodologia do verde de bromocresol apresentou os melhores resultados, com eficiência de extração de 98%, em média, enquanto que a ninhidrina apresentou eficiência de 60%, em média. A quantificação das amins nos rejeitos é importante para os estudos posteriores de viabilidade da reutilização da amina contida na água dos rejeitos.

PALAVRAS-CHAVE: Flotação; eteramina; reciclagem.

ABSTRACT

The ether amine fatty are commonly used in the flotation of iron ore, and after use are discarded in the tailings dams. Aiming to recycle these ether amines contained in effluents, the quantification of a commercial ether amine was studied using dye bromocresol green, ninhidrina and chromatography methods. Statistical parameters as accuracy, precision, detection limit, confidence limit and recovery test had been used for validation and also for comparison between the used methodologies. The statistical data obtained show that the method bromocresol green presented good accuracy and precision with a detection limit under 1 mg/L. The recovery obtained was 98.53%. Bench-scale flotation experiments were done to determine ether amine in effluents and solids. After the tests, the amine ones contained in reject and concentrate had been determined by two methodologies: the bromocresol green and ninhidrina. The bromocresol green method presented here rendered an extraction of ether amine contained in effluents and solids higher than 98%, while that the ninhidrina presented 60% efficiency. The quantification of amine in reject is important for the posterior studies viability of the reuse amine contained in effluent.

KEY WORDS: Flotation; ether amine; recycle.

1. INTRODUÇÃO

Os compostos de aminas têm sido utilizados na flotação de minerais desde o final dos anos 30. No Brasil, esses produtos estão entre os principais reagentes utilizados pela indústria mineral. Dentre os compostos de amina utilizados destacam-se as eteraminas, que são muito utilizadas na flotação de minério de ferro. Estima-se que aproximadamente 4000 toneladas de eteraminas sejam consumidas anualmente no Brasil. (DNPM, 2003).

Vários métodos são conhecidos para preparação de eteraminas. Um dos métodos mais comuns é a conversão de álcoois em nitrilas através da cianoetilação e, em seguida, hidrogenação catalítica da nitrila para aminas primárias, secundárias e terciárias. (Shaw e outros, 1982; Kirk-Othmer, 1979).

As eteraminas provenientes do processo de flotação são descartadas para barragens de rejeitos, onde após um período são degradadas (Chaves, 2001). O processo de degradação ainda não é conhecido, quais fatores teriam maior influência, biológico e/ou químico e, principalmente, quais produtos estariam sendo formados. As eteraminas também não possuem efeito nocivo confirmado, não há nenhuma legislação específica tanto no Brasil quanto no exterior.

Visando a reciclagem posterior destas eteraminas nas plantas de concentração, este trabalho tem por objetivo desenvolver um método de quantificação de eteraminas graxas presentes em efluentes da mineração de ferro.

Os métodos colorimétricos, envolvendo o uso de corantes orgânicos, foram utilizados intensamente para análise qualitativa e quantitativa de surfactantes e sais de amônio (Auerbach, 1943; Mukerjee, 1956; Bahr, 1977). O princípio do método do verde de bromocresol consiste na formação de um sal de amônio quaternário, entre a eteramina e o corante, em clorofórmio (Auerbach, 1943 e 1944).

Na década de 1970, a cromatografia gasosa foi utilizada na quantificação de aminas graxas utilizadas como coletores. (Degoul, 1974). Nos dias atuais, a cromatografia gasosa tem sido amplamente utilizada para a análise de aminas devido a inúmeras vantagens como simplicidade, alta sensibilidade e curto tempo de análise. As amostras podem ser analisadas por injeção direta no cromatógrafo, extração por solvente orgânico antes da análise ou ainda após derivatização. A derivatização é método alternativo e que tem sido empregado para a redução da polaridade de grupos aminos e para melhorar a detecção e separação das aminas (Kataoka, 1996).

No presente estudo foram utilizados 2 métodos colorimétricos para quantificação (verde de bromocresol e ninhidrina) e uma terceira metodologia utilizando cromatografia gasosa.

A eteramina comercial utilizada tem a seguinte fórmula estrutural: $R-O-(CH_2)_3-NH_3$

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização da Eteramina

A eteramina foi caracterizada através da espectrometria na região do infravermelho (IV), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectrometria de massa eletrospray e cromatografia gasosa.

As análises IV foram feitas utilizando-se janelas de KBr, em um aparelho Perkin Elmer Spectrum GTX - FTIR. Os espectros foram obtidos por varredura na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

As curvas TG foram obtidas em uma termobalança TG50 da Mettler. As condições de análise foram: faixa de temperaturas: 25 a 750°C; razão de aquecimento: 10°C min^{-1} ; gás de arraste: N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1} .

As análises por DSC foram realizadas em um equipamento DSC 50 da Shimadzu, e as condições de análise foram as seguintes: temperatura de resfriamento: -120°C; temperatura final: 400°C; razão de aquecimento: 10°C min^{-1} ; gás de arraste: Hélio com fluxo de 50 mL min^{-1} .

2.2 Metodologias utilizadas para quantificação

Para a metodologia do verde de bromocresol, as amostras foram colocadas em um funil de decantação juntamente com o corante verde de bromocresol, tampão em pH=5, e clorofórmio, ocorrendo a formação de um composto colorido que é solúvel no clorofórmio. As medidas de absorvância destes compostos foram feitas em um espectrofotômetro Merck-SQ118, em 409nm.

Em outra metodologia, as amostras foram colocadas em presença da ninhidrina, em meio alcoólico, ocorrendo a formação de um produto de coloração púrpura. As medidas de absorvância foram feitas no espectrofotômetro 700-Femto em comprimento de onda de 409nm.

A análise CG foi realizada após derivatização da eteramina utilizando anidrido trifluoroacético. O aparelho utilizado foi um CP 3380 da Varian, com detector de ionização de chama (FID). A coluna capilar utilizada foi a BP10 de polaridade intermediária, composta de 14% de cianopropilfenil-dimetil-siloxano. As condições comatográficas foram: Coluna: 100°C, 1 min, 5°C/min, 260°C; Injetor: 250°C; Fonte e detector: 250°C; Volume de injeção: 1 µL.

2.3 Análise Estatística

Os parâmetros utilizados foram os mais usuais tais como: exatidão, precisão, limite de detecção, limite de confiança e teste de recuperação (Wood, 1999; Green, 1996). Os limites de detecção e de confiança foram determinados através do quadrado da diferença entre cada par de branco. Para isto, foram preparados dois brancos e determinadas as concentrações dos mesmos. Todos os testes realizados foram repetidos 6 vezes. Para o teste de recuperação foi utilizado um padrão de 25ppm e uma amostra de efluente proveniente da flotação contendo todos os reagentes utilizados (amina, amido, minério).

2.4 Quantificação de amostras

Para a determinação da eteramina em efluentes foram feitas flotações em bancada utilizando procedimentos descritos em Stapelfeldt (2002). Para ajuste do pH em todas as etapas necessárias foi utilizado NaOH e HCl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da eteramina

O espectro de massas obtido mostra vários picos, o que é justificável por ser uma amostra comercial e que possui várias impurezas. O pico com m/z em 216 apresenta-se em maior concentração em relação aos outros compostos. Com este resultado, pode-se dizer que a eteramina apresenta predominante o grupo R com 10 átomos de carbono.

No espectro IV da eteramina (figura 3), observa-se a presença de bandas referentes aos estiramentos N-H (do íon eteramônio formado) (3361cm^{-1}), C-H ($2956\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$), C-O (do éter), (1113 cm^{-1}), C=O (carbonila ácido acético), (1574 cm^{-1}) e deformação angular de N-H (1464 cm^{-1}) C-H ($1403\text{ e }1379\text{ cm}^{-1}$) [16].

Para a curva de DSC, observou-se que em 167°C surgiu o pico endotérmico referente à temperatura de decomposição da eteramina (figura 3). Nas temperaturas de aproximadamente 106°C e 130°C também tem-se eventos endotérmicos que podem estar relacionados com a decomposição de produtos secundários presentes na eteramina. Em aproximadamente 10°C ocorreu um evento exotérmico seguido de um evento endotérmico, isto pode ser devido a uma cristalização seguida de uma fusão. O pico em aproximadamente -100°C pode estar relacionado com temperatura de amolecimento da eteramina.

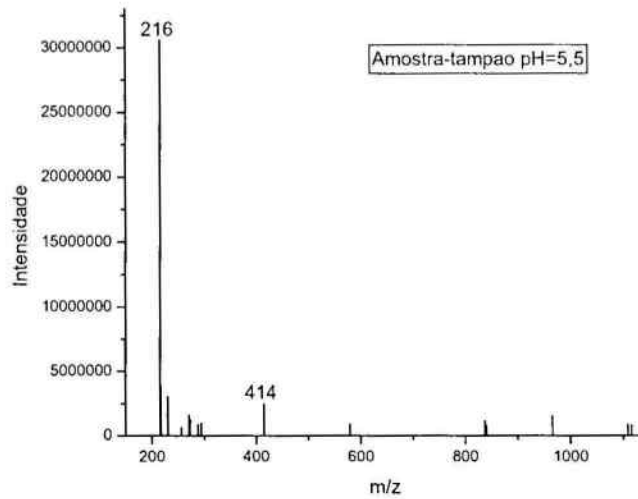


Figura 1. Espectro de massas da eteramina.

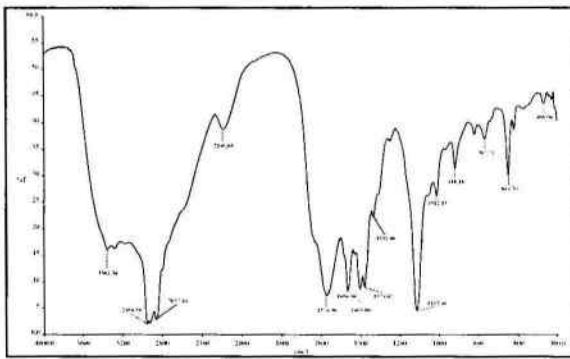


Figura 2. Infravermelho EDA 3B

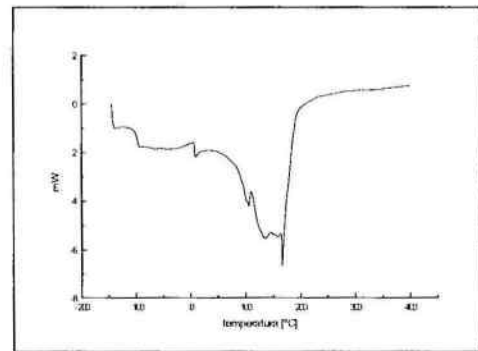


Figura 3. Curva DSC para a eteramina

3.2 Quantificação

De acordo com as curvas de calibração da eteramina pelos métodos do verde de bromocresol, ninidrina e CG, tem-se os seguintes coeficientes de correlação apresentados na tabela I.

Tabela I. Coeficiente de determinação obtido através da curva de calibração para cada método.

Método	R ²
VB	0,9993
NN	0,9980
CG	0,9976

(NN = ninidrina; VB = verde de bromocresol; CG = cromatografia gasosa)

Na quantificação por CG, os cromatogramas obtidos mostram um pico com tempo de retenção em aproximadamente 7,7 minutos relacionado provavelmente ao produto principal da amostra de eteramina. Todas as amostras analisadas apresentaram correlação com a área do pico e a concentração de eteramina presente na amostra. Mas não houve ainda reprodução aceitável dos resultados obtidos.

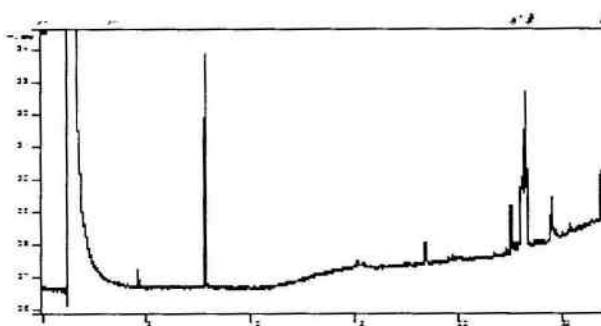


Figura 2. Cromatograma eteramina após extração com clorofórmio e derivatização com TFAA.

Os estudos estatísticos foram feitos com as metodologias do verde de bromocresol e ninhidrina devido a falta de reprodutibilidade para o método de quantificação utilizando a cromatografia.

Os dados estatísticos apresentados na tabela II mostram que, o método do verde de bromocresol apresentou os menores desvios absolutos e relativos, apresentando melhor precisão e exatidão. Ambos apresentaram limite de detecção abaixo de 1mg.L^{-1} , mas o método do verde de bromocresol mostrou também menor valor, o que torna o mesmo um método de análise confiável.

Tabela II. Análise Estatística Verde de Bromocresol e Ninhidrina.

	Desvio Absoluto (%)	Desvio relativo (%)	Limite de detecção (mg.L^{-1})	Limite de Confiança (mg.L^{-1})
NN	31,81	37,70	0,97	7,16
VB	1,15	3,53	0,59	0,65

(NN = ninhidrina; VB = verde de bromocresol)

Com a finalidade de comparar a eficiência na extração da eteramina de amostras reais foram feitas flotações onde os produtos foram analisadas pelos métodos VB e NN. Os resultados apresentados na tabela III mostram que a quantificação feita pelo método do verde de bromocresol apresentou melhor eficiência de extração para as frações sólidas, confirmando a deficiência existente no método da ninhidrina para quantificação de eteraminas em amostras sólidas.

Tabela III. Rendimento na extração para o método do verde de bromocresol e ninhidrina.

	Flotado líquido	Flotado sólido	Concentrado líquido	Concentrado sólido	Total de amina extraída (mg)	Rendimento extração (%)
Quantidade de amina extraída (mg) - VB	14,52	21,04	3,91	5,86	45,33	98,5
Quantidade de amina extraída (mg) - NN	13,16	9,00	5,00	0,93	22,09	61,1

Para o método do verde de bromocresol, o qual apresentou os melhores resultados foi feito, ainda, testes para verificar a influência na análise da polpa de alimentação e do amido, que são utilizados no processo de concentração do minério de ferro. Os resultados estão demonstrados na tabela IV. As concentrações encontradas foram baixas.

Tabela IV. Influência do amido e polpa de alimentação na quantificação da amina.

Amostra	absorvância	Concentração (mg.L ⁻¹)
Amido (20mg.L ⁻¹)	0,040	0,897
Polpa de alimentação	0,010	0,343

4. CONCLUSÕES

Das metodologias para quantificação utilizadas, o método do verde de bromocresol apresentou os melhores resultados, mostrando alta precisão e exatidão e também bom rendimento na extração da eteramina.

Teste utilizando CG para quantificação não foram satisfatórios, mas novas tentativas estão sendo feitas pois o mesmo é um método rápido e para outros compostos de aminas apresentam alta eficiência.

5. REFERÊNCIAS

- Auerbach, M.E. Germicidal Quaternary Ammonium Salts in Dilute Solution. *Ind. Eng. Chem., Anal.* vol. 15, p. 492, 1943.
- Auerbach, M.E. Colorimetric Assay of Quaternary Ammonium Salts. *Ind. Eng. Chem., Anal.* vol. 17, p. 739, 1944.
- Bahr, A. Amin-Restkonzentrationen in Abwässern der Eisenerzflotation. *Bd. 30, H.12, Harzburg, Germany*, 1977.
- Biswas, H. K. & Mandal, B. M. Extraction of Anions into Chloroform by Surfactant Cations. *Analytical Chemistry*, vol. 44, n° 9, pp. 1636-1639, 1972.
- Chaves, L. C. Estudo de resíduos sólidos gerados na flotação de minério de ferro: Quantificação e decomposição de aminas no meio ambiente. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, 90p., 2001.
- Degoul, P. C. J. Analysis of Alkylamine Flotation Collectors by Gas Chromatography Following Solvent Extraction Separation and Trifluoroacetylation. *Institution of Mining and Metallurgy*, 317, pp 228-230, 1974
- DNPM. Reserva e produção mineral em 2002, v. 23, p. XIII-XV, Brasília, 2003.
- Green, M.J. A practical guide to analytical method validation. *Anal. Chem. News and Features*, p. 305A-309^a, 1996.
- Kataoka, H. Derivatization reactions for the determination of amines by gas chromatography and their applications in environmental analysis (review). *Journal of Chromatography A*, 733, 19-34, 1996.
- Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third edition, vol. 7, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
- Mukerjee, P. Use of Ionic Dyes in the Analylis of Ionic Surfactants and Other Ionic Organic Compounds. *Analytical Chemistry*, vol. 28, n° 5, pp. 870-873, 1956.
- Shaw, D.L.; McGlothlin, Q.T.; O'Brien, B.M.; Keck, J.W.; Freyberger, W.L. Branched alkyl ether amines as iron ore flotation aids. *United States Patent*, 4,319,987, 1982.
- Stapelfeldt, F., Carvalho, C. F., Chaves, L.C., Reis, O. B. Quantificação, decomposição e reciclagem de aminas nos resíduos de flotação reversa de minério de ferro. *Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios*, v. 1, p. 228, Recife, Brasil, 2002.
- Wood, R. How to validate analytical methods. *Trends Anal. Chem.*, v 18, p. 624-632, 1999.