

QUANTIFICAÇÃO E RECICLAGEM DE ÉTER-AMINAS EM REJEITOS DA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

Fernanda M.F. da Silva^(*), Alexandre A. dos S. Gonçalves, Leila N. Deniz & Cornélio F. Carvalho

(*) Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais – Departamento de Geologia / Universidade Federal de Ouro Preto. Rua José Resende Costa Pai, 534 – Inconfidentes. Ouro Branco/MG CEP 36420-000. E-mail: fernandamarafonseca@hotmail.com

RESUMO

As éter-aminas graxas são muito utilizadas na flotação de minério de ferro e, após a utilização, elas são descartadas para barragens de rejeitos. As éter-aminas possuem um alto custo e seu descarte no meio ambiente pode gerar grandes impactos ambientais, assim o presente trabalho tem por objetivo remover e quantificar estas substâncias presentes no resíduo gerado.

Os testes de flotação em bancada, foram realizados, em pH = 10, 5, tendo o amido como depressor dos óxidos de ferro e as aminas Flotigan EDA 3B e F2835 como coletores para a sílica. Cada fração destes ensaios foi submetida à separação sólido/líquido através da centrifugação.

A partir dos resultados é possível afirmar que a quantificação de éter-amina pelo método do verde de bromocresol, em todas as frações da flotação (+0,149 a - 0,044 mm), é viável. Nas frações compreendidas entre (-0,053 +0,044) e (- 0,044 mm), o teor de éter-amina foi elevado no concentrado sólido, indicando que para tais tamanhos poderia se utilizar uma menor quantidade de éter-amina e uma quantidade maior de depressor, em estudos futuros. Na fração de (-0,149 + 0,105mm) o flotado líquido apresentou as maiores concentrações de éter-amina, mas a baixa recuperação de ferro nessa faixa granulométrica torna inviável sua utilização em larga escala quando se pensa em tratamento de minério.

PALAVRAS-CHAVE: Flotação reversa, reciclagem, aminas graxas.

ABSTRACT

The ether-amine greases are widely used in flotation of iron ore and, after use, they are discarded to the tailings dams. The ether-amines have a high cost and its disposal in the environment can create substantial environmental impacts, so this work is to remove and quantify these substances in the waste generated.

The tests of flotation in row of seats, they were carried out, in pH = 10, 5, tend towards the starch like depressor of the oxides from iron and the amines Flotigan EDA 3B and F2835 like collectors for the silica. Each fraction of these tests was subjected to the separation solid / liquid through the centrifugation.

From the results it can be said that the quantification of ether-amine by the method of bromocresol green in all fractions of the flotation (+0,149 to - 0,044 mm) is feasible. In between fractions (-0,053 +0,044) and (- 0,044 mm), the content of ether-amine was high in concentrated solid, indicating that for such sizes could use a smaller amount of ether-amine and a larger amount of depressor in future studies.

In the fraction of (-0,149 + 0,105 mm) the liquid float the net had the highest concentrations of ether-amine, but the low recovery of iron in the band size makes its use unfeasible in large scale when you think of ore processing.

KEY WORDS: Reverse flotation, reuse amine, amines greases.

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 éter - aminas, que são muito utilizadas na flotação de minério de ferro.

As aminas graxas são compostos que contêm um ou mais átomos de nitrogênio ligados a um grupo alquil de 6 ou mais átomos de carbono. As cadeias carbônicas podem variar no tamanho e grau de insaturação, as quais dependem da matéria prima utilizada, além disso, as mesmas se constituem na porção hidrofóbica das aminas. As principais fontes dessas cadeias carbônicas são os ácidos graxos derivados de óleos vegetais e gorduras animais.

Após a utilização dos compostos de aminas no processo de flotação, as mesmas são descartadas para as barragens de rejeito, onde permanecem. Estima-se que aproximadamente 5500 toneladas de derivados de amina sejam utilizados anualmente no Brasil em processos de flotação (Neder, 2005). A expectativa para os próximos anos é que o consumo de amina deverá aumentar devido à crescente demanda mundial por minério de ferro.

As éter - aminas provenientes do processo de flotação são descartadas para barragens de rejeitos, onde após um período são degradadas (Chaves, 2001). Araujo (2007) mostrou que o processo de degradação, nas barragens de rejeito, ocorre através de microorganismos. Nas amostras provenientes da barragem de rejeitos a bactéria identificada como responsável pela degradação foi a *Serratia marcescens* e nas amostras da flotação em bancada foi a *Enterobacter cloacae*. Os estudos realizados sobre o comportamento das bactérias mostraram que o minério de ferro exerce papel fundamental fornecendo os minerais essenciais para o crescimento. Os testes de biodegradação realizados com a *Serratia marcescens* revelaram a grande influência da temperatura e da concentração na velocidade de degradação da éter - aminas EDA 3B (Carvalho et al., 2007).

Alguns estudos sobre a degradação de aminas graxas por microorganismos têm sido realizados. Yoshimura et al. (1980) estudou a degradação de várias aminas graxas e utilizou a bactéria *Pseudomonas sp.* Através do monitoramento da demanda bioquímica de oxigênio observou-se então a suscetibilidade de aminas graxas para biodegradação (Yoshimura et al., 1980). Van Ginkel et al. (1995), também estudaram a biodegradação da dodecilamina pela *Pseudomonas sp.*, em 1 semana houve cerca de 80% de degradação da amina pela bactéria. Outra bactéria utilizada em estudos de biodegradação foi a *Bacillus polymyxa* (Deo & Natarajan, 1998; Chocklingam et al., 2001), a qual mostrou ser capaz de biodegradar a dodecilamina, a bactéria estaria retirando do meio o carbono e o nitrogênio requeridos para o seu crescimento, gerando no meio polissacarídeo, proteínas e ácidos graxos durante o metabolismo (Deo & Natarajan, 1998), a utilização de microorganismos neste caso é benéfica, pois os produtos formados são menos tóxicos que os precursores.

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 do bromocresol consiste na formação de um sal de amônio quaternário, entre a éter-aminas e o corante, em clorofórmio (Auerbach, 1943 e 1944).

O presente trabalho teve por objetivo quantificar as aminas residuais geradas no processo flotação do minério de ferro. Os efluentes e resíduos gerados contêm ainda significativas concentrações de minério de ferro, além de compostos orgânicos constituídos de uma composição variável de aminas alifáticas. É importante, portanto, caracterizar este rejeito industrial, para verificar os possíveis danos, que tal material possa levar ao ambiente, além de estudar a possibilidade de reciclar este importante insumo industrial.

2. METODOLOGIA

A amostra de minério utilizada para os testes de flotação em bancada foram coletadas do underflow do hidrociclone que alimenta a flotação convencional de uma grande mineradora do Estado de Minas Gerais. A separação granulométrica foi realizada através de peneiramento nas faixas de -0,149 a +0,044mm. A determinação de ferro foi realizada por titulação segundo a ABNT (2003).

Cada fração granulométrica, bem como o minério sem peneiramento, foram submetidos a uma flotação em bancada. Os coletores utilizados foram a éter-monamina Flotigam EDA 3B e éter-diamina Flotigam 2835, ambas produzidas e distribuídas pela empresa Clariant®.

Os experimentos foram realizados em uma célula de flotação de bancada da marca Denver com uma cuba de 2 litros. As condições dos testes foram: 1200 rpm, 45% de sólidos, condicionamento do amido por 5 minutos e condicionamento do coletor por 1 minuto e remoção da espuma. Os testes foram realizados em pH = 10,5 e dosagem do coletor de 46g/t em solução de éter-monamina Flotigam EDA 3B e éter-diamina Flotigam 2835 em uma mistura de 75% e 25% em massa, respectivamente.

Para avaliar o rendimento de extração e quantificação do minério de acordo com a granulometria os ensaios de flotação foram realizados em triplicata, sendo em cada teste adicionado 46 mg de éter amina.

Após a flotação, o concentrado e flotado foram centrifugados e não filtrados como em experimentos anteriores (Araujo, 2007), pois verificou-se que uma pequena fração da éter-amina estava ficando retida no papel durante a filtração, e posteriormente analisou as frações líquidas e sólidas.

Para quantificação das éter-aminas presente nas amostras de rejeito (fase sólida e fase líquida) foi utilizado o método colorimétrico do verde de bromocresol (Carvalho et al. 2007). O aparelho para leitura de absorbância utilizada foi o espectrofotômetro Biospectro modelo 2500UV, com comprimento de onda de 405nm, e cubeta de vidro de 10mm. O branco para leitura foi feito com água destilada, substituindo as amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Método do Verde de Bromocresol

A curva de calibração para a mistura de EDA 3B/F 2835 obtida é apresentada na Figura 3.1. A curva de calibração é linear nas concentrações de éter - amina de 1 a 50 mg L⁻¹. O coeficiente de correlação obtido foi R² = 0,99711.

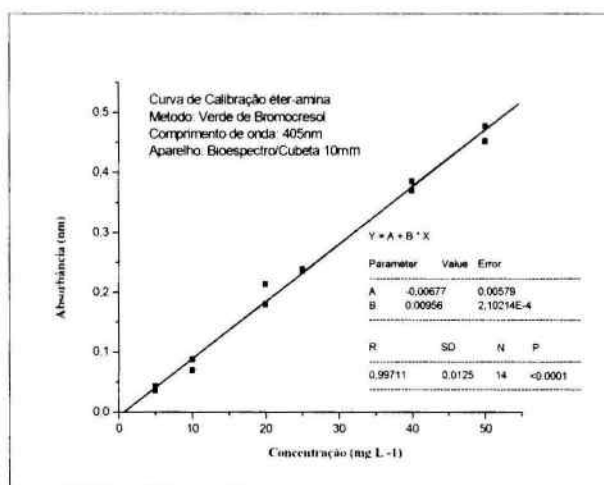


Figura 3.1. Curva analítica para 75% de éter-diamina e 25% de éter-monoamina pelo método de verde de bromocresol.

3.2. Avaliação do Rendimento de Extração em Amostras Peneiradas dos Testes de Flotação

Para avaliar o rendimento na extração e quantificação de amina foram realizados vários testes de flotação, sendo adicionado em cada teste 46 mg de éter - amina. Na tabela I tem-se a média dos valores encontrados para os testes de flotação, realizados em triplicata, de acordo com a granulometria. A quantidade de éter-amina extraída foi, em média, 45,2 mg, com um rendimento de 98,26%.

O flotado líquido foi o que apresentou maior concentração de éter - amina, dentre as granulometrias analisadas. Esse elevado valor indica a possibilidade de reutilização da mesma nesta fração do flotado. Observa-se na tabela 3.1 que com a redução da faixa granulométrica, há uma diminuição de éter-amina extraída. O concentrado líquido apresentou a menor concentração das frações analisadas.

Tabela I. Quantidade de éter-amina extraída em função da granulometria.

Granulometria (mm)	Flotado Líquido (mg)	Flotado Sólido (mg)	Concentrado Líquido (mg)	Concentrado Sólido (mg)	Total de amina extraída (mg)
Minério Bruto	14,68	14,69	7,17	9,81	46,35
-0,149 +0,105	20,4	12,5	10,6	5,2	48,7
-0,105 +0,074	17,4	11,9	9,2	7,1	45,6
-0,074 +0,053	13,6	11,6	8,5	13,9	47,6
-0,053 +0,044	10,9	10,5	7,3	14,1	42,8
-0,044	10,7	8,1	6,9	15,5	41,2
Média (mg)	14,6	10,9	8,5	11,2	45,2

A tabela II mostra a quantidade de éter-amina extraída em porcentagens. Verifica-se que na fração do flotado líquido a porcentagem diminui em relação à redução da granulometria, porém uma grande porcentagem de amina extraída é encontrada no concentrado sólido da granulometria mais fina. Analisando as frações separadamente em relação às granulometrias, cerca de 44,35% e 37,82% da éter-amina quantificada encontra-se na fração líquida do flotado da granulometria de - 0,149 mm a + 0,105 mm e -0,105 a + 0,074 respectivamente, justificando então a importância em se estudar a possibilidade de reutilização das éter-aminas encontradas nesta fração do flotado, em comparação aos resultados obtidos em flotação de minério bruto - sem peneiramento, descritos na tabela 3.2.

Tabela II. Quantidade de éter-amina extraída em porcentagens (%).

<i>Granulometria (mm)</i>	<i>Flotado Líquido (%)</i>	<i>Flotado Sólido (%)</i>	<i>Concentrado Líquido (%)</i>	<i>Concentrado Sólido (%)</i>
Minério Bruto	31,95	31,93	15,58	21,32
- 0,149 + 0,105	44,35	27,17	23,04	11,3
-0,105 + 0,074	37,82	25,87	20,0	15,43
-0,074 + 0,053	29,56	25,21	18,47	30,21
-0,053 + 0,044	23,69	22,82	15,87	30,65
- 0,044	23,26	17,61	15,0	33,69

Os teores de ferro da fração do flotado e concentrado sólido em função da granulometria são apresentados na tabela III. Em relação às análises de ferro verifica-se uma porcentagem maior na granulometria mais fina de - 0,044 mm no concentrado sólido, sendo um valor aceitável na fabricação de pelotas de alto forno e redução direta, que necessitam de uma concentração mínima de 67,8 % e 67,9 % de ferro respectivamente. A recuperação de ferro no minério bruto e desta fração fina são análogas, porém a quantidade de éter-amina do flotado líquido extraída nessa granulometria é inferior a do flotado líquido do minério bruto, mostrando que em termos de reutilização da éter-amina é mais interessante trabalhar com o minério bruto.

Tabela III. Análise de ferro em função da granulometria.

<i>Granulometria (mm)</i>	<i>Flotado Sólido (% Fe)</i>	<i>Concentrado Sólido (% Fe)</i>
Minério Bruto	13,23	62,60
- 0,149 + 0,105	3,75	36,37
-0,105 + 0,074	2,68	42,99
-0,074 + 0,053	5,64	54,01
-0,053 + 0,044	14,49	66,04
-0,044	35,81	67,87

Analisando-se a tabela IV verifica-se, que a maior recuperação do ferro, ocorre na faixa granulométrica de -0,074 + 0,053 mm, sendo cerca de 5% maior do que a do minério sem o peneiramento. Este resultado sugere aprofundar este estudo, pois se realmente, nesta faixa granulométrica, a eficiência é maior, conforme indica estes estudos, poderia se pensar em atuar na planta industrial.

Tabela IV. Recuperação de ferro em função da faixa granulométrica.

<i>Granulometria(mm)</i>	<i>Recuperação de Ferro (%)</i>
Minério Bruto	74,87
-0,149 + 0,105	61,20
-0,105 + 0,074	62,50
-0,074 + 0,053	79,00
-0,053 + 0,044	65,80
- 0,044	65,30

4. CONCLUSÕES

Na etapa dos testes de flotação em bancada, através da quantificação pelo verde de bromocresol, utilizando minério bruto, o flotado líquido apresentou maior concentração de éter-amina e o concentrado líquido a menor concentração. Com esse resultado no flotado líquido, poderia-se pensar na reutilização da água do flo-

tado, porém de acordo com Chaves (2001) as éter-aminas depositadas nas barragens de rejeito são decompostas rapidamente, com 85% de decomposição em 12 dias de monitoramento..

Nos testes de flotação realizados para avaliar o rendimento da extração das éter-aminas em função da granulometria, a quantidade de éter-amina extraída no concentrado líquido diminui em função das granulometrias mais finas, e o inverso ocorre no concentrado sólido. Na fração de (-0,149 + 0,105mm) o flotação líquido apresentou as maiores concentrações desse insumo, mas devida a baixa recuperação de ferro nessa faixa granulométrica, conclui-se que seria inviável sua utilização em larga escala quando se pensa em tratamento de minério. Já nas frações de (-0,074 a - 0,044mm) o concentrado sólido foi a que apresentou uma maior concentração de éter-amina.

A recuperação do ferro na faixa granulométrica de (-0,074 + 0,053 mm), é 5% maior do que a do minério sem o peneiramento. Este resultado sugere aprofundar este estudo, podendo essa faixa granulométrica atuar na planta industrial.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Araujo, D. M. Reciclagem de Resíduos da Flotação de Minério de Ferro: Caracterização e Estudos da Biodegração das Aminas nas Barragens de Rejeito. Dissertação de Doutorado. Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais. 130p. 2007.
- 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.
- Carvalho, C. F. Araújo, D. M. Yoshida, M. I. Método de Quantificação de Aminas em Resíduos de Flotação de Minério de Ferro - número do protocolo 014070008511. 2007.
- 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.
- Chockalingam, E.; Subramanian, S.; Natarajan, K.A. 2001. Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*. Hydrometallurgy, 71, p. 249-256.
- Deo, D and Natarajan, K. A. 1998. Biological Removal of Some Flotation Collector reagents from Aqueous Solutions and Mineral Surfaces. Minerals Engineering, 11(8), p. 717-738.
- Mukerjee, P. Use of Ionic Dyes in the Analylis of Ionic Surfactants and Other Ionic Organic Compounds. Analytical Chemistry, vol. 28, nº 5, pp. 870-873, 1956.
- Neder, E.E. 2005. O Uso das Aminas Graxas e seus Derivados na Flotação de Minérios Brasileiros. Universidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, 91p.
- Van Ginkel, C.G; Pomper, M.A.; Stroo C.A; Kroon, A.G.M. 1995. Biodegradation of fatty amines: utilization of the alkyl chain by isolated micro-organisms. Tenside Surf. Deterg., 32, 355-359.
- Yoshimura, K.; Machida, S.; Masuda, F. 1980. Biodegradation of long chain alkylamines. J. Am. Oil Chem. Soc., 99, p. 238-241.