

## **USO DA TENSÃO INTERFACIAL COMO INDICADOR DE CARGA ORGÂNICA EM EFLUENTES DO PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS DE FERRO**

**RIBEIRO, M.V.<sup>1</sup>, ROCHA, S.D.F.<sup>2</sup>, VIANA, P.R.M.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Professor do INAP, UNIBH e IETEC.

<sup>1</sup>mvribeiro@ymail.com

<sup>2,3</sup>Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Professores do Departamento de Engenharia de Minas e Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

<sup>2</sup>sdrocha@demin.ufmg.br, <sup>3</sup>pviaana@demin.ufmg.br

### **RESUMO**

A carga orgânica é um parâmetro importante quando se pensa no reuso de água presente no efluente da mineração de ferro, que em geral é disposto no ambiente na forma subaquática através de barragens de rejeitos. Os reagentes utilizados na flotação de minério de ferro apresentam uma biodegradabilidade diferenciada nas barragens, portanto entender esse mecanismo pode facilitar o reuso da água contendo estes reagentes. A utilização de água recirculada pode aumentar a vida útil das barragens e diminuir significativamente os custos do processamento mineral. O objetivo deste trabalho é apresentar uma breve revisão da literatura sobre a biodegradabilidade e toxicidade dos reagentes de flotação de minério de ferro, bem como avaliar a carga orgânica das eteraminas presentes neste efluente através de medidas de demanda química de oxigênio (DQO) e de tensão interfacial das fases presentes no efluente. Os resultados indicam que a tensão interfacial das fases coletor (eteramina) e água em diferentes concentrações é um bom parâmetro de quantificação indireta da presença de eteraminas, que é o principal responsável pela carga orgânica presente no efluente disposto nas barragens de rejeito.

**PALAVRAS-CHAVE:** biodegradabilidade; tensão interfacial; carga orgânica; eteraminas; barragens de rejeito; reuso de água.

### **ABSTRACT**

The organic load is an important parameter when considering the reuse of water present in the effluent from mining iron, which is usually disposed in the underwater environment through dams. The reagents used in the flotation of iron ore have a differentiated biodegradability in dams and the understanding of this mechanism can facilitate the reuse of waste water containing these reagents. The use of recycled water can extend the life of dams and significantly lower the processing costs for treating the ores. The objective of this paper is to present a brief review of the literature on the biodegradability and toxicity of iron ore flotation reagents, as well as evaluating the organic load of etheramines occurring in the effluents through measures of chemical oxygen demand (COD) and interfacial tension of the phases present in the effluent. The results indicate that the interfacial tension of the phases collector (etheramine) and water in different concentrations is a good parameter for the indirect quantification of the presence of etheramines, which is primarily responsible for the organic load present in the tailings disposed in the tailings dams.

**KEYWORDS:** biodegradability; interfacial tension; organic load; ether amines; tailings dams; water reuse.

## 1. INTRODUÇÃO

O processamento de minérios de ferro envolve diversas etapas, incluindo desde etapas de preparação do minério (adequação de granulometria visando-se o alcance da liberação desejada), passando pela utilização de métodos de concentração físicos (concentração em jig, espiral, magnética), físico-químicos (flotação), separação sólido-líquido (espessamento e filtragem) e por fim a secagem do concentrado.

Conforme a Resolução CONAMA 01/86, considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem-estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais.

A mineração é, sem sombra de dúvida, uma atividade humana capaz de gerar impactos bastante sérios sobre o meio ambiente. Inicialmente, a mineração afeta a cobertura vegetal, ainda que em graus variados. Minas a céu aberto levam, evidentemente, à supressão completa da cobertura vegetal na área a ser minerada, para que se tenha acesso ao minério.

A vegetação também é impactada com a deposição do “estéril”, nome do subproduto da escavação que não interessa à empresa mineradora e que por ela é descartado. Considerando que o objetivo da empresa é a disposição dos estéréis com o menor custo possível, via de regra isso significa a criação de uma área de descarte adjacente à área de lavra, levando a supressão da vegetação existente no entorno da mina.

Os sistemas de transporte do minério extraído também podem levar a novos impactos sobre a vegetação, com a construção de estradas, minerodutos e portos. Além disso, a geração de ruídos e de vibrações, bem como o lançamento de poeira na atmosfera, são outros impactos quase inevitáveis da mineração.

O ciclo extração-processamento-transporte implica em atividades que envolvem o desmonte de grandes volumes de rocha, com detonações e atividades de carga e descarga de material. Assim, as minas e seu entorno sofrem com uma degradação na qualidade do ar, enfrentando ainda vibrações e ruídos muitas vezes permanentes, pois é usual que a operação desse tipo de atividade se dê ao longo das 24 horas do dia e 7 dias por semana.

Os impactos da mineração também podem afetar a fauna através da remoção da cobertura vegetal, com as modificações na quantidade e na qualidade da água disponível e com os ruídos e vibrações que levam à fuga ou remoção planejada da fauna da região da mina.

A atividade mineral pode também gerar impactos sobre as águas na região em que ela se desenvolve, tanto pela usual presença de lençóis de água no subsolo a ser perfurado ou removido quanto pela necessidade de água no processamento e transporte do minério. Com as operações de lavra o perfil do lençol de água é usualmente modificado. A utilização da água na lavra, processamento e eventual transporte do minério, podem levar a modificações relativas à disponibilidade e também à qualidade dos recursos hídricos.

Com a necessidade cada vez maior de concentração do minério de ferro por métodos de flotação e separação magnética, devido à diminuição progressiva das reservas de alto teor de ferro e a crescente demanda de pelotas pela indústria siderúrgica, observa-se uma descarga maior de reagentes residuais nas barragens, justificando o estudo de processos de reciclagem. Além disso, os padrões de lançamento de efluentes na legislação atual são cada vez mais restritivos.

Os parâmetros convencionais utilizados na avaliação do impacto ambiental causado pelo lançamento nos corpos receptores de efluentes contendo matéria orgânica são a DBO e a DQO. A razão DQO/DBO indica a biodegradabilidade do efluente, quando esta é menor que 2,5 o efluente é dito biodegradável, acima de 3,5 indica a presença de matéria orgânica refratária, portanto não-biodegradável. A DQO é um método de análise simples, rápido e de custo relativamente baixo. Além da carga orgânica, os efluentes podem conter metais pesados e outras substâncias inorgânicas tais como cianetos, sulfetos, amônia, dentre outros que elevam o potencial poluidor do efluente.

Os materiais redutores, tanto orgânicos como inorgânicos presentes em águas são oriundos de fontes naturais e de efluentes de indústrias como as de polpa e papel e metalúrgicas, por exemplo. O uso de água para irrigação com altos valores de DQO prejudica o crescimento de plantas, especialmente em solos pobres. A carga orgânica de um efluente, medida pela DQO pode reduzir os níveis de oxigênio, afetando assim a sobrevivência dos organismos aquáticos.

Para alcançar valor comercial adequado, o minério de ferro brasileiro deve apresentar um teor de ferro entre 66-70% e possuir níveis baixos de alguns contaminantes como  $\text{SiO}_2$  (<1 a 1,8%), P (<0,04 a 0,05%) (DNPM, 2007). Para cada tonelada de minério de ferro processada, são necessário em média,  $4\text{m}^3$  de água e estima-se que aproximadamente 5500 toneladas de eteraminas sejam consumidas anualmente no Brasil (NEDER & LEAL, 2005).

O processo de concentração através da flotação do minério de ferro utiliza vários reagentes químicos (coletores, depressores e modificadores de pH). Cada um deles apresenta um processo de degradação na água, com exceção do amido que é um reagente biodegradável. A literatura ainda é escassa em relação aos estudos de quantificação, degradação e reciclagem de amins no processamento de minério de ferro (CHAVES, 2001; REIS, 2004; ARAÚJO, 2007).

Os resultados dos trabalhos citados anteriormente indicam que os reagentes de flotação têm uma carga orgânica mediana (DQO~200mg/L), toxidez indefinida e que são biodegradáveis. Entretanto os fatores que interferem nesse processo de biodegradação e os produtos metabólitos ainda são indefinidos. Sabe-se que a reciclagem pode reduzir os custos do processo e contribuir para a preservação dos mananciais além de diminuir o número e tamanho das barragens, passivo ambiental preocupante da mineração de ferro.

O descarte inadequado de efluentes contendo amins pode fertilizar excessivamente o curso de água levando a problemas de eutrofização. Além disso, a degradação dos reagentes pelos micro-organismos pode levar a um grande consumo do oxigênio dissolvido no corpo de água ocasionando a mortandade de peixes, odores, aparecimento de espumas tóxicas nas águas, crescimento de macrófitas, algas e bactérias anaeróbicas.

O amido utilizado como depressor da hematita, apesar de sua alta carga orgânica, é rapidamente degradado pelos micro-organismos nas condições ambientais da barragem. Já a cal hidratada, utilizada para ajustar o pH em valores básicos e favorecer a dissociação da amina e sua ação como espumante além da ação coletora do quartzo, gera um efluente final bastante agressivo a fauna aquática devido ao seu potencial de corrosão, o que pode ser desastroso quando ocorre um rompimento de barragem, principalmente em tempos de chuvas, intensificando as graves consequências ambientais.

O pH básico pode favorecer a diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido no curso de água, levando a mortandade de peixes e morte da fauna aquática devido às condições agressivas deste efluente. O problema pode ser agravado em época de chuva, quando o volume das barragens aumenta podendo ocorrer rompimentos.

A análise da legislação brasileira atual sobre lançamento de efluentes indica uma ausência de parâmetros físico-químicos para monitoramento da eteramina e de seu processo de degradação nos efluentes da mineração de ferro. O único parâmetro relacionado é o nitrogênio amoniacal total, que é a forma mais reduzida da amônia presente em efluentes.

## 2. BIODEGRADABILIDADE E TOXICIDADE DOS REAGENTES DE FLOTAÇÃO

A preocupação com o impacto ambiental das atividades de mineração sempre foi um tema bastante debatido pela indústria. O uso de produtos químicos em processos de flotação se insere nesse contexto porque grande parte dos compostos usados na etapa de concentração acaba de alguma forma, sendo carregada para uma unidade de tratamento ou para as barragens de rejeitos.

As eteraminas utilizadas no processo de flotação reversa de minério de ferro, quando lançadas no meio ambiente estão sujeitas a ação dos micro-organismos, pois elas são fontes de carbono e nitrogênio. Esta biodegradação pode ser benéfica se houver remoção desses compostos por parte dos micro-organismos gerando produtos menos tóxicos. No entanto, o mecanismo de degradação ainda não é conhecido (CHAVES, 2001; REIS, 2004, ARAUJO, 2007).

A habilidade de degradação dos micro-organismos é consequência da evolução dos sistemas enzimáticos de células procarióticas e eucarióticas, as quais vêm coexistindo, durante bilhões de anos, com uma enorme variedade de substâncias naturais de diferentes origens. Foi esta diversidade de substratos potenciais ao crescimento microbiano que resultou no aparecimento de enzimas aptas a transformar moléculas orgânicas com estruturas bastante distintas. Estas enzimas são capazes de atuar sobre substâncias químicas sintéticas resultantes da atividade antropogênica.

Uma vez no ambiente, os contaminantes podem estar sujeitos a uma combinação de processos que podem afetar o seu destino e comportamento. As substâncias potencialmente tóxicas podem ser degradadas por processos abióticos e bióticos que ocorrem na natureza. Por outro lado, algumas delas resistem aos processos de degradação e por isso são capazes de persistirem no ambiente por longos períodos de tempo. O descarte contínuo no ambiente de uma substância persistente pode levar a acumulação em níveis ambientais suficientes para resultar em toxicidade.

A dissolução é a principal rota de entrada de substâncias são introduzidas nos corpos de água. Contaminantes com alta solubilidade em água tendem a permanecer nela. Em se tratando de contaminantes orgânicos com grupos polares como hidroxilas, aminas e carboxilas tem sua solubilidade aumentada em água, o que reduz a sua taxa de volatilização. Os principais processos de transformação que ocorrem no ambiente aquático são a hidrólise, fotólise, complexação e biodegradação. Esses processos são importantes porque determinam a persistência dos contaminantes no ambiente (COSTA *et al.*, 2008).

A biodegradação é a transformação de compostos orgânicos por atividade metabólica, especialmente de micro-organismos resultando na formação de água, CO<sub>2</sub> e biomassa. Ela pode ocorrer sob condições aeróbicas e anaeróbicas. Na degradação aeróbica, os organismos utilizam o oxigênio como receptor de elétrons no metabolismo, enquanto que na biodegradação anaeróbica são utilizados substratos eletrofílicos como sulfato e nitrato. Os processos aeróbicos são mais rápidos que os anaeróbicos nas águas superficiais devido ao maior número de micro-organismos aeróbios com crescimento rápido.

Os testes mais comuns de serem realizados para determinar a biodegradabilidade de produtos químicos são: biodegradabilidade imediata ou rápida, natural e testes de simulação. A biodegradabilidade rápida é comumente usada para fins regulatórios porque ela define com clareza

os riscos de uma substância. Nesse teste a biodegradação é monitorada através da medição do consumo de oxigênio ou pela produção de dióxido de carbono durante um período de 28 dias em um teste chamado garrafa fechada.

O produto que se deseja avaliar é fechado em uma garrafa com uma solução de água e micro-organismos. No recipiente é monitorada a concentração de O<sub>2</sub> e/ou CO<sub>2</sub>. O resultado da avaliação é expresso como a porcentagem de CO<sub>2</sub> formado em relação ao teórico ou pela relação entre o consumo biológico de O<sub>2</sub> versus a demanda teórica desse composto (NEDER & LEAL, 2005).

Quase todas as aminas podem ser consideradas rapidamente biodegradáveis. Os dados apresentados na tabela I mostram uma série de derivados de aminas e suas respectivas classificações com relação à biodegradação (NEDER & LEAL, 2005).

**Tabela I. Derivados de aminas e tempo de biodegradação.**

<b>Composto Catiônico</b>	<b>Cadeia carbônica (radical alquil)</b>	<b>Parte hidrofílica da cadeia do derivado de amina</b>
Sal de alquil trimetil amônio (C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> )	Rápida	Rápida
Sal de dialquil dimetil amônio (C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> )	Rápida	Rápida
Polioxietileno alquil amina (C <sub>12</sub> )	Rápida	Natural
Alquil dimetil aminas (C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )	Rápida	Rápida
Sal de alcoxi propano amina (C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> )	Rápida	Rápida
Acetato de alquil amina primária (C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )	Rápida	Rápida
Acetato de alquil, 1,3-propanamina (C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )	Rápida	Rápida

Praticamente todos os derivados de aminas são classificados como perigosos e seu manuseio deve ser feito com toda a segurança possível. Em geral eles são irritantes aos olhos e à pele, além de emitir vapores amoniacais e, se inalados, podem causar náusea ou vômitos e cuidados específicos devem ser tomados em caso de ingestão acidental, conforme a Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos da Amina FLOTIGAN EDA (CLARIANT, 2003).

Na literatura existem poucos trabalhos publicados sobre a quantificação de eteraminas nos efluentes da mineração de ferro. Nas décadas de 40 e 50 foram desenvolvidos vários métodos de quantificação de sais de amônio quaternários baseados em colorimetria, envolvendo o uso de corantes orgânicos de vários tipos como: azul de bromofenol, azul de bromotimol, verde de bromocresol dentre outros (MUKERJEE, 1956; AUERBACH, 1944). Atualmente alguns trabalhos sobre quantificação de eteraminas foram desenvolvidos com o uso de metodologias colorimétricas (CHAVES, 2001; REIS, 2004, ARAÚJO, 2007, RIBEIRO, 2009) e por cromatografia gasosa (ARAÚJO, 2007):

Chaves (2001) monitorou a degradabilidade da amina no resíduo da barragem da Samarco através de técnicas colorimétricas e obteve concentrações de 31,5 a 22,2 mg/L para o resíduo da barragem de rejeitos e 12,2 mg/L para a água da barragem. O monitoramento da amina indicou que em 12 dias houve redução para menos da metade da quantidade inicial, indicando que estas são degradadas no meio ambiente.

Reis (2004) investigou a biodegradação das aminas do efluente final da flotação da usina da Samarco em frascos transparentes e expostos ao O<sub>2</sub> atmosférico durante 28 dias. Os resultados mostram que a decomposição é lenta, o que pode facilitar a reciclagem das aminas. Os valores indicam que um residual de 78% das aminas adicionadas sai no rejeito e 22% no concentrado.

Araújo (2007) estudou a biodegradabilidade do efluente da mineração de ferro, aplicando as técnicas colorimétricas por UV-VIS (verde de bromocresol e ninidrina) e derivatização para cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e concluiu que o melhor método para quantificação de amins em efluentes da flotação é a colorimetria com verde de bromocresol com limite de detecção abaixo de 1mg/L.

Ribeiro (2009) estudou a biodegradação natural das eteraminas em uma amostra de efluente da flotação cedida por uma mineradora de Minas Gerais através das medidas de DQO e os resultados indicam uma degradação completa após 30 dias de exposição às condições ambientais (umidade, temperatura, oxigenação), o que pode facilitar o reuso desta água de processo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho se insere em um projeto global cujo objetivo é avaliar o uso do carvão de osso bovino como adsorvente para remoção de reagentes residuais do processamento de minério de ferro através de duas metodologias de quantificação da amina após a adsorção, a tensão superficial e a DQO visando o reuso de água de processo. Neste trabalho apresentam-se os resultados preliminares de testes realizados para determinar a relação entre tensão interfacial e DQO com a concentração das eteraminas no efluente.

Os ensaios de quantificação de amins em soluções aquosas foram realizados utilizando-se a amina EDA fornecida pela empresa CLARIANT. As soluções de amina utilizadas nos ensaios foram diluídas a partir de uma solução estoque com concentração 22,5g/L. A partir dessa solução foram feitas diluições para as seguintes concentrações: 2250mg/L, 225mg/L, 22,5mg/L, 2,25mg/L, 0,225mg/L e 0,0225mg/L. Em seguida mediu-se a tensão superficial utilizando-se 10mL de cada solução acima que foi levada ao tensiômetro digital modelo Krüss K10ST.

Utilizou-se o método do anel, que consiste na ascensão da solução a ser medida até entrar em contato com o anel de platina. Em seguida, a amostra é abaixada até que o filme de líquido produzido no anel é tensionado. Com o filme esticado até a força máxima, faz-se a medida da tensão interfacial da solução. Os resultados de tensão superficial indicaram que este é um bom método de quantificação de amins uma vez que as medidas de tensão superficial seguem uma tendência em relação à concentração de amina na solução. Na avaliação da tensão superficial verificam-se três regiões distintas (figura 1). Uma primeira região onde o aumento da concentração de amina causa um pequeno abaixamento da tensão superficial. Após este trecho, observa-se realmente uma queda mais pronunciada da tensão e uma terceira região onde a diminuição da tensão é atenuada, provavelmente devido ao início do processo de formação de micelas.

O método da DQO também se mostrou um bom parâmetro nesta quantificação (figura 2). Ele pode ser utilizado na determinação de amins em efluentes do processamento de minérios de ferro uma vez que o amido, utilizado como depressor da hematita, apesar de sua alta carga orgânica, é rapidamente degradado pelos microrganismos nas condições ambientais da barragem (elevada biodegradabilidade). Isso significa que a carga orgânica presente nas águas da barragem é proveniente, mais especificamente, em decorrência da presença da eteramina.

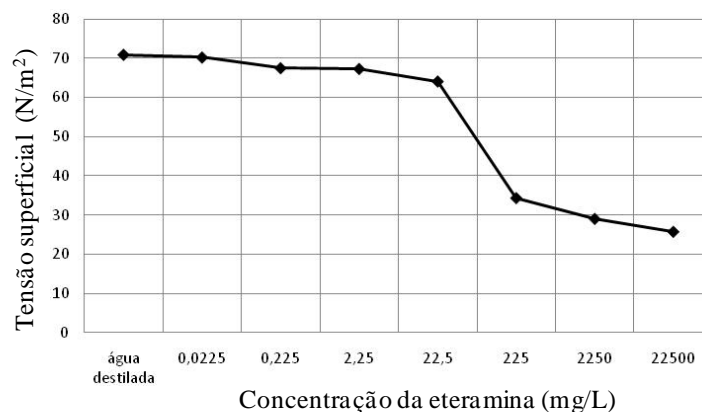


Figura 1. Variação da tensão superficial em função da concentração da Flotigam EDA.

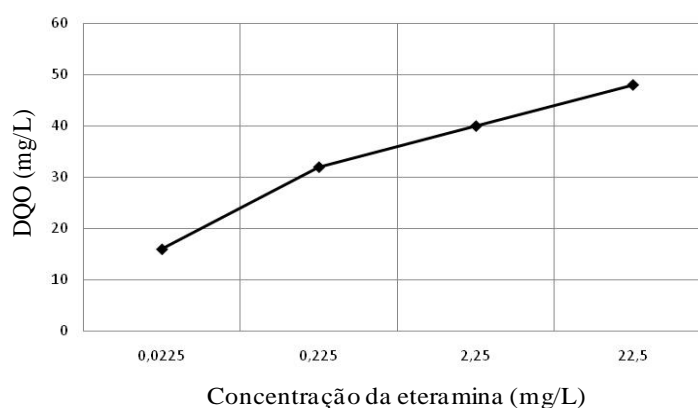


Figura 2. DQO de soluções de eteramina Flotigam EDA pelo método titulométrico.

#### 4. CONCLUSÕES

Na atualidade, o reuso de água é um dos aspectos ambientais mais importantes dos processos produtivos. Os resultados preliminares discutidos neste trabalho indicam que o aumento da concentração da eteramina na água da barragem leva a uma queda na tensão interfacial indicando a possibilidade de utilização desta propriedade para monitorar e reutilizar essa água no processo.

A reciclagem de água no processo possibilitará diminuir a captação de água nova, custos e impactos ambientais; além de aumentar a vida útil das barragens de rejeitos. Os estudos de quantificação, degradação e ecotoxicologia dos efluentes da mineração de ferro poderão tornar a reciclagem, que já é uma realidade nas grandes empresas, ainda mais eficiente podendo alcançar 100% de reuso, o que melhoraria bastante o desempenho ambiental da mineração.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão de bolsa de mestrado a Marcos Vinicius Ribeiro.

## 6. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, D.M. Reciclagem de resíduos da flotação de minério de ferro: caracterização e estudos de biodegradação das aminas nas barragens de rejeito. Tese de Doutorado. Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 130 pags., 2007.

AUERBACH, M.E. Colorimetric assay of quaternary ammonium salts. *Industrie Engineering Chemistry, Analytical Edition*, 16, 739, 1944.

Brasil, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 01, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para elaboração do Relatório de Impacto Ambiental-RIMA.

Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário brasileiro. Brasília/DF. Estatísticas. 2007.

CHAVES, L.C. Estudo de resíduos sólidos gerados na flotação de minério de ferro: quantificação e decomposição no meio ambiente. Dissertação de Mestrado. Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 90 pags., 2001.

COSTA, C.R., OLIVI, P., BOTTA, C.M.R., ESPÍNDOLA, E.L.G. A toxicidade de ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, 31(7), 1820-1830, 2008.

Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos da Eteramina Flotigan EDA Clariant. 2003.

MURKEJEE, P. Use of ionic dyes in the analyses of ionic surfactants and other ionic organic compounds. *Analytical Chemistry*, 28(5), 870-873, 1956.

NEDER, E.S., LEAL, L.S. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal-RN, 53-75, 2005.

REIS, O.B. Estudo preliminar sobre reciclagem das aminas utilizadas em flotação de minério de ferro. Dissertação de Mestrado. Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 56 pags., 2004.

RIBEIRO, M.V. Avaliação dos impactos ambientais dos reagentes de flotação no processamento de minério de ferro. Monografia de Especialização em Engenharia Sanitária e Tecnologia Ambiental. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 42 pags., 2009.

TEODORO, A.L., LEÃO, V.A. Recuperação de aminas utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais. *REM: R. Esc. Minas*, 57(3), 197-201, 2004.