



**ESTUDO PRELIMINAR SOBRE RECICLAGEM DAS AMINAS UTILIZADAS  
EM FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO**

**Por**

**ORIMAR BATISTA DOS REIS**

**ORIENTADOR: PROF. Dr. FRANK STAPELFELDT**

**CO-ORIENTADOR: PROF: Dr. CORNÉLIO DE FREITAS CARVALHO**

**OURO PRETO, 26 DE NOVEMBRO DE 2004**

**Universidade Federal de Ouro Preto**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**  
**Mestrado em Recursos Hídricos**

Dissertação de Mestrado

**“ESTUDO PRELIMINAR SOBRE RECICLAGEM DAS AMINAS  
UTILIZADAS EM FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO”**

**AUTOR: ORIMAR BATISTA DOS REIS**

**ORIENTADOR: PROF. Dr. FRANK STAPELFELDT**

**CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. CORNÉLIO DE FREITAS CARVALHO**

Novembro / 2004



**“ESTUDO PRELIMINAR SOBRE RECICLAGEM DAS AMINAS UTILIZADAS  
EM FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO”**

**AUTOR: ORIMAR BATISTA DOS REIS**

**ORIENTADOR: PROF. Dr. FRANK STAPELFELDT**

**CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. CORNÉLIO DE FREITAS CARVALHO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Ambiental, como parte  
integrante dos requisitos para a obtenção  
do título de Mestre em Recursos  
Hídricos.

**Ouro Preto, Novembro de 2004**

# AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a Deus por conceder-me forças para a conclusão deste trabalho.

À minha família, pelo carinho e compreensão nos momentos, em que as dúvidas eram maiores que as certezas e, não se vislumbrava a luz no fim do túnel.

Ao meu orientador Dr. Frank Stapelfeldt, cuja devida cobrança, tornou-me mais organizado em relação ao trabalho de pesquisa, orientando-me nas dúvidas e necessidades.

Ao meu Co-orientador Cornélio de Freitas Carvalho, que nas horas mais difíceis vislumbrou o caminho das pedras, o verdadeiro caminho a ser trilhado.

Aos Professores do Departamento de Química, Maurício e José Fernando, que sempre na medida do possível procuraram ajudar-me.

Aos Funcionários do laboratório de Tratamento de Minérios do DEMIN-UFOP pela cooperação e presteza.

Aos bolsistas envolvidos no projeto, Thiago, Henrique, Gustavo, Danuza, Carlúcio.

Ao colega Cristiano pela valiosa ajuda na cessão de amostra de aminas e na análise química dos minérios

Ao Professor Dr. Geraldo Magela pela realização das análises de raio x das amostras.

Enfim, os meus singelos agradecimentos a todos aqueles que de uma forma ou de outra deram a sua parcela de contribuição na realização desse trabalho.

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivos principais a quantificação das aminas usadas no processo de flotação reversa do minério de ferro provenientes das minas da Samarco em Mariana (Akzo Nobel, EDA-3B), bem como, sua recuperação visando em uma nova etapa de flotação, a sua reutilização. No processo atualmente adotado, as aminas aglomeradas ao rejeito do processo (ganga silicosa), são despejadas nas barragens de rejeitos, vindo a decompor-se após alguns dias, impossibilitando dessa forma seu reaproveitamento, e, causando danos ao ambiente envolvido. Na busca por uma melhor eficiência no processo de flotação de minério de ferro, foram avaliadas por meio de experiências laboratoriais a possibilidade do reaproveitamento dessas aminas. Foram realizados testes, visando verificar a concentração de aminas a ser utilizadas juntamente com o líquido proveniente do flotado da primeira flotação numa segunda etapa de flotação. Notamos que o melhor rendimento foi obtido quando da utilização de uma concentração de aminas novas, correspondente a 20g/t e em conjunto com o líquido recuperado do flotado da primeira flotação. A segunda fase da pesquisa consistiu em separar as fases sólidas e líquidas do concentrado e do rejeito, tanto da primeira, quanto da segunda flotação. Após esta fase, as aminas foram extraídas, com clorofórmio, tanto do concentrado quanto do flotado. O teor de aminas foi determinado através do método espectrofotométrico do visível, fazendo uso da ninhidrina. Este método apresentou resultados satisfatórios com rendimento próximo a 60%. A maior parte das aminas, ( $\pm$  80%), extraídas encontrou-se presente no flotado. O resultado final comprova a boa eficiência do processo adotado, viabilizando a reutilização das aminas numa segunda etapa de flotação. Com isso, procura-se viabilizar tanto a parte econômica envolvida com a recuperação dessas aminas para uma nova fase de flotação, quanto a questão ambiental, uma vez que será despejada uma quantidade bem menor de aminas nas barragens de rejeito, diminuindo a contaminação do meio ambiente ao redor.

## **ABSTRACT**

This work aims the quantification of amines used in reverse flotation process of iron ore from Samarco Mines (Akzo Nobel, EDA-3B), in Mariana, Brazil, as well as the recovery of these amines and their reuse in a new flotation stage. In current adopted process, the amines adsorbed in the tailings (silicon gangue) are poured into tailing dams and disintegrated after some weeks, without re-utilization and provoking environmental damages. In search for more efficiency in iron ore flotation process, laboratory experiments evaluated the possibility of reusing amines in a second flotation stage. The concentration of amines was analyzed in order to be used with the gangue liquid from first flotation. The most efficient result was obtained by utilizing a concentration of new amines (20g/t) together with the recovered first flotation liquid. The second part of the research consisted in separating the liquid and solid phases produced in both first and second flotation. After that, the amines were extracted with chloroform, both from the tailings and the concentrates. The amines concentration was determined by visible spectrophotometry, using ninhydrin. This procedure gave satisfactory results, with yields around 60%. The greater part of the amines (80%) were extracted from the tailings, 20% were extracted from the concentrates. The final result confirms the efficiency of reusing amines in a second flotation stage. It also contributes to reduce economical expenses and environmental damages as a much smaller amount of amines will be poured into tailing dams.

# SUMÁRIO

<b>Agradecimentos</b>	iii
<b>Resumo</b>	iv
<b>Abstract</b>	v
<b>Lista de Figuras</b>	ix
<b>Lista de Tabelas</b>	x
<b>Lista de Quadros</b>	xi
<b>CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS</b>	<b>01</b>
1.1-Introdução	01
1.2-Especificação Epistemológica da Pesquisa	02
1.2.1-Abordagem Adotada	02
1.2.2-Definição do Tema	02
1.3-Objetivo Geral	03
1.4-Relevância da Pesquisa	03
<b>CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>04</b>
2.1-Aspectos Gerais	04
2.2-Histórico da Flotação	05
2.3-Histórico da Flotação de Minério de Ferro	07
2.4-Flotação de Minérios de Ferro	08
2.5-Processo de Flotação na Samarco Mineração	11
2.5.1-Concentração por Flotação Convencional	11
2.5.2-Classificação Secundária	11
2.6-Reagentes utilizados na flotação de Minério de Ferro	14
2.6.1-Coletores	14
2.6.2-Modificadores utilizados na Flotação.	18

<b>CAPÍTULO 03-CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS E DE ÁGUAS</b>	<b>20</b>
3.1-Definição	20
3.2-Princípios de Classificação das Águas	21
3.2.1-Classificação de Águas Doces	22
3.2.2-Classificação de Águas Salinas	23
3.2.3-Classificação de Águas Salobras	23
<b>CAPÍTULO 04-TOXICOLOGIA DE COMPOSTOS NITROGENADOS</b>	<b>24</b>
4.1-Aminas	24
4.2-Nitratos (NO <sub>3</sub> )	25
4.3-Nitrito (NO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	25
4.4-Amônio (NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	26
4.5-Dose Letal (DL <sub>50</sub> ) e Concentração Letal (CL <sub>50</sub> ).	28
4.6-Quantificação de Aminas	29
4.7-Biodegradabilidade da Amina no Resíduo	31
<b>CAPÍTULO 05- METODOLOGIA</b>	<b>32</b>
5.1-Preparação das Amostras	32
5.2-Análise Granulométrica	32
5.3- Análise Mineralógica do Minério de Ferro	32
5.4- Análise Química da Flotação	33
5.5- Procedimento dos Testes de Flotação	33
5.6-Quantificação e Extração de Aminas: Método da Ninhidrina	35
5.7-Monitoramento da Degradação das Aminas	36

<b>CAPÍTULO 6-RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>38</b>
6.1-Amostra de Minério	38
6.2-Análise Química do Minério	38
6.3-Análise Mineralógica do Minério de Ferro	39
6.4-Testes de Flotação	39
6.5-Análise Química dos Produtos de Flotação	43
6.6-Quantificação de Aminas	44
6.6.1-Obtenção da Curva- Padrão	44
6.6.2-Rendimento da Extração	45
6.6.3-Degradação da amina	46
<b>CAPÍTULO 7-CONCLUSÕES</b>	<b>47</b>
<b>CAPÍTULO 8-SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>48</b>
<b>CAPÍTULO 9-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>49</b>
<b>CAPÍTULO 10-ANEXOS</b>	<b>55</b>
<b>CAPÍTULO 11-GLOSSÁRIO</b>	<b>63</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxograma típico de beneficiamento de minério	10
Figura 2.2 – Fluxograma típico de beneficiamento de minério da usina de Germano-Samarco	12
Figura 2.3 – Fluxograma da flotação convencional da usina de Germano-Samarco	13
Figura 4.1 – Mapa de localização dos pontos de amostragem	27
Figura 4.2 – Varredura para a amina Flotigan EDA-3B derivatizada com ninhidrina e diluída em etanol 90% (v/v) na região do visível	30
Figura 4.3 – Avaliação da degradabilidade da amina em uma amostra da lama residual em condições laboratoriais	31
Figura 5.1 – Esquema de testes de flotação	34
Figura 6.1 – Teor de ferro no concentrado em relação à razão de amina (comparação Akzo e EDA-3B)	41
Figura 6.2 – Recuperação de ferro no concentrado em relação à razão de amina (comparação Akzo e EDA-3B)	42
Figura 6.3 – Curva de calibração da concentração da éter-amina EDA 3B, através da medida de absorbância a 409nm em espectrofotômetro 700-Femto	44
Figura 6.4 – Degradação da amina EDA-3B (40g/t) em função do tempo	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Reservas e produção mundial de minério de ferro	05
Tabela 2.2 – Coletores catiônicos utilizados na flotação de minério de ferro	16
Tabela 2.3– Coletores aniônicos usados na flotação de óxidos de ferro e quartzo	17
Tabela 4.1– Padrões para concentração de aminas adotados nos Estados Unidos	24
Tabela 4.2 – Valores de nitrato, nitrito e amônio obtidos para amostras coletadas nas barragens: Germano e Santarém.	28
Tabela 6.1 – Análise granulométrica do minério de ferro por via úmida	38
Tabela 6.2 – Análise química do minério de ferro utilizado na alimentação	38
Tabela 6.3 –Análise química dos produtos da flotação	43
Tabela 6.4 – Percentual médio extraído de éter-amina nas frações da flotação e rendimento total da extração para a éter-amina utilizada na flotação	45

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 2.1 – Equação de ionização da amina em água	14
Quadro 4.1 – Equação de reação entre a ninhidrina e aminoácidos formando um dicetohidríndilideno-dicetohidríndamina (de coloração púrpura), gás carbônico, aldeído e água.	30
Quadro 5.1 – Sequência de realização de ensaios de flotação	33

# CAPÍTULO 1

## CONSIDERAÇÕES GERAIS

---

### 1.1-INTRODUÇÃO

O ferro, apesar de ser um dos metais de maior incidência na crosta terrestre, vem apresentando exaustão de suas reservas minerais de alto teor devido a sua utilização em larga escala. Portanto, torna-se de fundamental importância, um melhor aproveitamento das reservas minerais de baixo teor de ferro contendo elevada concentração de impurezas (ganga).

Nos dias atuais, o processo mais utilizado para concentração de minérios itabiríticos, de baixo teor em ferro (47% a 50%), tem sido a flotação inversa ou reversa, processo este em que são usadas aminas como coletor, e amido como depressor dos óxidos de ferro. Neste processo, a maior parte das aminas ficam contidas na polpa do rejeito. Esta polpa é descartada para as barragens de rejeito, tornando-se uma fonte potencial de contaminação das águas no ambiente envolvido. Deve-se ainda destacar que, sendo as aminas reagentes caros, sua recuperação pode levar a uma economia substancial para a indústria de minério de ferro (Anexo 1).

Na busca da recuperação das éter-aminas, foram realizados ensaios de flotação em bancada, utilizando o minério de ferro proveniente das minas da Samarco. Na primeira etapa da pesquisa foram feitos testes de flotação, recolhendo-se as partes sólidas e líquidas do concentrado e do flotado, levando-os para análise em laboratório químico para verificar o grau de recuperação das aminas utilizadas.

Na segunda parte da pesquisa, foram realizadas duas etapas de flotação, sendo que da primeira etapa, por meio de filtragem, retirou-se o líquido proveniente do flotado. Este líquido foi utilizado numa segunda etapa de flotação juntamente com uma quantidade de amina nova, correspondente a 50% da dosagem exigida. Destes testes de flotação retirou-se as partes sólidas e líquidas do concentrado e do rejeito, e foram realizados testes de laboratório para verificar a quantidade de amina recuperada e a eficiência do processo.

## **1.2-ESPECIFICAÇÃO EPISTEMOLÓGICA DA PESQUISA**

### **1.2.1 ABORDAGEM ADOTADA**

Na busca da verdade, pela ciência, os cientistas procuram fundamentos em teorias tomadas como válidas e percorrem um caminho pré-estabelecido pelo método científico.

No presente trabalho buscou-se construir um banco de dados sobre a recuperação de amins, a partir da recirculação da água de flotação, em testes de bancada, e, posteriormente, verificar a aplicação do método desenvolvido em escala industrial.

### **1.2.2 DEFINIÇÃO DO TEMA**

Para garantir a validade da pesquisa buscou-se adotar uma metodologia nos padrões reconhecidos pela ciência, como garantia de que os resultados encontrados serão considerados válidos.

As amins estão presentes na composição dos efluentes e resíduos gerados pelas mineradoras que, utilizam a flotação como processo de beneficiamento de minérios de ferro. Este produto, além de trazer possíveis inconvenientes para o meio ambiente, representa um custo elevado para as empresas. Nosso trabalho tem como objetivo reduzir estes custos, bem como, diminuir o impacto ambiental causado por estes rejeitos.

No desenvolvimento de uma pesquisa científica são muitos os ramos da ciência que prestam a sua valiosa contribuição. No caso em pauta, buscamos notadamente a contribuição da química orgânica, química analítica, hidroquímica, geoquímica, e, especialmente na tabulação e análise dos dados, a matemática e a estatística.

Além dos objetivos específicos, o presente trabalho ainda pode contribuir para aplicações práticas na indústria e oferecer subsídios para novas pesquisas.

### **1.3-OBJETIVO GERAL**

Estudo da reutilização e quantificação de éter-aminas durante o processo de flotação de minério de ferro, utilizando-se de metodologia de análise com fins de identificação e quantificação das respectivas etér-aminas.

### **1.4-RELEVÂNCIA DA PESQUISA**

A amina é um composto orgânico usado na flotação de minério de ferro. É um material tóxico que, sendo despejado em cursos d'água, pode vir a contaminar o ambiente em função da possibilidade de ocorrer sua transformação em nitritos e em nitratos (Chaves, 2001).

Em elevadas concentrações, os íons nitrito e nitrato podem provocar o aparecimento de algumas doenças, como a metahemoglobinemia, a qual pode levar o indivíduo a morte (Chaves, 2001).

Além das questões ambientais envolvidas na pesquisa, devemos levar em consideração o elevado custo da amina ( $\pm$ .US\$2200/t). A amina normalmente é um dos insumos de maior custo no processo de flotação, em função também, de seu elevado consumo. Desta forma, sua recuperação visando uma utilização numa nova etapa de flotação é de grande importância na redução de custos das empresas mineradoras.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### 2.1- ASPECTOS GERAIS

A litosfera é constituída de aproximadamente 4% de ferro, sendo seus principais minerais, hematita [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], goethita [FeO (OH)], magnetita [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], siderita [FeCO<sub>3</sub>], sendo, portanto, o mais abundante da crosta terrestre depois do alumínio, que apresenta aproximadamente 8%.

As maiores reservas de minério de ferro são denominadas itabiritos, constituídas de hematita e sílica. Tais formações enriquecidas por etapas geológicas permitiram a existência de itabiritos intercalados com hematita de teores de ferro mais elevados.

A mineralogia do minério, os teores de ferro, a estrutura e a textura das rochas que contêm o mineral-minério, a paragênese e os diversos aspectos geológicos são fatores determinantes para o sucesso econômico dos empreendimentos de empresas mineradoras (Pinheiro, 2000).

O minério de ferro é utilizado na indústria siderúrgica quase de forma total (99%), sendo o restante utilizado nas indústrias de ferro-ligas e cimento.

O minério pode ser usado diretamente nos fornos de redução, em forma de granulados, ou, na forma de aglomerados, que são minérios finos que devido a sua granulometria necessitam de uma uniformização. Os principais processos de aglomeração são a sinterização e a pelletização.

De acordo com dados fornecidos pelo (DNPM, 2004), as reservas mundiais de minério de ferro (medidas + indicadas), ano base 2003, são aproximadamente de 330 bilhões de toneladas. Deste total, o Brasil possui 6,8% dessas reservas (22 bilhões de toneladas) conferindo-lhe o 5º lugar entre as maiores reservas minerais de ferro.

No Brasil, as principais reservas de minério de ferro são: Minas Gerais (70%), Pará (21,5%), Mato Grosso do Sul (7,3%), outros estados (1,2%). Em âmbito mundial, o Brasil em 2003 ocupou o 2º lugar entre os maiores produtores, com aproximadamente 20,9% da produção mundial, estando atrás apenas da China.

As reservas e a produção mundial de minério de ferro estão distribuídas de acordo com a tabela 2.1.

Tabela 2.1: Reservas e Produção Mundial de Minério de Ferro (DNPM, 2004).

Discriminação	Reservas <sup>(1)</sup> (10 <sup>6</sup> t)		Produção <sup>(2)</sup> (10 <sup>3</sup> t)		
	2003 <sup>(e)</sup>	%	2002 <sup>(e)</sup>	2003 <sup>(e)</sup>	%
Brasil	22.392	6,8	214.560	234.478	20,9
África do Sul	2.300	0,7	36.000	38.000	3,4
Austrália	40.000	12,1	183.000	190.000	17,0
Canadá	3.900	1,2	31.000	32.000	2,9
Cazaquistão	19.000	5,8	15.000	18.000	1,6
China	46.000	13,9	231.000	240.000	21,4
Estados Unidos	15.000	4,5	52.000	50.000	4,5
Índia	9.800	3,0	80.000	80.000	7,1
Irã	2.500	0,8	11.000	11.000	1,0
Mauritânia	1.500	0,5	10.000	10.000	0,9
Rússia	56.000	17,0	84.000	92.000	8,2
Suécia	7.800	2,4	20.000	21.000	1,9
Ucrânia	68.000	20,6	59.000	63.000	5,6
Venezuela	6.000	1,8	18.000	17.000	1,5
Outros Países	38.000	9,0	35.440	23.522	2,1
<b>TOTAL</b>	<b>330.000</b>	<b>100,0</b>	<b>1.061.001</b>	<b>1.120.000</b>	<b>100,0</b>

(1)-Reservas medidas e indicadas

(1) e (2)- Dados estimados, exceto Brasil.

## 2.2-HISTÓRICO DA FLOTAÇÃO

A patente mais antiga que se tem notícia relacionada ao processo de flotação é a de Haynes em 1860. A percepção de Haynes em relação à afinidade natural de diferentes minerais pelo óleo tornou-se a base para diversos processos subsequentes de flotação por óleo.

Durante os 50 anos seguintes, a flotação passou por três etapas de desenvolvimento:

1-Flotação em óleo, “bulk oil flotation”;

2-Flotação pelicular, “skin flotation”;

3-Flotação em espuma, “froth flotation”.

A flotação em óleo baseia-se na tendência que têm alguns minerais metálicos de aderirem preferencialmente ao óleo em presença de água, passando da interface óleo/água para a fase oleosa, enquanto as impurezas umedecidas pela água tendem a ficar na fase aquosa. A fase oleosa flutua, enquanto a fase aquosa afunda. Este processo apresenta o inconveniente de gastar uma quantidade muito grande de óleo, podendo chegar a gastar uma parte de óleo para cada parte de minério, em massa. O principal método industrial de flotação em óleo foi desenvolvido e patenteado por Elmore em 1898 (Silva, 1987), sendo constituído basicamente de um tambor rotativo ajustado a um tanque.

A flotação pelicular baseia-se no fato de alguns minerais apresentarem repulsão natural à água (hidrofóbicas). O método consistia no fato do mineral seco, finamente moído, sendo colocado com suavidade em contato com a água sem agitação, onde as partículas minerais apresentaram tendência a flutuar mais que a ganga. Este processo teve um grande desenvolvimento no período de 1890-1915. O primeiro processo industrial foi de De Basais, o qual foi instalado com sucesso na Austrália em 1905 (Silva, 1987). No entanto, tanto este processo quanto o de flotação em óleo foram relegados com o advento do processo de flotação em espuma, em função da redução do consumo de óleo, o qual foi substituído por outros reagentes químicos, capazes de tornar os minerais mais seletivos, e, devido à possibilidade de geração de bolhas por aeração forçada.

Em 1902, Froment na Itália e Ballot na Austrália constataram que as bolhas de gás se constituíam no meio flutuante ideal para realizar a flotação das partículas de minerais sulfurosos. A geração de bolhas de gás poderia ser obtida por meio de uma reação química: por meio da adição de ácido sulfúrico ao minério, gerando  $H_2S$  pela reação com sulfetos ou geração de  $CO_2$  por meio da reação com carbonatos ou por meio da reação de ácido sulfúrico com carbonatos.

Em 1905, Ballot, Sulman e Picard utilizaram uma corrente de ar ascendente de bolhas de ar reduzindo de forma significativa a quantidade de óleo necessária para a realização do processo (Weinig, 1958).

De 1906 a 1925, o processo aplicado a polpas ácidas e com óleos não seletivos usados como coletores, resultou num método de concentração de vários minerais sulfurosos. No entanto, tal método tornou-se sem efeito para minerais mais complexos como Cu-Fe, Cu-Pb-Zn-Fe, Pb-Zn-Fe, Cu-Zn-Fe e Cu-Ni-Fe (Weinig, 1958).

A necessidade de tratamento de minerais mais complexos, bem como de minerais não sulfurosos, foi o ponto de partida para o desenvolvimento de combinações de reativos mais seletivos, tornando a flotação mais eficiente.

A flotação moderna teve início em 1923, quando C.H. Keller descobriu o uso dos xantatos como coletores para os minerais sulfurosos (Weinig, 1958).

## **2.3-HISTÓRICO DA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO**

A primeira planta de flotação de minério de ferro foi implantada em 1954, Humboldt Mines. Desde o início, usaram-se coletores aniônicos na flotação do minério de ferro: Sulfonatos de petróleo conjuntamente com óleo combustível, ácido graxo e hidroxamatos.

A utilização de sulfonato de petróleo iniciou-se em 1949, sendo a flotação direta realizada em condições ácidas, havendo a necessidade de etapas para a deslamagem para se obter melhores resultados. Posteriormente, passou-se a utilizar ácido graxo, melhorando a eficiência do processo (Houot, 1983).

A flotação aniônica reversa iniciou-se na década de 60, empregando-se íons de cálcio para a ativação da sílica, que era flotada em condições básicas por ácido graxo.

Neste tipo de flotação ocorre a depressão dos minerais de ferro, ficando no fundo da célula de flotação. Os reagentes utilizados eram amidos na forma de gel e a dextrina. A dextrina é formada pela quebra em unidades menores da cadeia de amilose com a cadeia da amilopectina, que constituem o amido (Houot, 1983).

A flotação catiônica reversa é feita por meio da depressão do ferro pelo amido, sendo a sílica coletada por um reagente catiônico em condições básicas, apresentando a sílica nessas condições, carga de superfície negativa, não havendo a necessidade de adição de íons de cálcio para ativação (Houot, 1983).

## **2.4-FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO**

Em função da escassez cada vez maior das reservas de minérios de ferro de altos teores, e das exigências dos clientes quanto a um produto final com melhor qualidade, apresentando um mínimo em substâncias indesejáveis, necessita-se cada vez mais de se utilizar processos para concentrar minérios com teores em ferro cada vez mais baixos.

Após a etapa de pelotização, o teor de ferro aproxima-se de 66%, enquanto o teor de sílica não pode exceder 2% para posterior utilização na produção de ferro-gusa e aço. Para concentrados alimentados nos fornos elétricos, o teor de ferro deve manter-se na faixa de 68% a 70% (Houot, 1983).

Os minérios de ferro podem ser concentrados por meio das seguintes técnicas: gravíticas, magnéticas ou flotação. A escolha do método a ser utilizado está relacionada com a granulometria do minério, e, também com o aspecto econômico. Os métodos físicos de concentração (gravíticos e magnéticos) não necessitam da adição de reagentes, porém, têm aplicação limitada nas faixas granulométricas mais grosseiras e seus concentrados contêm maior teor em impurezas. Para a produção de concentrados de elevado teor em ferro, apresentando baixos níveis de impurezas exige-se o emprego da técnica denominada de flotação.

A flotação é uma técnica físico-química baseada em diferenças de características superficiais das espécies minerais presentes na polpa, sendo as principais a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

A flotação pode ser realizada tanto em células mecânicas de sub-aeração quanto em colunas. A seletividade no processo requer a adição de reagentes químicos. Em

condições naturais tanto as partículas de hematita quanto as de quartzo são ávidas por água. Por meio da adição de amido, as partículas de hematita tornam-se mais ávidas por água (hidrofilicidade) enquanto por meio da adição de amina as partículas de quartzo tornam-se avessas pela água (hidrofobicidade). A amina tem ainda, a função de estabilizar a espuma gerada pela adição de ar no sistema, facilitando dessa forma, a cinética de interação entre as partículas de quartzo e as bolhas de ar. As partículas hidrofóbicas são arrastadas pela espuma enquanto, as partículas hidrofílicas ficam em contato com a água, tornando possível a separação seletiva entre as espécies minerais, ocorrendo então, a concentração.

O fenômeno da concentração de uma espécie química na interface sólido-líquido recebe o nome de adsorção. As espécies de amina adsorvidas na superfície do quartzo fazem com que essas partículas deixem o sistema juntamente com a espuma, sendo removidas na parte superior das máquinas de flotação, constituindo o rejeito. As moléculas de amido adsorvidas na superfície da hematita fazem com que essas partículas sigam o fluxo da água, sendo removidas na parte inferior das máquinas de flotação, constituindo o concentrado (Luz, 1998).

A flotação é realizada em condições de pH na faixa de 10, onde a superfície do quartzo torna-se altamente negativa. Segundo estudos de Numela (1986) e Lima (1997), o mecanismo de adsorção de amina sobre a superfície do quartzo neste valor de pH dá-se por atração eletrostática entre o cátion e a superfície deste mineral carregada negativamente, além, de ligações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas dos cátions e das amina moleculares presentes na polpa.

A figura 2.1 mostra um fluxograma típico de beneficiamento de minérios, com as operações unitárias sendo assim classificadas:

- cominuição: britagem e moagem;
- classificação (peneiramento, ciclonagem, classificador espiral);
- concentração gravítica, magnética, eletrostática, concentração por flotação etc;
- desaguamento: espessamento, filtração;
- secagem: secador rotativo, *spray dryer*, secador de leito fluidizado;
- disposição de rejeito.

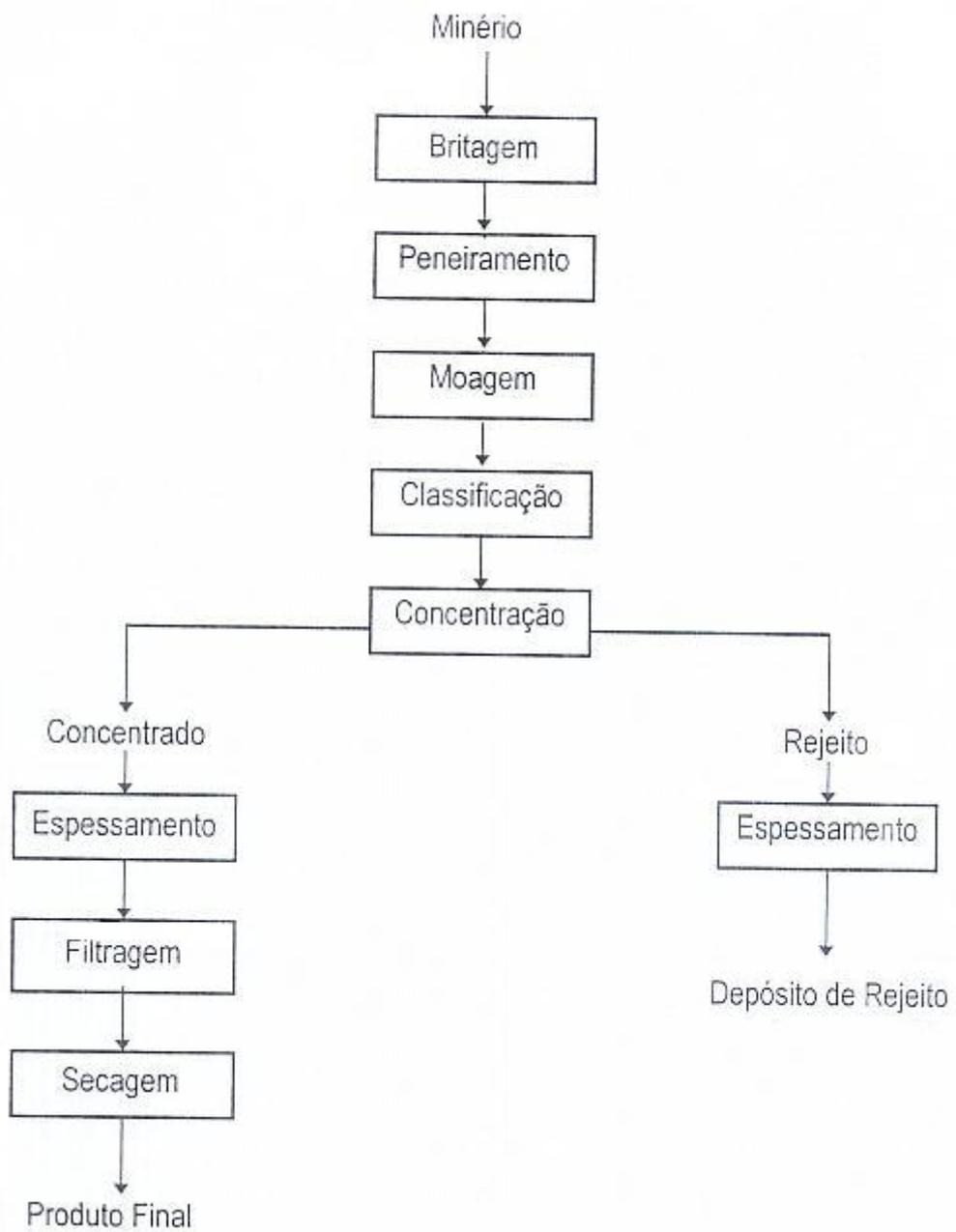


Figura 2.1: Fluxograma típico de beneficiamento de minério (Luz, 1998).

## **2.5-PROCESSO DE FLOTAÇÃO NA SAMARCO MINERAÇÃO**

As figuras 2.2 e 2.3 apresentam a seqüência de operações realizadas pela mineradora Samarco, para realizar a concentração do minério de ferro.

### **2.5.1-CONCENTRAÇÃO POR FLOTAÇÃO CONVENCIONAL**

O método de concentração utilizado na usina da Samarco, em Germano é a flotação inversa dos minerais de ferro. O circuito constitui-se de uma bateria de quatro células *rougher*, uma bateria de três células *cleaner*, uma bateria de quatro células *scavenger* primárias e uma bateria de três células *scavenger* secundárias. A capacidade volumétrica de cada célula do circuito é de 14m<sup>3</sup>.

Os produtos flotados nas células *rougher* e *cleaner* são reprocessados no circuito das células *scavenger*, em dois estágios, primário e secundário. O não-flotado ou misto das células *scavenger* retorna ao circuito das células *rougher*. O flotado do segundo estágio das células *scavenger*, constitui o rejeito (13% de Fe) que segue por gravidade à barragem de rejeitos. O não-flotado da etapa de flotação das células *cleaner* constitui o concentrado da flotação convencional que passa por uma classificação secundária em ciclones ( $\Phi$  254mm), com capacidade de 1364t/h (Sampaio, 2001).

### **2.5.2-CLASSIFICAÇÃO SECUNDÁRIA**

O concentrado da flotação convencional das células de flotação *cleaner* (1364t/h) segue para os ciclones secundários. O *overflow* destes (87% < 0,044mm) alimenta o circuito de flotação em colunas. O material acima de 0,044mm fecha o circuito, retornando à moagem secundária. Após a flotação em colunas, o concentrado é submetido a uma nova etapa de classificação, denominada dupla classificação, em ciclones de ( $\Phi$  254mm). O *underflow* dessa classificação é alimentado em dois moinhos. O *overflow* é produto final e alimenta os espessadores de concentrado (Sampaio, 2001).

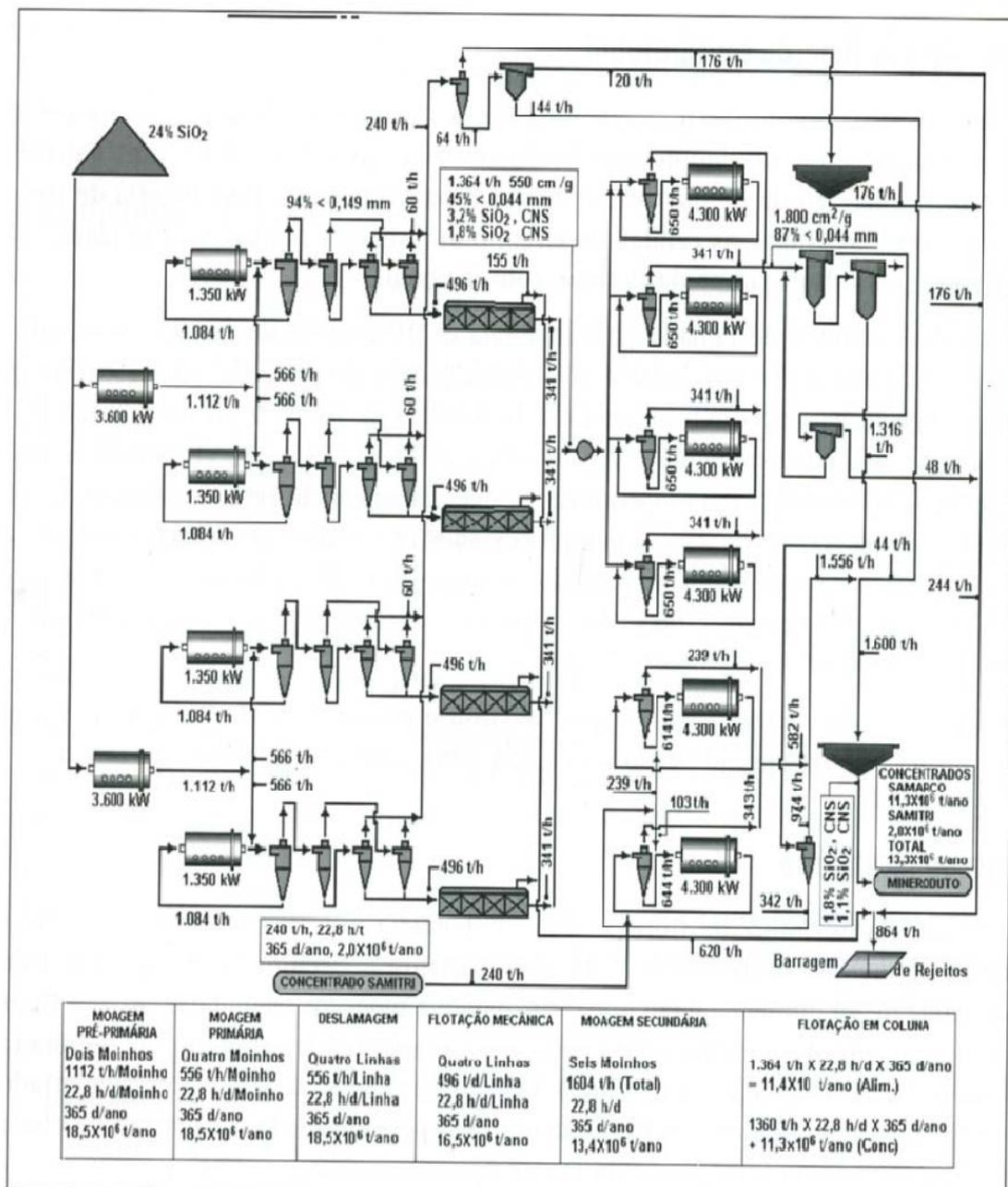


Figura 2.2: Fluxograma de Beneficiamento de minério de ferro da usina de Germano Samarco (Sampaio, 2001).

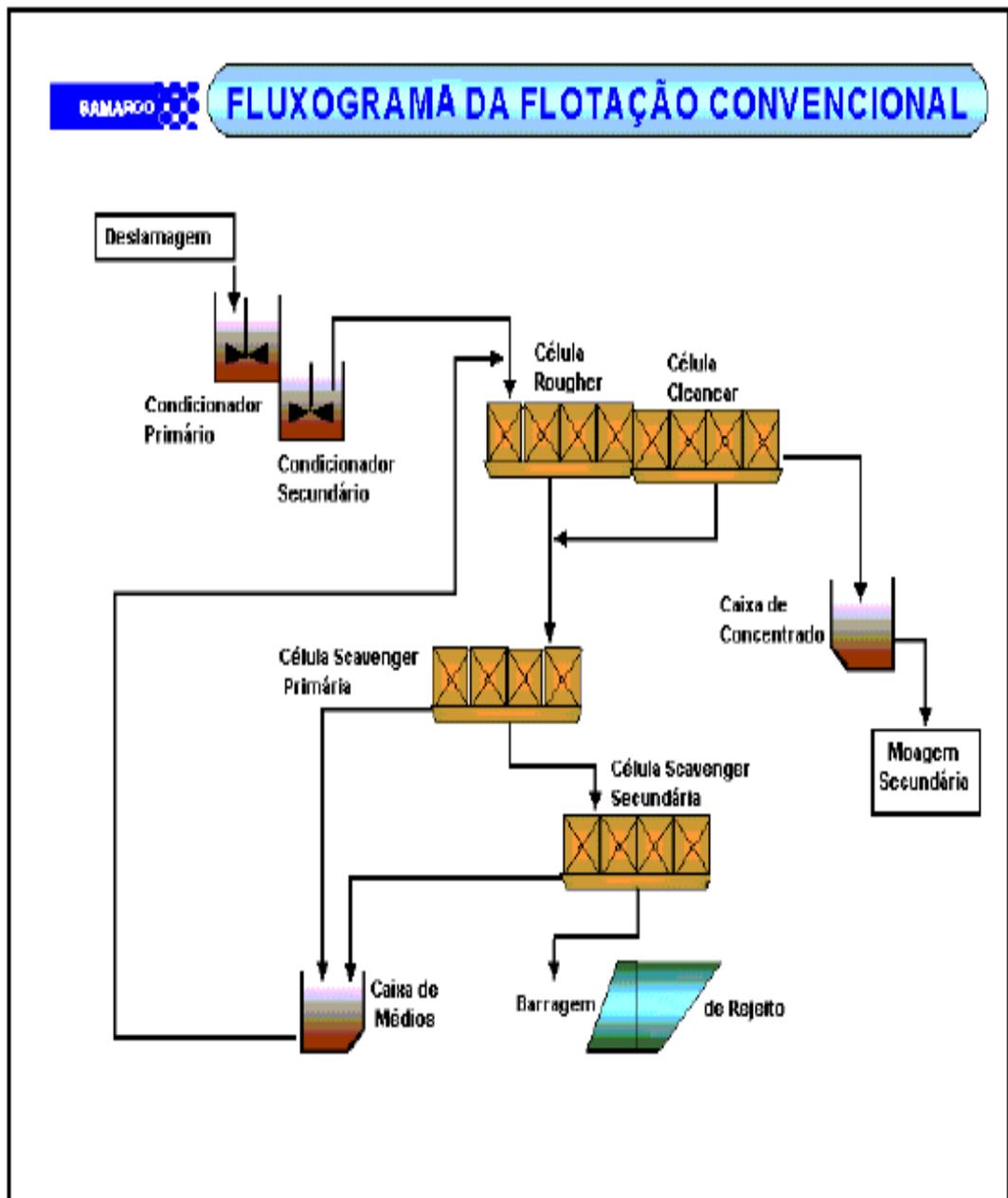


Figura 2.3: Fluxograma da flotação convencional Samarco (Sampaio, 2001).

## 2.6-REAGENTES UTILIZADOS NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

Dependendo de sua função na flotação, os reagentes podem classificar-se em: coletores, espumantes e modificadores.

### 2.6.1-COLETORES

Geralmente, o grupo inorgânico é a porção da molécula que se adsorve na superfície polar do mineral. A cadeia de hidrocarbonetos tem natureza não-iônica e promove a hidrofobicidade da superfície do mineral depois da adsorção do coletor. Existem vários coletores que são classificados pela composição, podendo existir em solução como cátion, ânion ou molécula neutra.

A amina é o único coletor catiônico usado industrialmente. Sua ionização ocorre em solução aquosa por protonação, conforme as reações abaixo:



Quadro 2.1: Equação de ionização da amina em água (Leja, 1983).

Os coletores catiônicos são adsorvidos e dessorvidos de forma rápida e fácil. Em função disso, são menos seletivos que os coletores aniônicos e mais afetados por modificadores de coleta. Sua aplicação típica é na flotação de não-metálicos, tais como o quartzo (no beneficiamento do itabirito), silicatos, aluminosilicatos e vários óxidos, talcos, micas, etc (Lima, 1997).

A variável operacional mais importante é o pH, seguindo-se o efeito nocivo das lamas (Luz, 1998). Em todas as referências consultadas, o pH de máxima flotação para o quartzo, com amina, recai na região entre 9,5 e 10,5 coincidindo com a região em que se tem tanto amina na forma molecular quanto na forma iônica (Chaves, 2001). Os produtos são sempre adquiridos através de marcas comerciais. Para os ensaios, optou-se principalmente pelas éter-monoaminas Akzo, distribuída pela Akzo Nobel e Flotigam EDA-3B, da Clariant®.

De acordo com boletim informativo da Empresa Clariant (1999), as éter-aminas são parcialmente neutralizadas para aumentar a solubilidade em água. Assim, as éter-diaminas e as éter-monoaminas produzidas por essa empresa apresentam, respectivamente, as seguintes composições químicas:



A diferença entre a Flotigan 2835-2B e a Flotigan 2835-2L reside na cadeia carbônica R- (a primeira é linear e a segunda é ramificada, sendo ambas saturadas e constituídas por 10 ou mais átomos de carbono), e em relação ao grau de neutralização (a primeira é de 18 a 22% e a segunda é de 48 a 56%).

Chaves (2001) realizou testes de solubilidade de algumas aminas em solventes de laboratório. As aminas apresentaram-se solúveis nos seguintes solventes: etanol, metanol, diclorometano, triclorometano, n-hexano, cicloexano.

Na escolha dos reguladores de pH o critério econômico é um fator preponderante. São utilizados principalmente os seguintes produtos: barrilha, soda, cal, ácido sulfúrico e, raramente, ácido clorídrico. O hidróxido de sódio (NaOH), ou simplesmente soda, constituiu-se no regulador aplicado aos testes, com concentração correspondente a 5%. As tabelas 2.2 e 2.3 mostram os principais coletores usados na indústria de mineração de ferro, com suas respectivas fórmulas estruturais.

Os coletores são compostos heterogêneos que contêm um grupo inorgânico ligado a uma cadeia de hidrocarboneto.

As aminas são classificadas como primárias, secundárias, terciárias e quaternárias, dependendo do número de átomos de hidrocarbonetos ligados ao átomo de nitrogênio. Com o aumento do comprimento da cadeia de hidrocarboneto, a solubilidade da amina é reduzida. As aminas primárias, secundárias e terciárias são bases fracas, entretanto as aminas quaternárias são bases fortes. As aminas quaternárias são completamente ionizáveis em todos os valores de pH, entretanto, a ionização das aminas primárias, secundárias e terciárias é dependente do pH (Fuerstenau, 2000).

Tabela 2.2: Coletores catiônicos utilizados na flotação de minério de ferro (Prasad et al, 1992).

Coletor	Fórmula Estrutural
Sal de amina graxa - primária	$\text{RNH}_3^+ \dots \text{Cl}^-$
Sal de amina graxa - secundária	$\text{RR}'\text{NH}_2^+ \dots \text{Cl}^-$
Sal de amina graxa - terciária	$\text{R}(\text{R}')_2\text{NH}^+ \dots \text{Cl}^-$
Diamina graxa	$\text{R-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
Éter-diamina	$\text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
Éter-amina	$\text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
Sal de éter-amina	$[\text{R-O}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}]^+[\text{CH}_2\text{COO}]^-$
Sal de amônio quaternário	$\text{R}(\text{R}')_3\text{NCl}$
Sal de sulfônio	$\text{RS}(\text{R}')_2\text{Cl}$
Sal de alquil- piridínio	$\text{RXNHCl}$

R - Cadeia hidrocarbônica com 10 a 12 átomos de carbono;

R' - Cadeia alquil curta, normalmente metil;

X - anel benzênico.

Tabela 2.3: Coletores aniônicos usados na flotação de óxidos de ferro e quartzo (Prasad et al, 1992).

COLETOR	FÓRMULA ESTRUTURAL
Carboxilato	$  \begin{array}{c}  \text{O}^- \dots \text{Na}^+ \\  \diagup \\  \text{R} - \text{C} \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  $
Sulfonato	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{R} - \text{S} - \text{O}^- \dots \text{Na}^+ \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  $
Alquil-sulfato	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{R} - \text{O} - \text{S} - \text{O}^- \dots \text{Na}^+ \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  $
Hidroxamato	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{R} - \text{C} - \text{N} \\  \parallel \quad   \\  \text{O} \quad \text{O}^- \dots \text{Na}^+  \end{array}  $

R-Cadeia Hidrocarbônica

## 2.6.2-MODIFICADORES UTILIZADOS NA FLOTAÇÃO

Alguns coletores não são seletivos, tendendo a recobrir, indiferentemente, partículas de todas as espécies minerais presentes. No entanto, podemos adicionar substâncias auxiliares, com o objetivo de fazer com que a coleta torne-se seletiva, isto é, que o coletor escolha uma delas sem modificar as demais. Assim, será possível realizar a flotação das partículas de determinada espécie e deixar todas as demais no interior da polpa. Este reagente auxiliar é denominado de depressor, pois, tem a incumbência de deprimir a ação do coletor nas partículas indesejadas.

Em outras situações ocorre o contrário, isto é, o coletor não adsorve em nenhuma das espécies minerais presentes. Adiciona-se à polpa uma terceira substância, que ative seletivamente a superfície da espécie mineral desejada, tornando-a atrativa para o coletor. Este reagente é chamado ativador. Ou seja, numa polpa mineral sempre estará presente um grande número de espécies moleculares e iônicas, oriundas das espécies minerais presentes ou de sua reação com a água e aquelas intencionalmente adicionadas. Podemos adicionar os coletores e também outras substâncias que modifiquem a ação do coletor, sendo que os reagentes devem ser adicionados antes do coletor.

Freqüentemente, íons presentes na polpa, oriundos da dissolução de determinadas espécies minerais, exercem uma ação depressora indesejável. Para impedir essa ação, é necessário removê-los antes do início da ação da coleta. Isto é feito por meio de um quarto tipo de reagente que precipita esses íons, reagente este denominado seqüestrador.

Finalmente, para gerar uma espuma estável, consistente e adequada às finalidades dos processos, são usados reagentes tensoativos, os chamados espumantes (Luz, 1998).

O controle do pH é uma das variáveis mais importantes que afetam a coleta. Por isso, os reagentes utilizados para acertá-los são chamados reguladores (Luz, 1998).

As aminas não apresentam boa seletividade em relação à ganga silicatada e aos materiais de óxidos de ferro, ou seja, elas adsorvem tanto na superfície da hematita quanto na do quartzo, embora ocorra uma adsorção maior sobre o quartzo. Em função desta característica, torna-se necessária à utilização de um reagente que promova a depressão seletiva dos minerais de óxido de ferro, de maneira a promover uma separação satisfatória. O amido de milho não modificado (apenas gelatinizado pela

adição de soda cáustica) é mais fortemente adsorvido na hematita em relação ao quartzo, sendo que a adsorção decresce com o valor do pH. Um dos motivos dessa maior adsorção do amido sobre a hematita é em função da superfície do quartzo ser mais negativa que a da hematita.

Segundo estudos realizados por Polgaire (1976), a atuação do amido na flotação ocorre sob três formas:

- hidrofilização da superfície, função exercida pela amilopectina;
- maior afinidade pelos óxidos de ferro em relação ao quartzo;
- interação da amilose com a amina, que aumenta com o aumento do número de átomos de nitrogênio na cadeia e diminui com o aumento do número de átomos na cadeia do coletor.

Segundo Viana (1984), a adsorção do amido na superfície do mineral pode produzir dois efeitos:

- 1- Prevenir o coletor de adsorver em um dado mineral ou
- 2- Impor fortes propriedades hidrofílicas ao mineral.

O amido apresenta como forma aproximada  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde n representa o número de unidades  $\alpha$  D-glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) que compõem o amido. A maior parte dos amidos constitui-se basicamente de:

- a) amilose, polímero linear onde as unidades D-glicose unem-se por meio de ligações  $\alpha$ -1,4 glicosídicas;
- b) amilopectina, polímero ramificado onde suas ramificações unem-se à cadeia principal por meio de ligações do tipo  $\alpha$ -1,6 glicosídicas.

## CAPÍTULO 3

# CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS E DE ÁGUAS

---

### 3.1-DEFINIÇÃO

Os resíduos devem ser classificados quanto aos seus riscos potenciais à saúde pública e ao meio ambiente, de maneira a definir a forma adequada para o seu manuseio e destino final.

Os rejeitos podem ser classificados em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas e com base na identificação de contaminantes que se encontram em sua massa. Essa identificação torna-se complexa face às limitações existentes nos laboratórios nacionais. Em função disso, torna-se imprescindível o prévio conhecimento do processo industrial para se classificar o rejeito e identificar as substâncias presentes neste material (Rocca et al, 1993).

A ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas- editou um conjunto de normas para padronizar, a nível nacional, a classificação dos resíduos:

- NBR 10.004: Resíduos Sólidos-Classificação
- NBR 10.005: Lixiviação de Resíduos-Procedimento
- NBR 10.006: Solubilização de Resíduos-Procedimento
- NBR 10.007: Amostragem de Resíduos-Procedimento

De acordo com a norma (NBR 10.004, 1987), os resíduos sólidos são classificados em:

- Classe I: Perigosos
- Classe II: Não-inertes
- Classe III: Inertes

São classificados como classe I ou perigosos os resíduos que em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, patogenicidade e toxicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento da mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Os resíduos não inertes ou classe II são aqueles que não se enquadram tanto na classe I quanto na classe III, podendo apresentar propriedades de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Os resíduos de classe III ou inertes: são os que amostrados de forma representativa e submetidos a um processo de solubilização, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor. Como exemplo podemos citar rochas, tijolos, vidros, certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente.

Segundo a (NBR-10.004, 1987) os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, são aqueles resultantes de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviáveis o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isto soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

### **3.2-PRINCÍPIOS DE CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS**

A classificação das águas é um instrumento para facilitar a defesa de seus níveis de qualidade. Ela é determinada de acordo com o uso preponderante que será dado à água: abastecimento doméstico, recreação, irrigação, etc. Desse modo, a classificação garante especificação mais adequada das quantidades permitidas de diferentes substâncias que possam afetar a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático.

A resolução CONAMA Nº 20, de 18/06/1986 dividiu as águas territoriais brasileiras em:

- Águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,50%.
- Águas salobras: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5% e 30%.
- Águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30%.

### **3.2.1-CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS DOCES:**

#### **3.2.1.1-Classe Especial** - águas doces destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

#### **3.2.1.2-Classe 1** - águas doces destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

#### **3.2.1.3-Classe 2** - águas doces destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

#### **3.2.1.4-Classe 3** - águas doces destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) a dessedentação de animais.

**3.2.1.5-Classe 4 - águas doces destinadas:**

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes.

**3.2.2-CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS SALINAS:**

**3.2.2.1-Classe 5 - águas salinas destinadas:**

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

**3.2.2.2-Classe 6 - águas salinas destinadas:**

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário.

**3.2.3-CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS SALOBRAS:**

**3.2.3.1-Classe 7 - águas salobras destinadas:**

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

**3.2.3.2-Classe 8 - águas salobras destinadas:**

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário.

## CAPÍTULO 4

# TOXICOLOGIA DE COMPOSTOS NITROGENADOS

---

### 4.1-AMINAS

Não existe no Brasil, e no exterior, legislação específica sobre aminas em efluentes de mineração.

O Padrão de Potabilidade MS 518-2004 do Ministério da Saúde fixa teores máximos para algumas substâncias potencialmente nocivas, dentre as quais podemos destacar:

- Nitrato: 10mg/L em N
- Nitrito: 1,0mg/L em N
- Nitrogênio amoniacal: 1,5mg/L em NH<sub>3</sub>

Nos Estados Unidos existem padrões estabelecidos pela US-EPA (1980) para algumas aminas, os quais estão listados na tabela 4.1:

Tabela 4.1: Padrões para concentração de aminas adotados nos Estados Unidos (US-EPA, 1980).

Parâmetro	Concentração em ng/L em água de consumo humano *	Concentração em ng/L em efluentes *
N- nitrosodimetilamina	14	160000
N- nitrosodietilamina	8	12400
N- nitrosodi-n-butilamina	64	5868
N- nitrosodifenilamina	49000	161000

\*Os valores referem-se a um risco potencial de uma pessoa adquirir câncer em 100.000 (0,001%).

\*Tais valores referem-se a aminas que são muito mais tóxicas que as normalmente utilizadas em processos de flotação.

## **4.2-NITRATOS (NO<sub>3</sub>)**

Em águas naturais os principais compostos nitrogenados tendem a converter-se em nitrato. As principais fontes de nitrato são: esgotos humanos, estrume de gado e os fertilizantes. Os fertilizantes ocorrem na água, em baixas concentrações, como produtos de estabilização de esgotos, ou drenagem de áreas fertilizadas, ou na oxidação de origem industrial (Branco et al, 1977).

Em estudos realizados por (Puckett, 1995), o nitrato é descrito como agente altamente poluidor em águas de superfície, em função de sua alta solubilidade.

Elevados teores em nitratos presentes nas águas, utilizadas no preparo dos alimentos são responsáveis pela incidência de cianose (metahemoglobinemia) em crianças, levando-as a tornarem-se apáticas, sonolentas, com a pele apresentando uma coloração azulada.

Raras são as fatalidades, porém, a intoxicação subaguda da metahemoglobinemia pode não ser sintomática, embora afete o desenvolvimento. A intoxicação crônica em consequência de altos teores de nitrato pode causar outros problemas à saúde, como por exemplo, câncer (Bruning-Fann & Kaneene, 1993).

Para prevenção da metahemoglobinemia, as águas para ingestão não devem apresentar concentração de nitrato acima de 10mg/L, expresso em nitrogênio (MS, 2004). Na África do Sul e na Alemanha a concentração máxima permitida para o íon nitrato em água potável é de 4,4mg/L enquanto a Comunidade Européia estabelece o valor de 5,6mg/L. Estudos desenvolvidos na Europa têm demonstrado que de 3 a 4% das causas de metahemoglobinemia ocorrem para concentrações menores que 10mg/L (Bruning-Fann & Kaneene, 1993).

## **4.3- NITRITO (NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>**

O nitrito encontra-se na natureza em pequenas proporções, ou em uso como preservativo de alimentos ou ainda, como inibidor de corrosão no processo industrial de água. A toxicidade pelo nitrito pode resultar em morte por anoxias (Moore et al, 1976).

O nitrito é tóxico tanto para humanos quanto para animais, sendo comumente produzido em ambientes anaeróbios por vários microorganismos.

Se em determinado trecho de um rio tornar-se anaeróbio, o nitrato será parcialmente transformado em nitrito. Maiores concentrações de nitrato em rios ocorrem nos períodos de seca, em que o fluxo diluente é baixo (Salvato, 1992).

O íon nitrito, quando presente na água destinada ao consumo humano, age de forma mais rápida e agravante na saúde humana do que o íon nitrato. Sua concentração nos mananciais de água bruta é normalmente inferior a 3,3mg/L, expresso em nitrito ou 1mg/L, expresso em nitrogênio (Johnson, 1978).

#### **4.4-AMÔNIO (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>**

A amônia é encontrada em solução sob a forma de íon (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> assim como na forma livre, não ionizada (NH<sub>3</sub>). Em função do pH a sua distribuição relativa assume a seguinte forma:

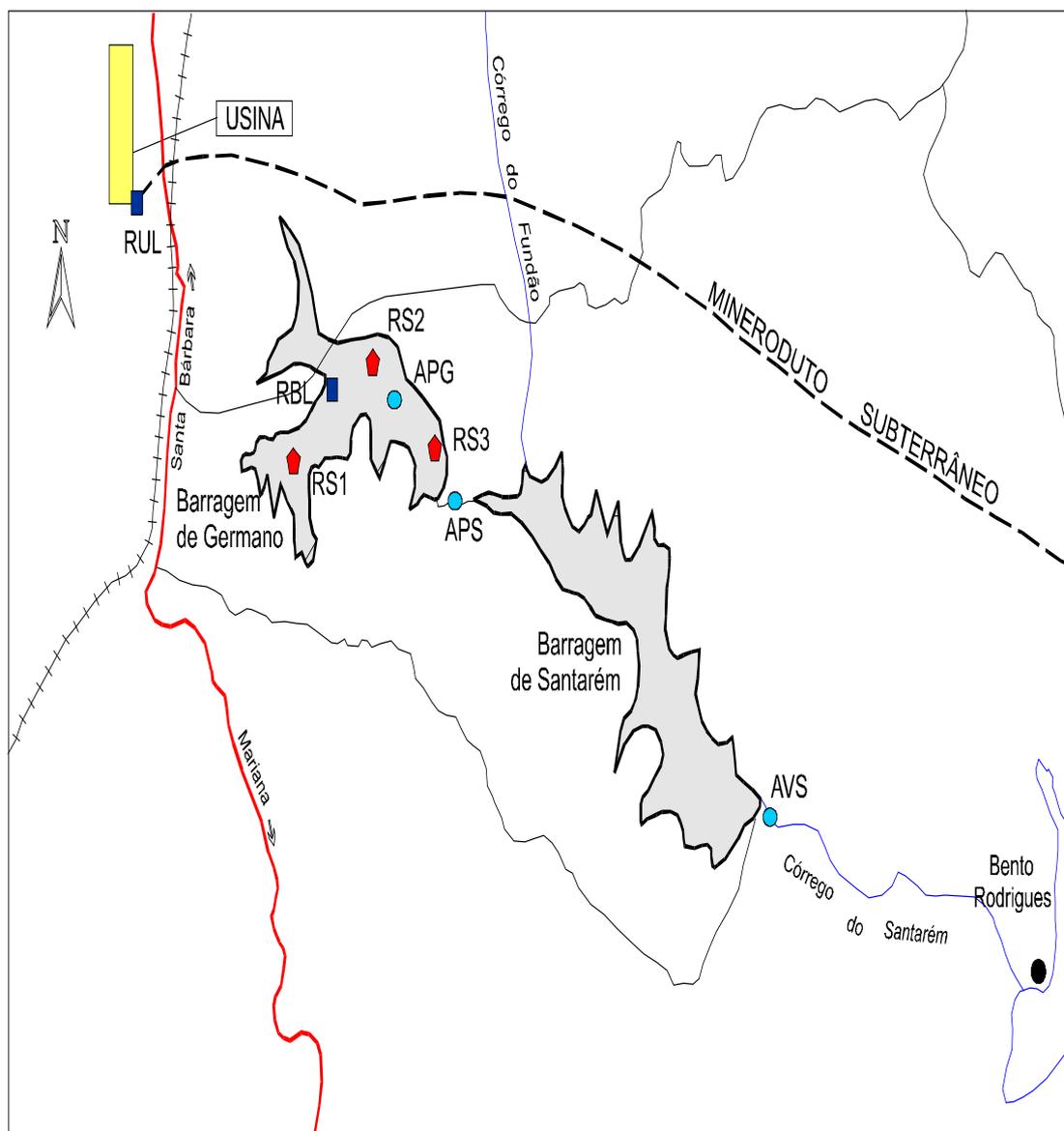
pH < 8	Praticamente toda amônia está sob a forma de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ;
pH = 9,5	Aproximadamente 50% de NH <sub>3</sub> e 50% de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ;
pH > 11	Praticamente toda amônia está sob a forma de NH <sub>3</sub> .

A amônia encontra-se quase totalmente não dissociada em meio neutro, pois quando dissolvida em água, o pH é elevado para valores acima de 11. Este fato é de grande importância pois, a amônia livre é tóxica aos peixes mesmo estando em baixas concentrações.

No processo de nitrificação, a amônia é oxidada a nitrito e este em nitrato. No processo de desnitrificação, os nitratos são reduzidos a nitrogênio gasoso (Sperling, 1996).

De acordo com a resolução do (CONAMA, 1986), os padrões para a amônia livre são de 0,02mg/L de NH<sub>3</sub> para águas de classe I e classe II; e de 1,0mg/L de NH<sub>3</sub> para as águas de classe III.

Testes foram realizados por Chaves (2001) com o intuito de se avaliar se o nitrogênio proveniente das aminas coletadas em barragens de rejeito, das minas de Germano e Santarém, estaria sendo convertidos em nitrato, nitrito e amônio. Os pontos de amostragem são apresentados na figura 4.1 e os resultados dos testes realizados na tabela 4.2.



**Figura 4.1: Mapa de Localização dos Pontos de Amostragem (Chaves, 2001).**

Tabela 4.2: Valores de nitrato, nitrito e amônio obtidos para amostras coletadas nas barragens: Germano e Santarém (Chaves, 2001).

<i>Parâmetro / Amostras</i>	<i>APG</i>	<i>APS</i>	<i>AVS</i>
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> em mg.L <sup>-1</sup> (27/12/00)	0,16 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,32 ± 0,02
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> em mg.L <sup>-1</sup> (06/03/01)	1,1 ± 0,2	0,45 ± 0,05	0,67 ± 0,09
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µg. L <sup>-1</sup> (27/12/00)	12,4 ± 0,9	12,1 ± 0,5	12,4 ± 0,4
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µg. L <sup>-1</sup> (06/03/01)	76 ± 6	74 ± 2	11,2 ± 0,9
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg.L <sup>-1</sup> (27/12/00)	0,22 ± 0,02	0,24 ± 0,04	0,10 ± 0,01
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg.L <sup>-1</sup> (06/03/01)	0,10 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,19 ± 0,02

APG: Água Parada da Barragem de Germano

APS: Água do Canal condutor de água residuária da barragem de Germano até Santarém

AVS: Água do vertedouro que leva a água da barragem até o córrego de Santarém

Para todos esses parâmetros analisados os valores obtidos foram baixos e bastante distintos de uma amostragem para a outra. Não se pode, a princípio, afirmar que os microorganismos existentes no meio estão fixando o nitrogênio das aminas convertendo-os apenas para nitratos, nitritos e amônio. É possível que outras espécies químicas nitrogenadas, que não foram monitoradas em seu trabalho, possam estar sendo formadas no meio. Isto é até mais preocupante, porque, o nitrogênio pode se apresentar bem mais nocivo quando existir na forma de nitrosamina (Chaves, 2001).

#### **4.5-DOSE LETAL (DL<sub>50</sub>) E CONCENTRAÇÃO LETAL (CL<sub>50</sub>).**

A dose letal (DL<sub>50</sub>) é definida como a dose de uma substância química suficiente para matar 50% de um grupo de animais da mesma espécie, quando administrada pela mesma via.

A concentração letal (CL<sub>50</sub>) é definida como a concentração atmosférica de uma substância química que provoca a morte de 50% de um grupo de animais expostos, em um tempo definido.

Tanto a DL<sub>50</sub> quanto a CL<sub>50</sub> são determinadas de forma experimental. A substância química em questão normalmente é administrada em camundongos por via oral, intraperitoneal ou inalatória, em várias doses na faixa letal.

A NBR-10 004 (1987) normaliza que a dose letal ou concentração letal deve acarretar 50% de mortes da população exposta e classifica um resíduo como tóxico se ele apresentar uma  $DL_{50}$  via oral para ratos menor que 50mg/kg ou  $CL_{50}$  por inalação para ratos menor que 2mg/L.

Peres (1999) realizou testes de impacto ambiental da amina Flotigan EDA em um trabalho para a empresa Clariant. Constatou-se que a dose letal mediana via oral para ratos albinos, linhagem wistar, foi de 1536mg/kg para machos e de 1425mg/kg para fêmeas. No mesmo estudo foi avaliado a sua toxicidade aguda para daphnia magna (gênero de crustáceos cladóceros de águas estagnadas). Verificou-se que 50% dos organismos foram considerados imóveis para uma concentração de 0,791mg/L em 48 horas de incubação. Constatou-se também que, esta monoamina caracteriza-se como biodegradável em concentrações menores que 7% (p/v).

#### **4.6-QUANTIFICAÇÃO DE AMINAS**

Bioquímicos utilizam métodos que apresentam boa eficiência na identificação de grupo amino em aminoácidos. Dentre estas técnicas podemos destacar os experimentos cromatográficos com detecção por meio da espectrofotometria na região do visível, através da derivatização do aminoácido com a ninhidrina (Stryer, 1992).

O método padrão de dosagem de aminoácidos baseia-se em técnicas desenvolvidas por (Moore, 1948). Tal método utiliza-se da cromatografia líquida, no qual, a quantificação dos aminoácidos dá-se por meio da reação com a ninhidrina, sendo detectada pelo método espectrofotométrico.

A ninhidrina reage com compostos formados pelo grupo amino primário, em condições de pH ácido entre 3 e 5 em temperaturas elevadas (aproximadamente 80°C), formando um dicetohidrindilideno-dicetohidrindamina que possui coloração azul púrpura. Este derivado apresenta absorção máxima em dois diferentes comprimentos de onda: 440nm e 570nm. A análise da concentração é feita em função da absorbância, por meio da varredura em espectrofotômetro UV visível modelo 8453 da marca Hewlett Packard para uma das soluções. Por meio das leituras obtidas nos comprimentos de

ondas de absorbâncias máximas, constroem-se curvas analíticas para cada uma das aminas.

Em estudos realizados por Chaves (2001), foi feita a derivatização da amina com a ninhidrina, obtendo-se um produto de cor púrpura, o qual, apresentou maior absorção em dois comprimentos de ondas diferentes, 409nm e 575nm (figura 4.2).

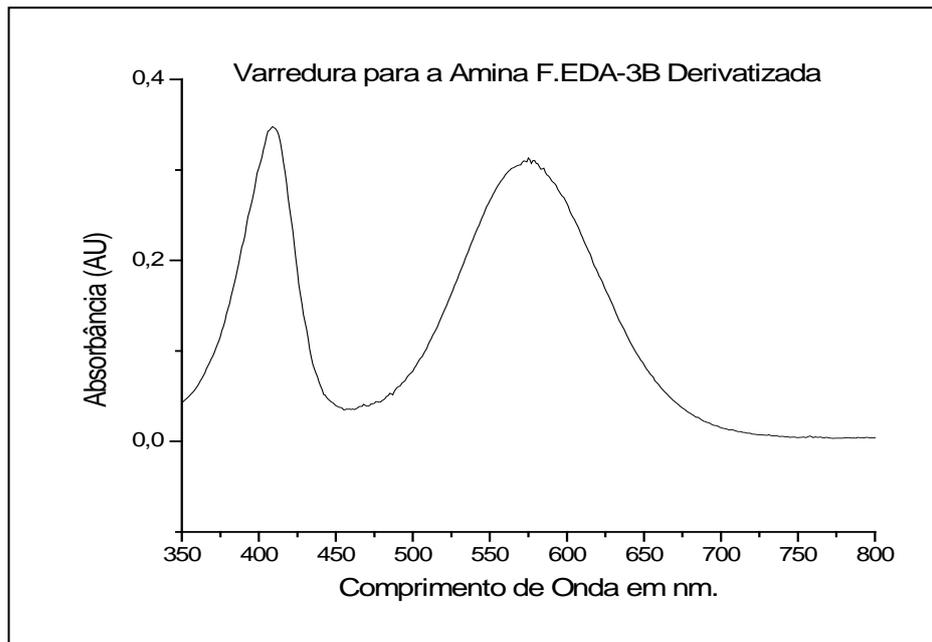
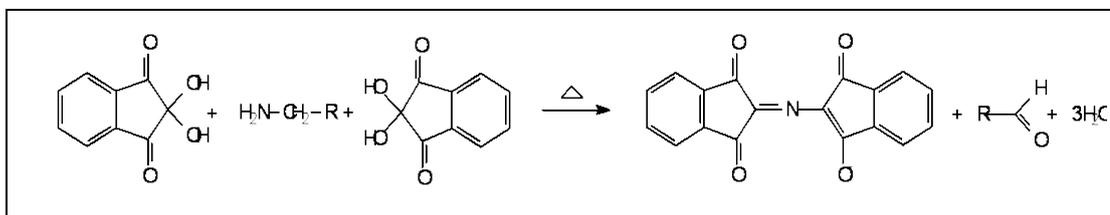


Figura 4.2: Varredura para a amina Flotigan EDA-3B derivatizada com ninhidrina e diluída em etanol 90% (v/v) na região do visível (Chaves, 2001).

A ninhidrina reage com o grupo amino terminal de cadeias carbônicas formando um produto de coloração azul púrpura, segundo o esquema a seguir:



Quadro 4.1: Equação de reação entre a ninhidrina e aminoácidos formando um dicetohidrindilideno-dicetohidrindamina (de coloração púrpura), gás carbônico, aldeído e água (Lehninger, 1993).

## 4.7-BIODEGRADABILIDADE DA AMINA NO RESÍDUO

Em pesquisa desenvolvida por Chaves (2001) foram realizados vários testes com aminas, com a intenção de se verificar o tempo necessário para que o nitrogênio presente no resíduo sob a forma de amina degradasse. A experiência realizada apresentou resultados relevantes sobre o tempo de degradação das aminas utilizadas em flotação. Tais valores estão representados na figura 4.3:

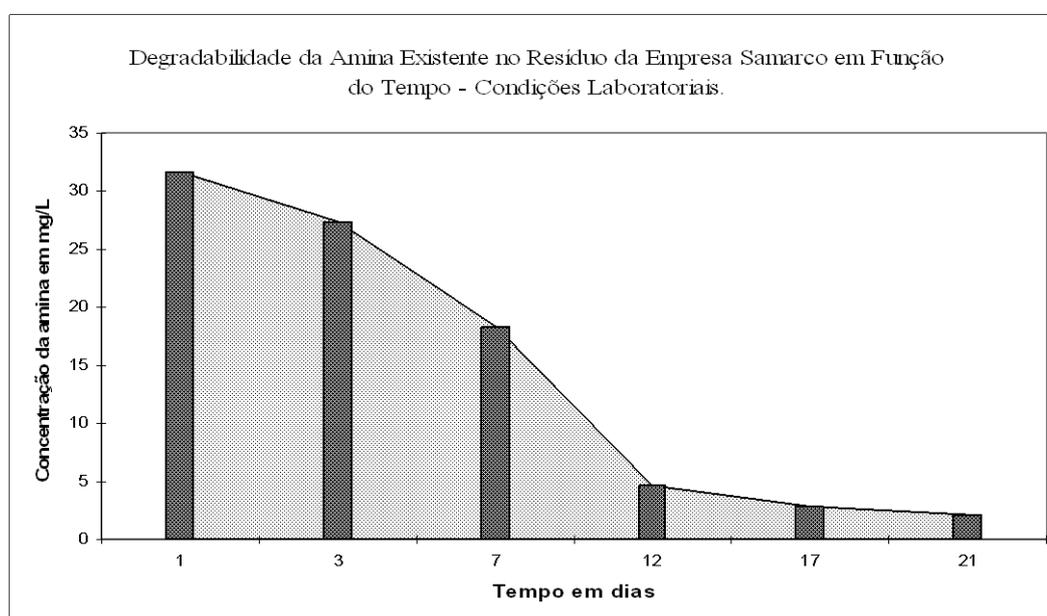


Figura 4.3- Avaliação da degradabilidade da amina em uma amostra da lama residual em condições laboratoriais (Chaves, 2001).

Chegou-se a conclusão que, após uma semana de observações, a amina já havia sido reduzida à metade da sua quantidade inicial. Observou-se certa estabilização na quantidade da amina após o décimo segundo dia de monitoramento. Este resultado evidencia que para um reaproveitamento da amina para o processo de flotação, a amina deverá ser reutilizada imediatamente após a primeira etapa de flotação.

## **CAPÍTULO 5**

### **METODOLOGIA**

---

#### **5.1-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

O minério utilizado para os testes foi proveniente da Samarco Mineração S.A, da alimentação de flotação convencional, após deslamagem. A partir de um lote de aproximadamente 200kg de minério de ferro foram realizadas várias homogeneizações e sucessivos quarteamentos, empregando-se o método de pilhas longitudinais e quarteadores do tipo Jones, para a obtenção das amostras para os ensaios de flotação.

#### **5.2-ANÁLISE GRANULOMÉTRICA**

A distribuição granulométrica do minério foi determinada por meio de peneiramento a úmido, através da série Tyler de peneiras. Foram utilizadas peneiras com abertura variando de 37 a 296 $\mu$ m.

#### **5.3-ANÁLISE MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE FERRO**

A determinação qualitativa dos constituintes minerais presentes no minério foi realizada por meio da técnica de difração de raios X. O aparelho utilizado para as análises foi o difratômetro de raios X modelo Rigaku Geigerflex série D/Max-B.

Retirou-se uma alíquota das amostras, efetuando-se a separação magnética com um ímã de mão. Em seguida foram obtidos os difratogramas das amostras do minério e dos produtos resultantes das duas etapas de flotação, flotado e concentrado.

## 5.4-ANÁLISE QUÍMICA DA FLOTAÇÃO

As análises químicas da amostra de minério foram realizadas por espectrometria de emissão atômica de plasma de acoplamento indutivo, usando espectrômetro modelo Spectro Flame P da Samarco Mineração S. A.

Para a análise dos produtos da primeira flotação, a amina adicionada correspondeu à concentração de 40g/t, enquanto para os testes relacionados para a segunda flotação utilizou-se a amina presente no líquido do flotado 1 com adição de amina nova correspondente a 20g/t.

## 5.5- PROCEDIMENTO DOS TESTES DE FLOTAÇÃO

Os testes de flotação foram realizados em uma célula de flotação de 2 litros adicionando 1150g de minério, de forma que resultasse em um percentual de 45% de sólidos na polpa, segundo as condições especificadas no quadro 5.1, executadas segundo o procedimento descrito na figura 5.1.

pH:	10,0
Coletor:	Amina Flotigam EDA-3B e Akzo Nobel (concentrações diferentes)
Depressor:	Amido [300g/t]
Tempo de condicionamento:	1min de agitação de minério, 5min condicionamento de amido, 1min de condicionamento de aminas, 5min de flotação.

Quadro 5.1: Sequência de realização de ensaios de flotação

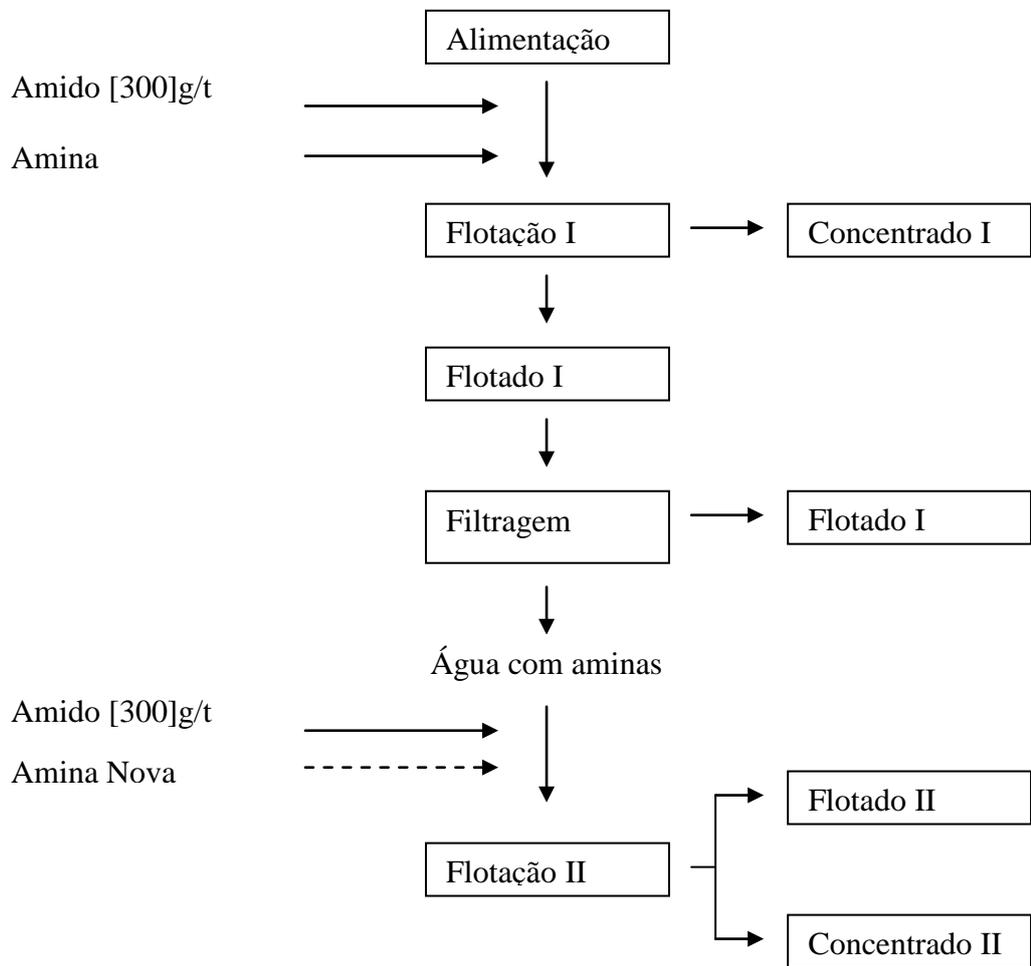


Figura 5.1: Esquema de Testes de Flotação

## **5.6-QUANTIFICAÇÃO E EXTRAÇÃO DE AMINAS: MÉTODO DA NINHIDRINA**

Na busca por um método eficiente de quantificação das éter-aminas Akzo Nobel e EDA-3B, foram testados dois métodos distintos de análise: o método da ninhidrina, o qual foi utilizado por Chaves (2001) e o método do verde de bromocresol, utilizado por Oliveira (1996).

O método do verde de bromocresol foi abandonado em função de diversos problemas enfrentados na quantificação. Dessa forma, optamos pelo método da ninhidrina, o qual é detalhado a seguir.

Após a realização da flotação retirou-se, para as análises de extração e quantificação, o material sólido (flotado e concentrado), e o material líquido (flotado e concentrado).

Foi feita a pesagem de todo o material sólido e líquido e retiraram-se alíquotas deste material para extração e quantificação.

As extrações das aminas provenientes das frações de concentrado e flotado foram obtidas por meio da seguinte seqüência:

1º-As frações do líquido do flotado e do concentrado foram centrifugadas a uma rotação de 3000rpm durante 10 minutos, separando-se o material particulado (sílica e minério de ferro) do líquido proveniente da flotação (água e éter-amina);

2º-A parte líquida centrifugada foi colocada em funis de separação, realizou-se a extração por meio da adição de 20ml de clorofórmio (triclorometano) em seis etapas de separação;

3º-Para a separação da amina presente na parte sólida dos produtos da flotação, adiciona-se 20ml de clorofórmio, também em seis etapas de separação;

4º-As soluções líquidas obtidas da extração são colocadas em capela para que por meio de ventilação a frio, sejam levadas a quase secura, os líquidos resultantes foram transferidos para balões volumétricos de 10ml, completando-se o volume original com etanol absoluto.

O Método da ninhidrina consistiu na realização das seguintes etapas:

1º-Adicionou-se 2ml de solução alcóolica de éter-amina e 0,5ml de solução alcóolica de ninhidrina de concentração 3g/L em tubos de ensaio, separando-os para análise do concentrado e do rejeito;

2º- A mistura contida nos tubos de ensaio foi aquecida a 80°C em banho-maria até a quase secura. Verificou-se então, a reação entre a ninhidrina e amina, por meio de coloração azul púrpura;

3º-A solução retirada foi diluída em etanol absoluto em balões volumétricos de 10ml para as soluções do concentrado e do flotado, de forma que a concentração a ser medida não ultrapassasse a faixa de concentração da curva-padrão;

4º-Através da leitura da absorbância obtida no Espectrofotômetro 700-Femto, com um comprimento de onda de 409nm, obteve-se por meio da curva-padrão, os valores da concentração da substância, definindo-se dessa forma, a porcentagem recuperada de éter-amina presente nos produtos da flotação, concentrado e rejeito.

## **5.7-MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DAS AMINAS**

Após a realização da flotação, foi recolhido o material flotado para retirada do líquido com fins de se verificar sua degradação com o tempo.

Foi medido o volume total do líquido e retirado uma alíquota de 100ml para realização da análise. Estes testes foram feitos nos seguintes dias (0, 6, 14). O restante do líquido ficou armazenado em um Becker transparente, a temperatura ambiente.

Após a retirada da alíquota, o material foi centrifugado e transferido para um funil de separação.

Adicionou-se 20ml de clorofórmio em seis etapas de separação. Após esta fase, o material foi transferido para uma capela para a quase secura. O material resultante foi transferido para um balão volumétrico de 10ml, completando-se o volume com etanol absoluto.

Retirou-se 2ml de material e adicionou-se 0,5ml de ninhidrina para reação em banho-maria a 80°C.

Após a reação da amina com a ninhidrina (cor púrpura), o material quase seco foi transferido para um balão de 10ml, acrescentando-se etanol absoluto.

Deste material, mediu-se a absorvância no espectrofotômetro e calculou-se a quantidade de amina recuperada.

Realizou-se este mesmo procedimento nos outros dias, tomando-se o cuidado de acrescentar água no Becker para compensar a evaporação.

## CAPÍTULO 6

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

#### 6.1-AMOSTRA DE MINÉRIO

Pela análise granulométrica podemos verificar que a amostra do minério continha bastante finos (tabela 6.1), com cerca de 31% abaixo de 37 $\mu$ m, e o restante, com cerca de 98% abaixo de 296 $\mu$ m.

Tabela 6.1: Análise granulométrica do minério de ferro por via úmida

Faixa Granulométrica ( $\mu$ m)	Massa (g)	% Retida simples	% Retida Acumulada	% Passante
+296	3,94	1,61	1,61	98,39
+148	29,28	11,98	13,59	86,41
+74	67,72	27,70	41,29	58,71
+37	67,46	27,60	68,89	31,11
-37	76,05	31,11	100,00	-----
Total	244,45	100,00	-----	-----

#### 6.2-ANÁLISE QUÍMICA DO MINÉRIO

Na tabela 6.2 são apresentados os resultados da análise química do minério de ferro utilizado na alimentação dos testes de flotação.

Tabela 6.2: Análise química do minério de ferro da alimentação

% Fe	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% P	% Mn	% TiO <sub>2</sub>	% CaO	% MgO
47,93	30,80	0,14	0,012	0,01	0,02	0,03	0,01

### **6.3-ANÁLISE MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE FERRO**

De acordo com o difratograma obtido da amostra do minério (Anexo 4) pode-se verificar que os picos são característicos das seguintes substâncias minerais: hematita, goethita e quartzo.

Na amostra do concentrado 1 (Anexo 5) e do concentrado 2 (Anexo 6), os difratogramas são praticamente idênticos, com picos característicos das seguintes substâncias minerais: hematita, magnetita, goethita, quartzo.

Na amostra do flotado 1 (Anexo 7) e do flotado 2 (Anexo 8), os difratogramas são praticamente idênticos, com picos característicos das seguintes substâncias minerais: hematita, quartzo.

Portanto, na análise por raios X, não foi detectada a presença de nenhum outro constituinte diferente dos constituintes minerais esperados.

### **6.4-TESTES DE FLOTAÇÃO**

Foram realizados vários testes de flotação com a finalidade de se verificar a concentração ideal de amina recuperada do líquido do flotado, que podem ser recicladas para novos processos de flotação, de forma a obter a melhor eficiência possível no processo.

As figuras 6.1 e 6.2 apresentam os resultados obtidos a partir de uma seqüência de testes, referentes à concentração e recuperação de ferro nos concentrados em relação à adoção de dois tipos de aminas, possibilitando um comparativo da eficiência destes reagentes perante o processo de flotação reversa. Os dados referentes às figuras 6.1 e 6.2 estão listados nos anexos 2 e 3.

Foram realizados testes em várias concentrações variando de 30 a 80g/t de aminas e testes com razão fixa, onde as curvas representam a razão de aminas novas, recicladas e recicladas + razão extra de aminas de 10, 20, 30 e 40g/t e respectivos teores e recuperações.

As curvas “aminas recicladas” apresentam os resultados da flotação, usando filtrados contendo aminas como coletores, sem adição de coletor novo. Nessas condições, o teor de ferro é inferior (figura 6.1) e o de sílica é mais alto, em comparação

com o teste usando aminas novas. Entretanto, podemos verificar ser possível submeter o minério ao processo de flotação, sem a adição de qualquer novo coletor, o que evidencia a presença de aminas no filtrado da primeira etapa de flotação.

Utilizando-se a água contendo aminas recicladas, observa-se que há a possibilidade de recuperar até 50% deste reagente, isto é, com o filtrado do teste realizado com 80g/t de aminas, praticamente foram obtidos os mesmos resultados dos testes realizados nas razões de 30 a 40g/t.

Os resultados obtidos para amina reciclada + razão extra de 20g/t de amina nova, mostram resultados semelhantes aos resultados referentes à dosagem de 40g/t sem uso da água reciclada contendo aminas.

Isto gera uma grande possibilidade de redução de custo com este reagente, bem como uma redução de descarte destas aminas para o meio ambiente (Stapelfeldt, 2004).

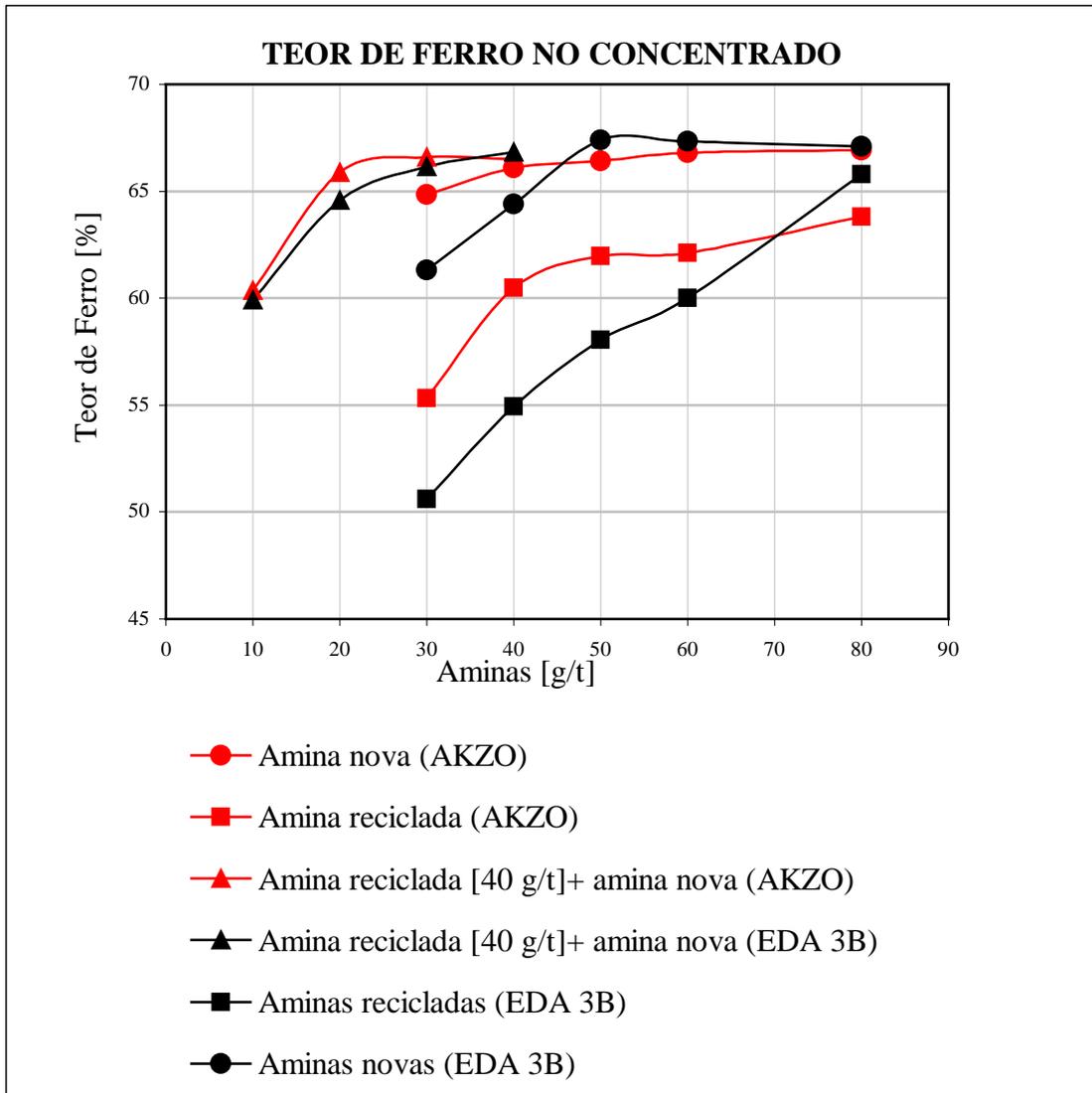


Figura 6.1: Teor de ferro no concentrado em função da razão de amina (Comparação Akzo Nobel e EDA 3B).

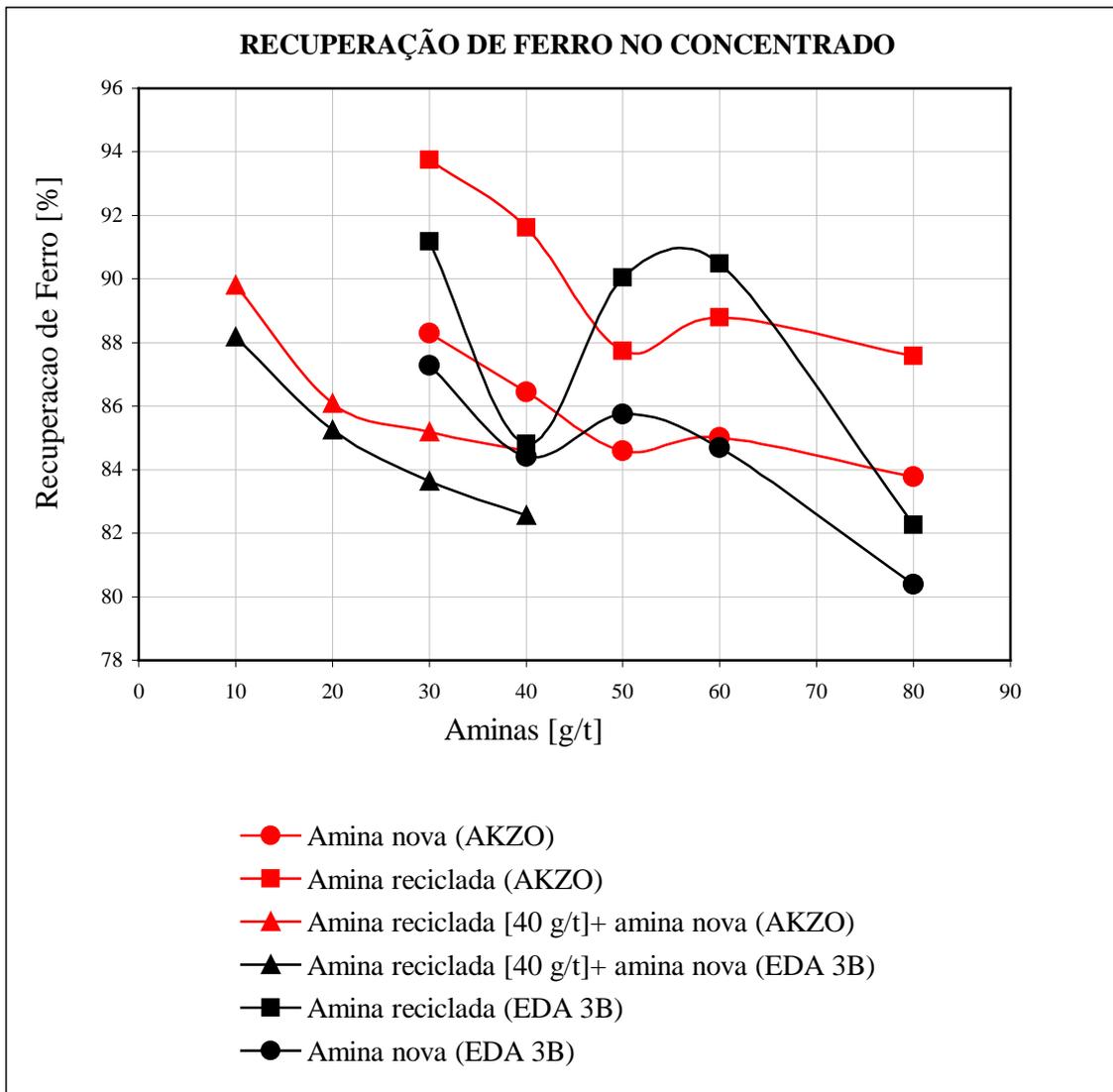


Figura 6.2: Recuperação de ferro no concentrado em relação à razão de amina (Comparação Akzo Nobel e EDA 3B).

## 6.5-ANÁLISE QUÍMICA DOS PRODUTOS DE FLOTAÇÃO

Com a amina EDA-3B foram feitos mais testes de flotação. A primeira flotação foi feita utilizando-se uma concentração de 40g/t, e a segunda flotação com a água retirada do flotado da primeira flotação, acrescentando-se 20g/t. Este material foi usado para a extração e quantificação das aminas. Os resultados das análises químicas são apresentados na tabela 6.3.

Tabela 6.3: Análise Química dos produtos da flotação.

PRODUTO	% Fe	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% P	% MnO <sub>2</sub>	% PPC
CONCENTRADO 1	65,37	3,75	0,26	0,036	0,05	2,25
CONCENTRADO 1	65,57	4,58	0,21	0,026	0,02	1,38
CONCENTRADO 2	65,80	3,52	0,25	0,037	0,02	2,27
CONCENTRADO 2	65,39	3,98	0,25	0,036	0,02	2,11
FLOTADO 1	17,05	75,00	0,15	0,011	0,01	0,44
FLOTADO 1	17,19	73,03	0,25	0,035	0,02	2,04
FLOTADO 2	20,88	69,37	0,16	0,012	0,01	0,58
*FLOTADO 2	28,46	58,71	0,13	0,011	0,01	0,44

\* Resultados com elevado teor de ferro devido a problemas na flotação.

Pela análise química realizada, pode-se verificar a boa eficiência do processo adotado, uma vez que foram obtidos valores próximos nas duas flotações, melhorando em muito o teor de ferro presente no concentrado, com baixo nível de impurezas, em comparação ao teor de ferro originalmente presente na alimentação.

Tanto na primeira quanto na segunda flotação, o concentrado apresenta alto teor de ferro e baixo teor em sílica. Em relação ao flotado, nas duas flotações, foi detectado um baixo teor em ferro, compatível com o processo adotado.

## 6.6-QUANTIFICAÇÃO DE AMINAS

### 6.6.1-OBTENÇÃO DA CURVA PADRÃO.

Para a curva padrão da éter-amina EDA 3B, o coeficiente de correlação obtido, foi de 0,99716, na faixa de 10 a 70mg/L, como demonstrado na figura 6.3.

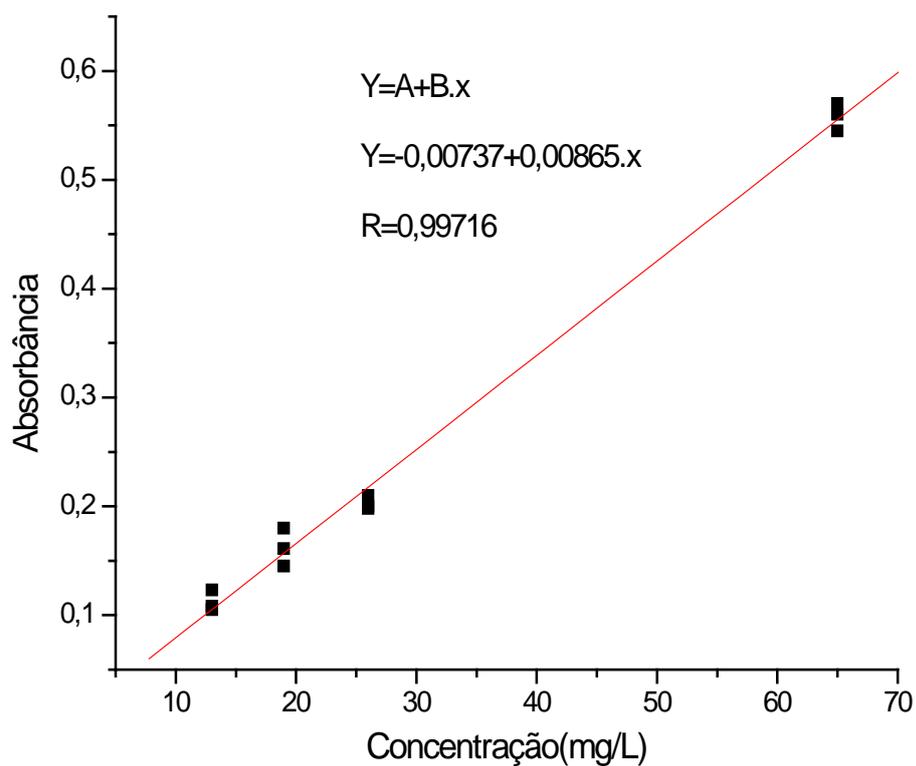


Figura 6.3: Curva de Calibração da concentração da éter-amina EDA 3B, através da medida de absorbância a 409nm em espectrofotômetro 700-Femto.

## 6.6.2-RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO.

Na tabela 6.4 são apresentados os resultados da extração e quantificação das aminas utilizadas na flotação.

Tabela 6.4: Percentual Médio extraído de éter-amina nas frações da flotação e rendimento total da extração para a éter-amina utilizada na flotação

EDA-3B	Fração da flotação	Parte da fração	Massa extraída (mg)	Rendimento da fração (%)	Rendimento total (%)
Primeira Flotação	Concentrado	Sólido	2,00	10,87	57,83
		Líquido	3,00		
	Flotado	Sólido	8,60	46,96	
		Líquido	13,00		
Segunda Flotação	Concentrado	Sólido	2,00	12,39	61,73
		Líquido	3,70		
	Flotado	Sólido	9,70	49,34	
		Líquido	13,00		

A extração das aminas por meio do clorofórmio, quantificando-se pela técnica da ninhidrina, apresentou resultados satisfatórios, com rendimento próximo a 60% nas duas etapas de flotação.

Podemos concluir também que, a maior parte das aminas extraídas encontram-se presentes no flotado. Na primeira flotação 81%, sendo 49% na fase líquida e 32% na fase sólida. Na segunda flotação foram 80% no flotado, sendo 46% na fase líquida e 34% na fase sólida.

Possivelmente, um maior valor de extração na segunda flotação é devido a pequenas variações de pH durante a flotação e da maneira pela qual, as partículas mais finas estarem dissociadas no meio líquido, possibilitando dessa forma, uma melhor separação na extração.

### 6.6.3-DEGRADAÇÃO DA AMINA

Na figura 6.4 são apresentados os resultados da degradação das aminas.

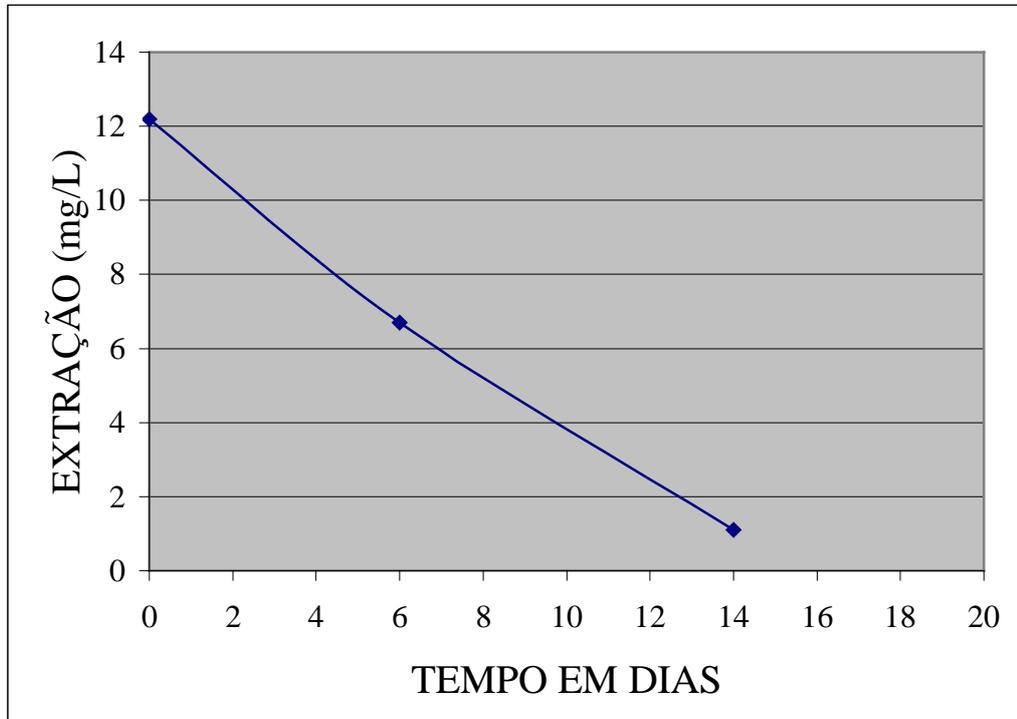


Figura 6.4: Degradação da amina EDA-3B (40g/t) em função do tempo

Verifica-se que, decorridos seis dias do primeiro teste de extração extrai-se aproximadamente a metade da amina retirada inicialmente. Após 14 dias, praticamente não encontramos amina no líquido.

Em função destes resultados verifica-se que, as aminas devem ser utilizadas rapidamente em outra flotação, de forma que se possa manter eficiência no processo.

## **CAPÍTULO 7**

### **CONCLUSÕES**

---

•Com os resultados dos testes, constatamos que os produtos da flotação contêm uma significativa concentração de aminas, que podem ser recicladas para novos processos de flotação;

•Para o material em questão, observamos que há a possibilidade de recuperar até 50% deste reagente, bem como uma redução de descarte destas aminas para o meio ambiente, reduzindo dessa forma, custos e impactos ao meio ambiente.

•A extração das aminas por meio de clorofórmio, e posterior quantificação pela técnica da ninhidrina, apresentou resultados satisfatórios, com rendimento próximo a 60% nas duas etapas de flotação.

•Podemos concluir também que, a maior parte das aminas extraídas encontram-se presentes no flotado.

•Em função dos resultados obtidos por meio do teste de degradação, a reutilização da amina deve ser feita em um curto espaço de tempo. Possivelmente as aminas estão se degradando em outros compostos, de forma que não podemos afirmar se estes compostos são mais prejudiciais ao ambiente que os originalmente usados na flotação.

## **CAPÍTULO 8**

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

---

- ✓ Simular por meio de testes em planta de flotação em escala piloto, o percentual de aminas que se consegue realmente reciclar e recircular para utilização em uma nova etapa de flotação;
- ✓ Estudar o comportamento das moléculas de aminas, para verificar a melhor forma de recuperação dessas aminas;
- ✓ Avaliar outras metodologias para quantificação das aminas.

## **CAPÍTULO 9**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

01-ARAÚJO, A. C; SOUZA, C.C. A Influência do Tamanho da Partícula de Lama na Flotação de Minérios de Ferro-Trabalho apresentado no II Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, ABM, Ouro Preto, Outubro/1999.

02-Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)–Normas NBR-10.004. Classificação de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 63p. 1987.

03-Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)–Normas NBR-10.005. Lixiviação de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 7p. 1987.

04-Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)-Normas NBR-10.006. Solubilização de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 2p. 1987.

05-Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)–Normas NBR-10.007. Amostragem de Resíduos. Rio de Janeiro, 25p. 1987.

06-Branco, S. M., Rocha, A. A. Poluição, proteção e usos múltiplos de represas. São Paulo: CETESB. 185p. 1977

07-Bruning-Fann, C.S., Kaneene, J. B. The effects of nitrate, nitrite, and n-nitroso compounds on human health. p.270-272. 1993

08-Chaves, L. C. Estudo de resíduos sólidos gerados na mineração de ferro: Decomposição de aminas. Dissertação de Mestrado. UFOP, Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais. Ouro Preto-MG, 2001.

09-CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986.

10-Correa, M.I., Ação depressora de polissacarídeos e proteínas na flotação reversa de minérios de ferro. Tese de Mestrado, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 97p, 1994.

11-Deo, N., Natarajan, K.A., "Biological removal of some flotation collector reagents from aqueous solutions and mineral surfaces". Article, Minerals Engineering, Vol 11, Issue 8, p. 717-738, August, 1998.

12-Deo, N., Natarajan, K.A., "Studies on interaction of Paenibacillus polymyxa with iron ore minerals in relation to beneficiation", Article, International Journal of Mineral Processing, Vol 55, Issue 1, pp 41-60, October, 1998.

13-DNPM - Sumário Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério de Minas e Energia, Brasília p.70-71, 2004.

14-Empresa Clariant S A. Boletim Informativo sobre Produtos. São Paulo, 1999.

15-Fuerstenau, M. C.. Chemistry of Flotation. New York, Society of Mining Engineers. 1985

16-Houot, R. Beneficiation of Iron Ore by Flotation - Review of Industrial and Potential Applications. International Journal of Mineral Processing, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 10, p. 183-204, 1983.

17-Johnson, E. E. Água Subterrânea e Poços Tubulares. São Paulo: CETESB. p.57-58, 1978.

18-Leja, J. Flotation Surfactants.: Surface Chemistry of Froth Flotation. 2nd Printing. New York and London: Plenum Press, Chapter 5, p. 205-339, 1983.

19-Lehninger, A. L. ; Nelson, D. L.; Cox, M. M. Principles of Biochemistry, Ney York, Worth Publishers. 124 p, 1993.

20-Lima, R. M. F. Adsorção de Amido e Amina na superfície da Hematita e do Quartzo e sua Influência na Flotação. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 238p, 1997.

21-Luz, A. B. Costa, L; Possa, M; Almeida, S. Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1998.

22-Moore, J. W., Moore, E. A.. Environmental Chemistry. New York: Academic Press, 1976.

23-Moore, S.; Stein, W. H. PHotometric ninhydrin metod for use in the chromatograpHy of amino acids, *Biol. Chem.* 176: 367-. 388, 1948.

24-MS-2004: Norma de qualidade da água para consumo humano; Portaria nº 518, do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004.

25-Numela, W., Iwasaki, I. Iron ore flotation. In: Somasundaran, p., ed., *Advances in Mineral Processing*. Littleton, Colorado, SME, Chapter 18. p. 308-342, 1986.

26-Oliveira, J.F; Wilberg, K. Q; Baltar, C. A. M; Souza, C. C; Araujo, A. C.; Recuperação de amina adsorvida em quartzo ou contida na água flotada visando sua reutilização na flotação reversa de minério de ferro. Trabalho apresentado no I Simpósio Brasileiro de minério de ferro: Caracterização, beneficiamento e pelotização, ABM, p.375-381, Ouro Preto 1996.

27-Peres, A. E. C. Impacto Ambiental do Reagente de Flotação Flotigan EDA. Universidade de São Paulo. Trabalho para a Empresa Clariant S. A, 1999.

28-Peres, A.E.C & Correa, M.I, “Depression of iron oxides with corn starches”. Article, Minerals Engineering, Vol 9, Issue 12, pp.1227-1234, December, 1996.

29-Pinheiro, João César de Freitas. A Mineração Brasileira de Ferro e a Reestruturação do Setor Siderúrgico. Tese de Doutorado- UNICAMP- Campinas, SP, 2000.

30-Pires, J. M. M. Identificação Química e mineralógica dos rejeitos finos de minério de Ferro da Samarco Mineração S.A. - Um estudo de classificação de resíduos sólidos e Avaliação de seu potencial como agente poluidor. Universidade Federal de Ouro Preto, Tese de Mestrado. 86p, 1999.

31-Polgaire, J.L., Réactifs aminés appliqués à la flottation inverse des minerais de fer de Type itabirite. Thèse Doct-Ing, Nancy, 211p, 1976

32-Prasad, M.S. Reagents in the Mineral Industry- Recent Trends and Applications; Article, Minerals Engineering, Vol.5, Issues 3-5, p.279-294, Printed in Great Britain, March-May, 1992.

33-Puckett, L.J. Identifying the major sources of nutrient water pollution. Article, Environmental Science & Technology, 408 A –414A, 1995.

34-Rocca, A. A. et al. Resíduos Sólidos industriais CETESB São Paulo. 2ª ed 233p, 1993.

35-U.S.-EPA-Water Quality Criteria: Documents 440/5-80-015 a 079; Federal Register, Part V.-Volume 45, nº 231. Friday, November 28, 1980.

36-Salvato, J. A. .Article, Environmental engineering and sanitation: John Wiley & Sons. New York, 1992.

- 37-Sampaio, João Alves; Luz, Adão Benvindo; Lins, Fernando Freitas.  
Livro, Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. CETEM/MCT, 398p, Rio de Janeiro, 2001.
- 38-Silva, A.T. Curso de tratamento de minérios-concentração de minerais por flutuação, vol III, cap I, Edições COTEC, 1987.
- 39-Sperling, M. V.. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 2ª.Ed. Belo Horizonte: SEGRAC. 243p, 1996.
- 40-Stapelfeldt, Frank; Carvalho, Cornélio de Freitas; Reis, Orimar Batista, Quantificação, decomposição e reciclagem de aminas nos resíduos de Flotação reversa de Minério de Ferro-Trabalho apresentado no XIX ENTMME- Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, Recife, Pernambuco, 2002.
- 41-Stapelfeldt, Frank; Carvalho, Cornélio de Freitas; Chaves, Luzia Cristina; Reis, Orimar Batista; Moreira, Henrique Silva; Valadares, Thiago Nardy -Reutilização de aminas dos resíduos de flotação reversa de minério de ferro/artigo da revista de Pós-Graduação da Universidade Federal de Ouro Preto, 2004.
- 42-Stryer, L. Bioquímica. Editora Koogan, Rio de Janeiro, Guanabara, 881p, 1992.
- 43-Vadiviezo, E.V. & Oliveira, J.F.-Interação de Amina com alguns surfactantes não-iônicos e seu efeito na hidrofobicidade de hematita e quartzo, Anais do XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Vol I, Rio de Janeiro, p.264-278, 1995.
- 44-Viana, P.R.M.. Amina- Coletor Catiônico. Samarco Mineração S. A, 13p (relatório interno), 1984.

45-Weinig, A J.; Carpenter, C.B- The Trend of Flotation-Colorado School Of Mines. In: Fundamentos de la Flotación-Manual Técnico da Dow Chemical International Limited S.A, 1958.

## CAPÍTULO 10

### ANEXOS

---

#### **ANEXO 1: Cálculo da economia de aminas**

Tomando como base a utilização de  $16,5 \cdot 10^6$  t/ano de minério na flotação mecânica (Sampaio, 2001), teremos:

$$\begin{array}{lcl} 40\text{g amina} & \rightarrow & 1\text{t Minério} \\ X & \rightarrow & 16,5 \cdot 10^6 \text{ t/ano} \end{array}$$

$X=660\text{t amina/ano}$
---------------------------

**Havendo uma economia de 50% no descarte de aminas, economizaremos 330t/ano.**

**Considerando o preço médio de US\$2.200/t amina, teremos uma economia de aproximadamente US\$ 726.000/ano.**

**ANEXO 2: PLANILHA REFERENTE AOS TESTES DE MASSA E TEOR DE FERRO (AMINA EDA-3B)-Amido=300g/t**

<b>g/t</b>	<b>PRODUTOS</b>	<b>Massa C (g)</b>	<b>Massa F (g)</b>	<b>% Fe A</b>	<b>% Fe C</b>	<b>% Fe F</b>
30	C1+F1	732,8	415	47,93	64,84	15,17
30	C2+F2	906,1	239,5	47,93	55,32	13,96
40	C1+F1	700,7	445,6	47,93	66,10	16,30
40	C2+F2	828,7	319,6	47,93	60,47	14,34
50	C1+F1	681,2	464,5	47,93	66,41	17,74
50	C2+F2	755	392,2	47,93	61,96	16,67
60	C1+F1	682,1	462,0	47,93	66,79	17,40
60	C2+F2	767,5	379,9	47,93	62,11	15,83
80	C1+F1	671,2	476,1	47,93	66,93	18,28
80	C2+F2	731,8	412,3	47,93	63,79	16,06
40+10	C1+F1	709,1	436,6	47,93	65,36	16,34
40+10	C2+F2	794,4	352,8	47,93	60,35	15,43
40+20	C1+F1	718,1	428,5	47,93	64,74	16,55
40+20	C2+F2	702,4	446,6	47,93	65,89	16,75
40+30	C1+F1	705	444,3	47,93	65,01	16,60
40+30	C2+F2	689,7	459,7	47,93	66,60	17,37
40+40	C1+F1	710,6	439,0	47,93	66,00	15,66
40+40	C2+F2	676,4	471,6	47,93	66,51	17,38

**LEGENDA:**

A- Alimentação

C- Concentrado

F- Flotado

**ANEXO 3: PLANILHA REFERENTE AOS TESTES DE RECUPERAÇÃO  
METÁLICA (AMINA EDA-3B)-Amido=300g/t**

<b>g/t</b>	<b>PROD</b>	<b>% SiO<sub>2</sub></b> <b>A</b>	<b>% SiO<sub>2</sub></b> <b>C</b>	<b>% SiO<sub>2</sub></b> <b>F</b>	<b>R.M</b> <b>(%)</b>	<b>Fe</b> <b>%</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>BAL.</b> <b>% Fe</b>	<b>BAL.</b> <b>% SIO2</b>	<b>BAL.</b> <b>TOTAL</b>
30	C1+F1	30,8	4,78	77,70	36,16	88,30	90,20	46,88	31,15	98,11
30	C2+F2	30,8	18,81	79,41	20,91	93,75	52,74	46,67	31,48	98,15
40	C1+F1	30,8	3,00	76,09	38,87	86,44	94,16	46,74	31,41	98,18
40	C2+F2	30,8	11,36	78,93	27,83	91,62	72,82	47,63	30,17	98,21
50	C1+F1	30,8	2,24	74,02	40,54	84,59	95,75	46,68	31,34	98,02
50	C2+F2	30,8	9,09	75,64	34,19	87,74	81,21	46,48	31,84	98,23
60	C1+F1	30,8	2,15	74,58	40,38	85,00	95,92	46,85	31,40	98,32
60	C2+F2	30,8	8,90	76,83	33,11	88,80	81,04	46,79	31,39	98,23
80	C1+F1	30,8	2,05	73,27	41,50	83,77	96,21	46,74	31,60	98,37
80	C2+F2	30,8	6,40	76,53	36,04	87,58	87,08	46,59	31,67	98,22
40+10	C1+F1	30,8	4,03	76,03	38,11	86,66	92,07	46,68	31,47	98,15
40+10	C2+F2	30,8	11,36	77,21	30,75	89,80	75,11	46,54	31,61	98,09
40+20	C1+F1	30,8	4,73	75,66	37,37	86,76	90,52	46,73	31,24	97,99
40+20	C2+F2	30,8	3,05	75,41	38,87	86,09	94,02	46,79	31,18	98,01
40+30	C1+F1	30,8	4,46	75,58	38,66	86,14	91,44	46,30	31,95	98,09
40+30	C2+F2	30,8	2,24	74,49	39,99	85,19	95,68	46,91	31,14	98,15
40+40	C1+F1	30,8	3,02	76,96	38,19	87,22	94,03	46,78	31,26	98,07
40+40	C2+F2	30,8	2,28	74,46	41,08	84,59	95,79	46,33	31,93	98,11

**LEGENDA:**

A- Alimentação

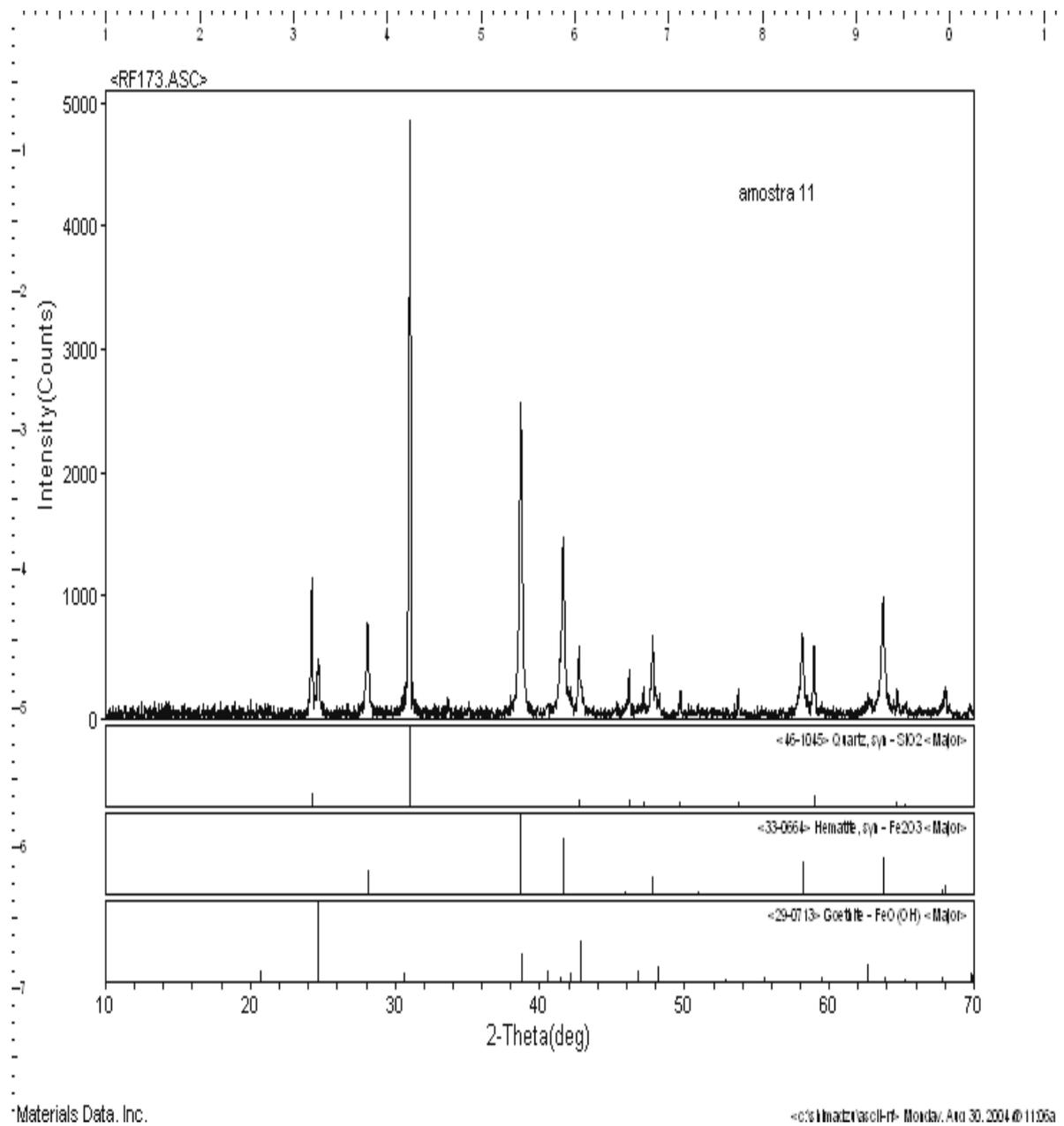
C- Concentrado

F- Flotado

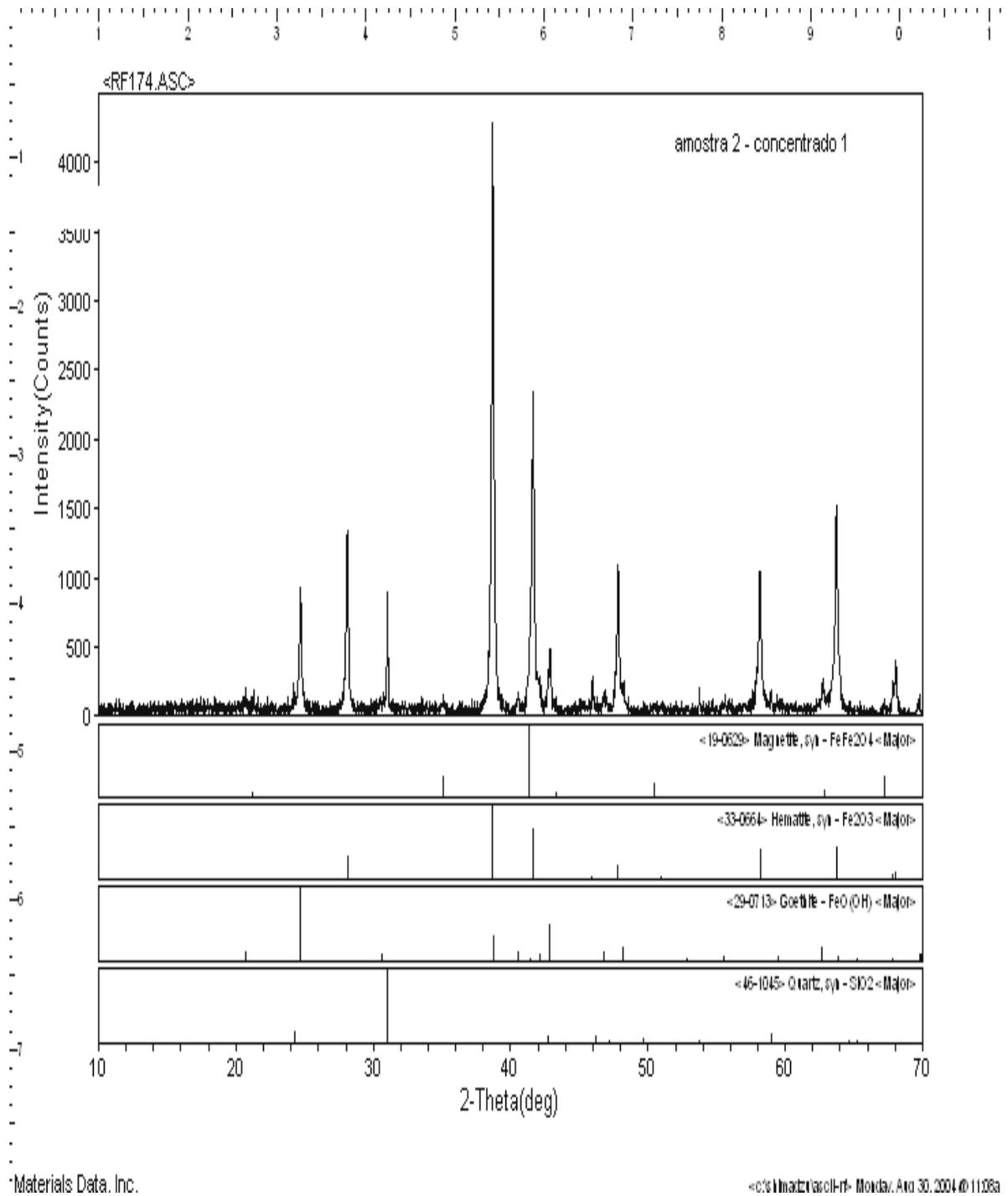
R.M-Recuperação Metálica

Bal- Balanço

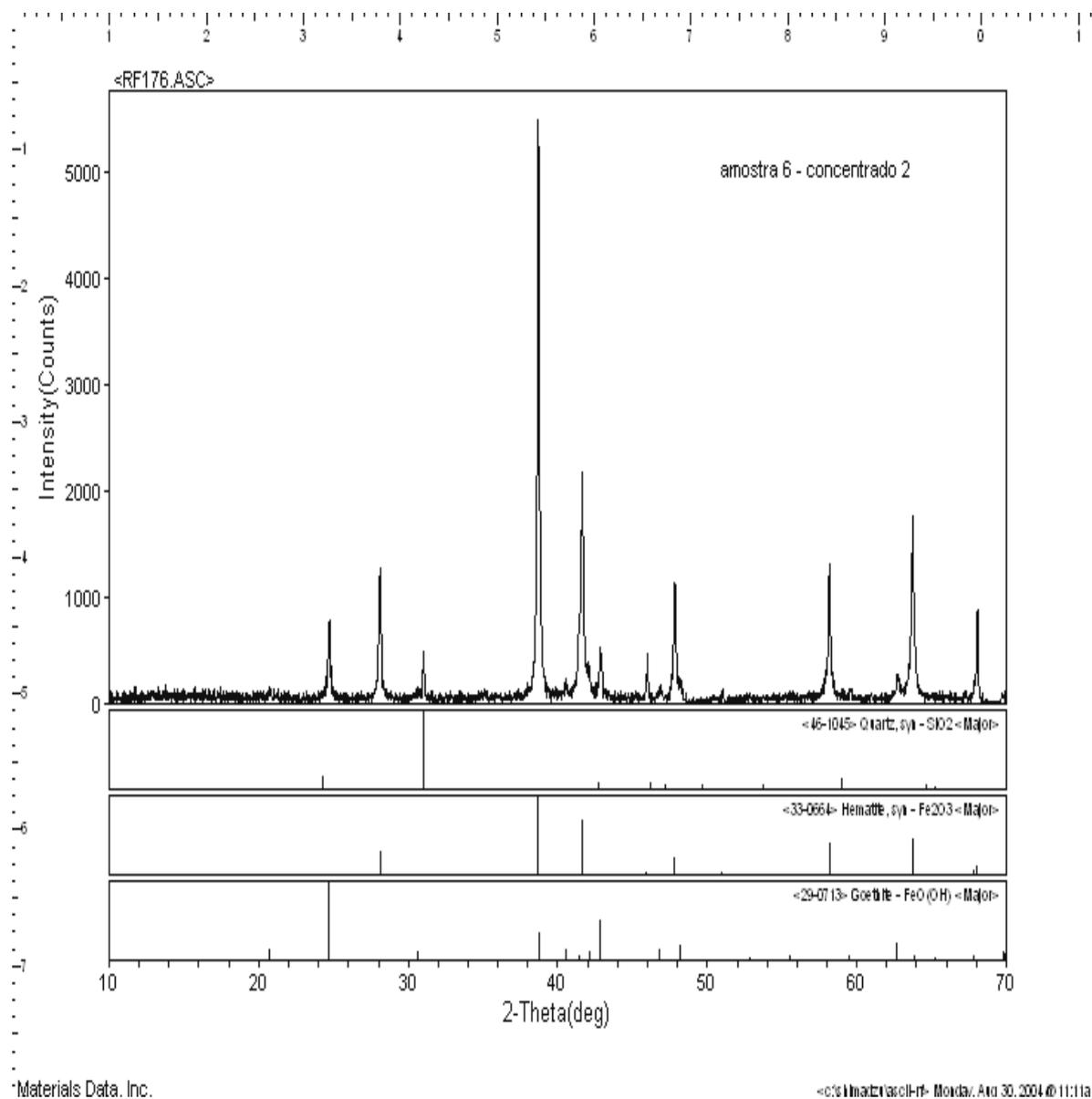
## ANEXO 4: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DE MINÉRIO DE FERRO



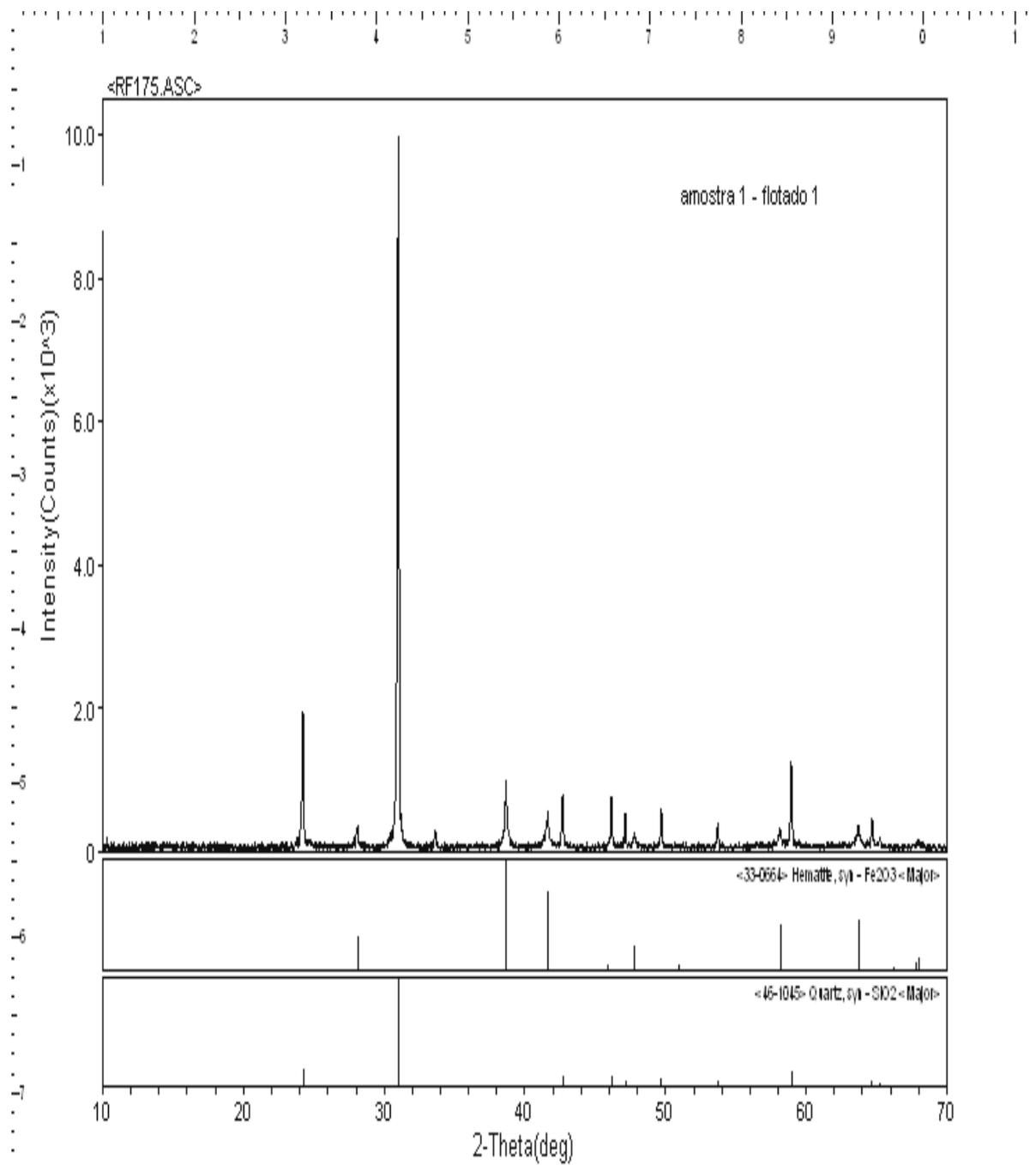
## ANEXO 5: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DO CONCENTRADO 1



## ANEXO 6: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DO CONCENTRADO 2



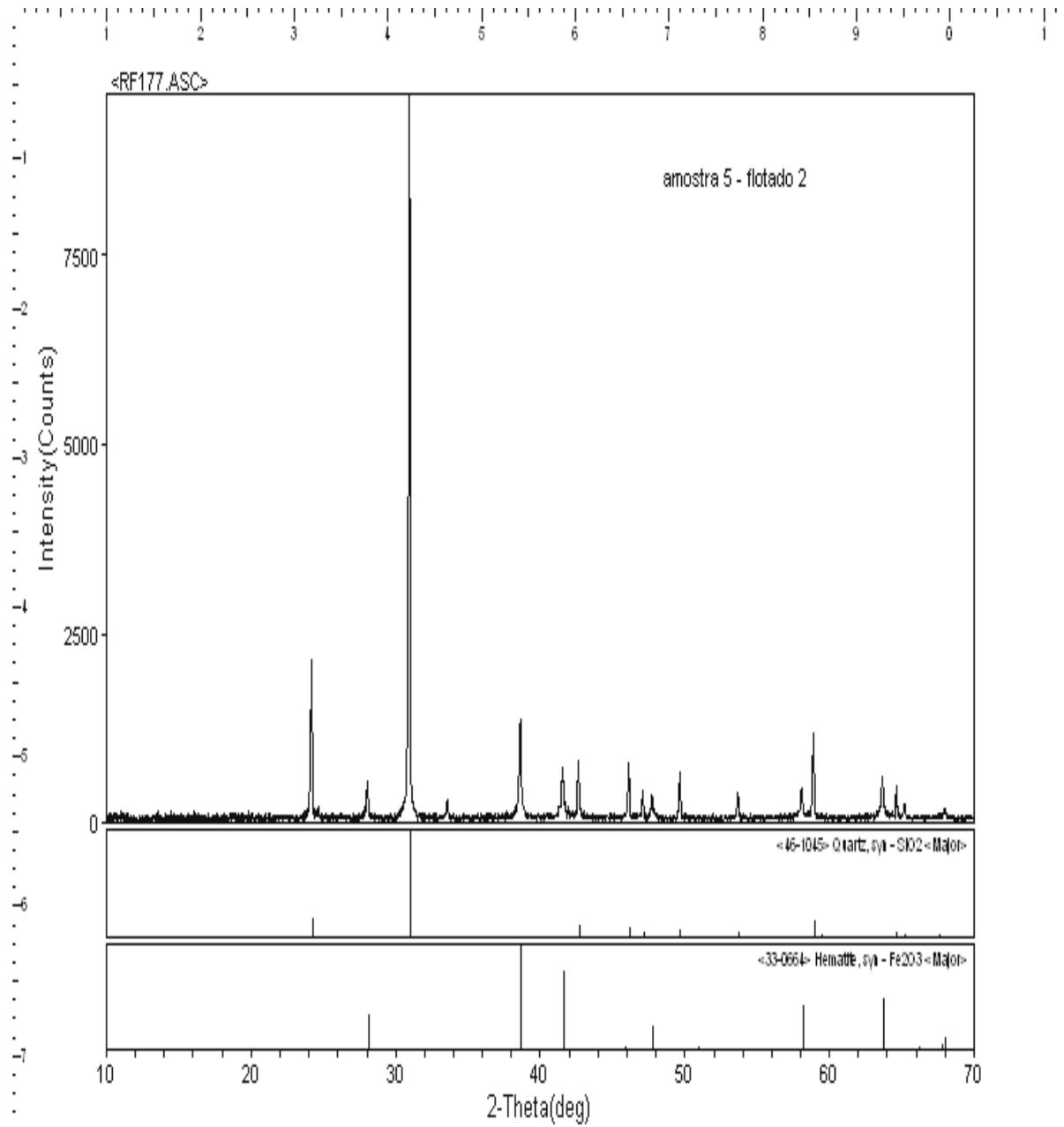
## ANEXO 7: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DO FLOTADO 1



Materials Data, Inc.

<0%|matz|asc|rf|> Modat, Apr 30, 2004 @ 11:0a

## ANEXO 8: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DO FLOTADO 2



Materials Data, Inc.

<C:\mat\std\ref\ref-Moldav.Ard.30.2004.d\11:12a

## CAPÍTULO 11

### GLOSSÁRIO

---

**CLEANER:** Operação de limpeza, usada nos seguintes processos de concentração: flotação, separações magnética e gravítica.

**CONCENTRADO:** É o produto resultante da etapa de concentração do minério.

**SCAVENGER:** Estágio de relavagem dos rejeitos de qualquer operação de tratamento de minérios, objetivando o aumento do teor de concentrado. Em flotação, reserva-se esse termo para o reprocessamento do material não-flotado nos estágios das células recuperadoras, sejam estes o concentrado ou o rejeito.

**DESLAMAGEM:** É a etapa que consiste na retirada dos finos (normalmente de 20  $\mu\text{m}$  por meio de hidrociclonagem ou por sedimentação).

**FLOTADO:** É o material que flutua com a espuma durante a flotação.

**OVERFLOW:** No hidrociclone, é o fluxo que contém a fração fina da classificação.

**ROUGHER:** Na flotação, é a primeira etapa de concentração.

**SINTERIZAÇÃO:** Processo de aglomeração de finos onde este é submetido a temperaturas que promovam a fusão incipiente de alguns componentes, de forma a promover a sua aglomeração.

**UNDERFLOW:** No hidrociclone, fluxo que contém a fração grossa da classificação.