

# **ADSORÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE AMINAS EM EFLUENTES DE MINERAÇÃO**

**Carla Napoli Barbato**

Bolsista de Inic. Científica, Eng<sup>a</sup>. Química, UFF

**Mônica Calixto de Andrade**

Orientadora, Eng<sup>a</sup>. Química, D. Sc.

**Sílvia Cristina Alves França**

Co-Orientadora, Eng<sup>a</sup>. Química, D.Sc.

**Adão Benvindo da Luz**

Co-Orientador, Eng. de Minas, D. Sc.

## **RESUMO**

*Nesse trabalho foi estudado um processo de remoção de amina contida em efluentes da indústria mineral, por adsorção em concentrados de zeólita estilbita. O objetivo do trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia experimental de quantificação de aminas, bem como a verificação da eficiência da estilbita na recuperação da água de processo e da amina, que eram descartadas*

*para a barragem de rejeito, causando prejuízos ao meio ambiente.*

*Para quantificar as aminas foi utilizado o método de cromatografia gasosa.*

*A taxa de recuperação foi superior a 95%, confirmando a eficiência de zeólitas estilbita concentrada na remoção de amina, viabilizando a recirculação da água tratada no processamento e minério de ferro.*

## **1. INTRODUÇÃO**

Nos processos mineiro e metalúrgico são utilizados volumes significativos de água em relação ao volume de minério beneficiado. Neste contexto, necessita-se de processos para recuperação de água e aumento da sua recirculação.

As aminas possuem características coletoras e espumantes para valores de pH entre 10 e 11, esse fato é decorrente das suas propriedades de

dissociação em solução aquosa. Um caso típico que retrata essas características é o processo de beneficiamento mineral, principalmente de ferro.

Grande quantidade das aminas utilizadas como reagentes na flotação reversa do minério de ferro acabam ficando contidos na polpa do rejeito. Esta polpa é descartada para as barragens de rejeito, e conseqüentemente, é uma fonte de contaminação de águas.

## **1.1. ZÉOLITAS UTILIZADAS PARA ADSORÇÃO**

Zeólitas naturais são aluminissicatos de metais alcalinos terrosos que possuem capacidade de troca catiônica e adsorptiva, sendo amplamente empregadas no tratamento de efluentes (Brigati et al., 2000; Curkovic et al., 1997).

A capacidade de adsorção das zeólitas depende do diâmetro e do volume dos seus poros. Os elementos estruturais são tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio comuns, originando uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros de  $AlO_4$  são compensadas por cátions alcalinos que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica (Aguiar et al., 2002).

A zeólita brasileira é do tipo estibita, proveniente da bacia do Parnaíba, no estado do Maranhão. E estibita é rica em cálcio e pode ser descrita como sendo um polígono contendo quatro ou cinco anéis de tetraedo (Luz, 1995; Li et al., 2000). Para ser usada no tratamento de efluentes, é importante investigar sua composição química e capacidade de troca catiônica (Tabela I).

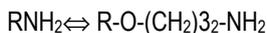
Tabela I – Composição química da estilbita natural (Duarte, 2002)

Compostos	%	Compostos	%
MnO	0,02	K <sub>2</sub> O	0,65
Na <sub>2</sub> O	0,65	CaO	9,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	SiO <sub>2</sub>	55,95
MgO	1,20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,60

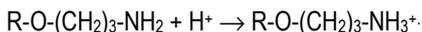
A conversão da zeólita para sua forma homoiônica, objetivando a minimização da competição entre cátions, associada à determinação de sua composição química são fatores importantes para a determinação de sua capacidade de troca catiônica (Cooney et al., 1999; Kesraoul-Ouki et al., 1993).

## 1.2. AMINAS EMPREGADAS NA FLOTAÇÃO

Considerando-se o processo de beneficiamento de minério de ferro, as aminas empregadas na flotação são eteraminas. Uma amina primária se transforma em eteramina mediante a introdução de um grupo O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> entre o radical alquila e o átomo de nitrogênio, segundo a reação :



A principal propriedade das eteraminas, em meio aquoso, é a hidrólise ou dissociação:



A equação acima mostra que a acidez favorece a forma dissociada e a alcalinidade, a forma molecular. A condição que leva ao equilíbrio entre as concentrações das duas espécies se situa em pH 10,5. Para valores de pH em torno de 9,5, a concentração do cátion se aproxima de 100%, o mesmo ocorrendo com a forma molecular a partir de valores de pH de 11,5.

A forma iônica é solúvel e se adsorve facilmente sobre a superfície do quartzo por um mecanismo de atração eletrostática, já que a superfície do mineral está carregada negativamente em valores de pH superiores a 2,5. Com o aumento da densidade de adsorção dos cátions amina, as cadeias hidrocarbônicas se aproximam e estabelecem entre si ligações de Van der Waals, criando configurações de alta estabilidade conhecidas como hemimicelas. Para valores de pH em torno de 10,5, espécies moleculares da amina se posicionam entre as espécies ionizadas, eliminando a componente eletrostática repulsiva na hemimicela, que se torna ainda mais estável.

As espécies moleculares agem também como espumantes, conferindo elasticidade à película interlamelar na espuma, aumentando a seletividade da separação. No momento da adesão partícula-bolha ocorre a interpenetração entre as espécies coletor e espumante, fazendo com que também as espécies com papel espumante permaneçam adsorvidas ao quartzo. A estabilidade da ligação de adsorção reduz a possibilidade de dessorção da amina, durante o tempo de residência do efluente na barragem de rejeitos.

A Flotigan EDA, utilizado como coletor e espumante na maioria dos processos minerais, é uma eteramina com radical decila e neutralizada com ácido acético a 50%.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é otimizar os processos de adsorção de aminas em zeólitas estilbita concentrada, proporcionando a viabilidade do tratamento de águas contendo aminas. O desenvolvimento de uma metodologia experimental de determinação quantitativa dessas aminas, por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) também é de grande importância, para monitoramento e verificação da eficiência do processo de adsorção na superfície mineral.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Para preparar as soluções residuais foram colocados em tubos de ensaios 1g de zeólita estilbita concentrada e 40 mL de solução de amina (o reagente utilizado foi a amina comercial da Clariant, especificada por EDA-3). As adsorções foram realizadas para soluções de amina com concentrações de 50 e 125 ppm, com valores de pH ajustados para 7,0 e 9,0, respectivamente.

Os tubos foram colocados em um aparelho de adsorção por um período de 2h; em seguida retirou-se a zeólita por filtração.

As determinações quantitativas foram realizadas por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) usando-se um cromatógrafo HP6890N, contendo um detector seletivo para nitrogênio e fósforo. A coluna utilizada foi capilar de alta resolução HP-5, 30m, com espessura de filme de 0,33  $\mu\text{m}$  e diâmetro de 0,25 mm. O gás de arraste utilizado foi o hélio.

Para os ensaios cromatográficos utilizou-se 10 mL da solução residual, colocados num tubo de centrífuga. Ajustou-se o pH para valores superiores a 12,0, para garantir que a amina estaria na sua forma molecular, adicionando 5  $\mu\text{L}$  da solução padrão interno (N,N dimetil anilina) e 2mL de n-hexano (solvente) . Injetou-se 1  $\mu\text{L}$  dessa solução em um cromatógrafo acoplado a um espectrofotômetro de massa.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A intensidade ou grau de adsorção no equilíbrio depende de variáveis como temperatura, concentração, natureza do adsorvato, natureza do adsorvente e da sua área superficial. A adsorção sobre sólidos pode ser física ou química; na adsorção física há interações de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, no entanto essas interações são fracas (Sá , 2002).

Resultados de estudos anteriores indicaram que a concentração não varia de modo significativo com tempos superiores à 2h e que o valor ótimo de pH para adsorção está na faixa de 7 a 9 (Andrade et al.,2003).

A percentagem de recuperação da amina foi calculada a partir da seguinte equação:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100$$

onde  $C_0$  corresponde à concentração inicial e  $C_f$  à concentração final da amina na solução estudada.

A utilização da técnica de cromatografia gasosa se deveu à facilidade de quantificação de espécies químicas, com resultados quantitativos satisfatórios, uma vez que o cromatógrafo de alta resolução é utilizado em conjunto com um espectômetro de massa.

Deve-se ter muito cuidado no preparo das amostras que serão injetadas no cromatógrafo, pois devido à sua alta sensibilidade, impurezas e excessos comprometerão o resultado da análise. A injeção das amostras líquidas pode ser feita utilizando microsseringas: como a amostra é introduzida em uma única injeção, convencionou-se chamar o procedimento de injeção de amostra de método da eluição.

Os resultados da eficiência de adsorção de aminas por estilbita, obtidos por meio de determinação quantitativa da concentração de amina por cromatografia gasosa na solução residual, encontram-se na Tabela II, mostrada a seguir.

Tabela II – Concentrações de amina em água, antes e após a adsorção em zeólita estilbita - método quantitativo de cromatografia gasosa de alta resolução

<b>Amostra</b>	<b>C<sub>o</sub>(ppm)</b>	<b>PH</b>	<b>C<sub>i</sub>(ppm)</b>	<b>R(%)</b>
1	50	7,00	1,4±0,3	97,5
2	50	9,00	1,5±0,3	96,6
3	125	7,00	5,2±0,9	95,7
4	125	9,00	4,2±0,7	96,2

Para as condições experimentais estudadas no processo de adsorção, a recuperação da amina foi superior a 95%, confirmando a eficiência da estilbita concentrada como material potencial na adsorção de aminas;

também fica evidente a eficiência do método quantitativo de determinação da concentração de amina.

Os resultados confirmam o sucesso da utilização de zeólita estilbita concentrada na recuperação de amina, viabilizando o reuso da água nas etapas do processamento mineral.

## **5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

A percentagem de recuperação das aminas na zeólita estilbita concentrada foi superior a 95%, confirmando sua capacidade adsorvente. Dessa forma, a sua utilização em processos de tratamento de água de processo na indústria mineral, uma vez que remove sais orgânicos.

A adsorção de aminas em zeólita estilbita concentrada será usada como uma etapa complementar ao tratamento de águas de processo por flotação por ar dissolvido (FAD). A flotação tendo a função de remover as partículas sólidas da água e a adsorção, com a função de adsorver reagentes residuais que impeçam a reutilização dessa água nas diferentes etapas do processo de beneficiamento. A técnica de determinação de concentração de amina por cromatografia gasosa também pode ser utilizada para avaliar a eficiência do processo de flotação por ar dissolvido na remoção de amina adsorvida nas partículas sólidas do efluente.

Dando continuidade ao projeto, deseja-se estudar tanto a aplicação da zeólita no tratamento de água de processo da mineração de fosfato, quanto a aplicação de outros minerais, como a vermiculita, na adsorção de aminas e outros íons.

## **7. BIBLIOGRAFIA**

AGUIAR, M.R.M.P., NOVAES, A.C. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos, Química Nova, Vol 25, N° 6B, 1145-1154, 2002.

ANDRADE, C.P., ANDRADE, M.C. O Uso de Minerais Industriais como Adsorvente na Recuperação de Água dos Processos de Mineração, série anais XI JIC – Cetem, 2003.

COLLINS, G. L. B. e PIERINA, S. B., Introdução a Métodos Cromatográficos, p.11-20 , 141-172, 7ed., 1997.

DUARTE, A.C.P., LEAL, G.P., MONTE, M. B. M., LUZ, A. B. Aplicação de Zeólita Natural como Adsorvente de Metais Pesados Presentes em Efluentes Industriais, Comunicação Técnica (CETEM), 6p., 2002.

LEAL, G.P., DUARTE, A.C.P., Efeito da Modificação Química da Zeólita Natural Estilbita na Remoção de Metais Pesados Presentes em Águas Residuais, Serie anais X JIC - Cetem, 2002

PEDRO, H. H. B., MELAMED, R., Eficiência de Minerais Industriais na Imobilização de Metais Pesados, Serie anais X JIC - Cetem, 2002

SÁ, S.R.N.A., Apostila de Físico-Química V, Notas de aula, Termodinâmica das Superfícies , p.1-4 , 19, 23-24, 2002.

STAPELFELDT, F., CARVALHO, C.F. e REIS, O.B. Quantificação, Decomposição e Reciclagem de Aminas nos Resíduos de Flotação Reversa de Minério de Ferro, XIX ENTMNE, p.228-233, 2002.