

Recuperação de aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais

Anderson Luiz Teodoro

Núcleo de Valorização de Materiais Minerais
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP

Versiane Albis Leão

Núcleo de Valorização de Materiais Minerais
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
E-mail: Versiane@demet.em.ufop.br

Resumo

O presente trabalho objetivou estudar a remoção de aminas usadas na indústria de minério de ferro através da adsorção das mesmas em zeólita. Todos os ensaios foram feitos em escala de bancada e à temperatura ambiente, onde foi avaliada a adsorção em diferentes valores de pH e diferentes concentrações de amina em solução. Foram usados, nos ensaios, dois tipos de aminas: a monoamina Flotigan EDA-3B e a diamina F2835-2L, da Clariant. Para a quantificação das aminas após os ensaios de adsorção, utilizou-se a metodologia de reação com ninhidrina e leitura no comprimento de onda de 409nm por espectrofotometria UV-visível. O rendimento de remoção variou de 95% a 98%. A mobilidade eletroforética da amostra mostrou que houve reversão de carga na superfície desse sólido com amina adsorvida, sugerindo que o carregamento ocorreu inicialmente por condensação capilar produzido por interações eletrostáticas seguido de formação de camadas múltiplas.

Palavras-chave: Amina, zeólitas naturais, flotação, minério de ferro.

Abstract

The present work aimed at study the removal of amines applied in the iron ore industry, through their adsorption on zeolites. The experiments were carried out at bench scale as well as room temperatures applying two different type of amine: the monoamine Flotigan EDA-3B and the diamine F2835-2L. The effects of pH and amine concentration in solution over the adsorption were assessed. The amine concentration in the aqueous solution was determined at 409nm in a UV-visible spectrophotometer. The zeolite loadings were assessed by mass balance. Overall extractions were between 95 and 98%. The electroforetic mobility showed surface charge reversal of both materials loaded with amine, suggesting that the loading took place initially through capillary condensation produced by electrostatic interactions followed by multilayer adsorption.

Keywords: Amine, zeolite, flotation, iron ore.

1. Introdução

Com a redução das reservas de alto teor em minério de ferro no quadrilátero ferrífero, os processos de concentração ganharam aceitação geral pelas empresas produtoras. A técnica de flotação reversa (em coluna ou em células tradicionais) é a mais utilizada entre os processos de concentração de minério de ferro, porém a mesma apresenta um consumo elevado de água. Para cada tonelada de minério de ferro processada, são necessários, em média, 4m³ de água. Em 2000, foram processadas 194 milhões de toneladas de minério bruto e necessitou-se de 1 bilhão de metros cúbicos de água para o seu beneficiamento (Oliveira, 2001).

A amina é utilizada como agente coletor do quartzo no processo de flotação. Seu custo é elevado, sendo, assim, de fundamental importância estudar a reciclagem desse reagente, visando à redução nos custos do processo de flotação associado também à redução de seu impacto ambiental. Além do aspecto econômico, a amina degrada-se após seu lançamento nos cursos d'água, transformando-se em nitrito e depois em nitrato. Embora, em estudo recentes, tenham sido observados baixos níveis desses poluentes em águas de barragens de minérios de ferro (Chaves, 2001), tanto o íon nitrito, quanto o nitrato, em elevadas concentrações, podem provocar o aparecimento da doença *metahemoglobinaemia*, especialmente em crianças.

Tradicionalmente, o estudo da reciclagem de aminas na indústria de minério de ferro envolve a reutilização da solução (ou emulsão), contendo o surfatante, para uma nova flotação do minério de ferro, o que exige uma etapa de separação sólido/líquido no circuito.

Nesse trabalho, uma nova alternativa está sendo proposta, na qual empregam-se adsorventes sólidos (zeólitas) para a adsorção do coletor, seguida da dessorção dos produtos adsorvidos e seu reuso. Além disso, a zeólita poderia também ser utilizada como uma barreira com o objetivo de conter o surfatante presente em efluentes inadvertidamente liberados durante o processo de flota-

ção. Diferentemente do quartzo, zeólitas apresentam uma carga negativa permanente, o que poderia propiciar uma maior afinidade para surfatantes catiônicos como as aminas utilizadas na flotação de minérios de ferro e também agrotóxicos que contenham essa função.

Zeólitas são aluminossilicatos que podem ser representados pela fórmula geral: $[(M^+, M^{+2}_{0,5})AlO_2]_x[SiO_2]_y \cdot [H_2O]_z \cdot nH_2O$ (M^+ representa cátions de metais alcalinos e M^{+2} , cátions de metais alcalinos terrosos). Os diferentes tipos de zeólitas são diferenciados pela relação Si/Al na sua estrutura aniônica. Há mais de 200 tipos diferentes de zeólitas, onde cerca de 50 tipos são de ocorrência natural (Büchel, 2000).

A adsorção de aminas nas zeólitas estilbita, estilbita homoiônica, caolinita e vermiculita foi estudada em experimentos conduzidos em batelada, para diferentes tempos de adsorção (3 e 48 horas). A média de adsorção da amina nos quatro minerais, para o pH 7,8, foi de 60%. Observou-se uma pequena diferença de adsorção entre os diferentes minerais, tanto para o processo de adsorção com duração de 3 horas, como para o de 48 horas. Entretanto a elevação do pH de 7,8 para 9,9 ampliou a quantidade adsorvida da amina para o mesmo tempo de contato (a média dos valores de recuperação elevou-se para 74%). Nesse valor de pH, não foram observadas variações significativas dos resultados de adsorção para os diferentes tempos de contato para os quatro minerais. Os maiores valores de quantidade adsorvida ocorreram para a estilbita homoiônica e para a vermiculita expandida com quantidade adsorvida de 77,5%, em pH 9,9 (Andrade et al., 2002).

Esse trabalho tem como objetivo estudar a adsorção de aminas em uma zeólita natural brasileira. Os resultados indicam que extrações maiores que 95% da amina presente em solução podem ser obtidas, mostrando a aplicabilidade da técnica.

2. Experimental

Os ensaios foram realizados com

duas aminas cedidas, cordialmente, pela Samarco Mineração:

- Amina EDA-3B: Éter monoamina, R-O-(CH₂)₃-NH₂, onde R é um grupo iso, com 8 a 10 carbonos e grau de neutralização de 30%.
- Diamina F2835-2L: Éter diamina, R-O-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH₂, onde R representa uma cadeia linear com 12 a 15 carbonos e grau de neutralização de 20%.

As amostras de amina utilizadas nos ensaios foram diluídas a partir de uma solução 1g/l de cada amina. A partir dessas soluções, foram preparadas novas diluições nas concentrações de 50mg/l, 100mg/l, 150mg/l e 200mg/l. Uma alíquota de 100ml de cada uma dessas concentrações foi submetida a adsorção na zeólita (1g), sob agitação em shaker, em pH = 3 e pH = 10, durante 48 horas, para se atingir o equilíbrio no sistema adsorvente/adsorvato. A temperatura dos experimentos foi de 25°C ± 2°C. O carregamento da amina nos substratos sólidos foi calculado pela diferença entre as concentrações iniciais (antes dos ensaios de adsorção) e finais (após os ensaios de adsorção) da amina em solução.

As concentrações de amina em solução foram determinadas através de reação entre ninhidrina e o grupo amino terminal das aminas, formando um produto de coloração azul-púrpura. Em seguida, procedeu-se a determinação de absorção de radiação em 409nm, em um espectrofotômetro UV-vível (Femto). A preparação dos padrões, das amostras e a leitura da absorbância foram realizadas no mesmo dia. A metodologia completa está descrita na referência (Teodoro, 2004).

A zeólita teve a superfície específica, o tamanho e volume dos poros determinados segundo a técnica de adsorção de N₂ no equipamento Nova 1000 (Quantachrome). A zeólita apresentou uma distribuição granulométrica na faixa entre 0,038mm e 0,42mm, usando a série de peneiras Tyler. A Tabela 1 fornece suas características.

Submeteu-se a amostra de zeólita a análise por difração de raio X em equipamento XRD6000 da marca Shimadzu, a fim de se obterem as fases que compõem esse sólido. A zeólita foi identificada como sendo estelerita, um tectosilicato, com fórmula molecular $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (Mineralogy Database, 2004).

O equipamento utilizado para a medida da mobilidade eletroforética é o analisador modelo 1202 da Micromeritics. Usou-se, nos ensaios, uma polpa com 20% de sólidos, a $22 \pm 1^\circ\text{C}$ e uma corrente de 0,003 A. A tensão aplicada na célula eletroforética foi de 60V, com tempo de ensaio de 5 minutos. As amostras zeólita foram pulverizadas abaixo de $37\mu\text{m}$ (400#, Tyler). Levantaram-se curvas de mobilidade eletroforética da zeólita condicionada e não condicionada com solução de amina (EDA-3B e F2835-2L), na concentração de 200mg/l, em função do pH (2 a 10). Em cada curva, efetuaram-se, no mínimo, dois ensaios para cada fase.

3. Resultados

Os primeiros ensaios de adsorção da monoamina EDA-3B, utilizando-se zeólita como adsorvente, foram realizados nos pH's 3 e 10. A Tabela 2 fornece a porcentagem de amina EDA-3B adsorvida nesse sólido. Como pode-se observar, as extrações ficaram na faixa de 95% a 98% de rendimento para os ensaios em pH=3 e pH=10.

A Tabela 3 mostra os resultados de adsorção da diamina F2835-2L no substrato sólido. Como pode ser observado, os resultados obtidos são semelhantes e independentes do pH. Além disso, não se observou diferença significativa se comparada com a quantidade adsorvida da monoamina EDA-3B, nas mesmas condições de ensaio. No presente trabalho, não se observou o efeito do pH sobre a adsorção como o citado por Andrade et al. (2000).

Nos modelos de adsorção de surfatantes, o mecanismo de adsorção por condensação capilar é freqüente em sólidos porosos. Alguns estudos obser-

Tabela 1 - Características da zeólita.

Parâmetros	Valores
Área dos microporos (m^2/g)	23,26
Volume dos microporos (cm^3/g)	0,008217
Volume total dos poros (cm^3/g)	0,02331
Tamanho máximo dos poros (Å)	822,487
Diâmetro médio dos poros(Å)	52,783
Superfície específica (m^2/g)	17,66

Tabela 2 - Porcentagem de amina EDA-3B extraída por 1g de zeólita, a 25°C .

Condição	Concentração inicial de amina (mg/L)	Concentração final de amina (mg/L)	Porcentagem adsorvida (%)
pH3,0	50	2,50	95,00
	100	3,70	96,30
	150	4,90	96,70
	200	6,00	97,00
pH10,0	50	2,48	95,00
	100	2,50	97,50
	150	2,80	98,10
	200	3,00	98,50

Tabela 3 - Porcentagem de diamina F2835-2L extraída por 1g de zeólita, a 25°C .

Condição	Concentração inicial de amina (mg/L)	Concentração final de amina (mg/L)	Porcentagem adsorvida (%)
pH3,0	50	2,30	95,40
	100	2,40	97,60
	150	3,40	97,70
	200	5,00	97,50
pH10,0	50	2,20	95,70
	100	2,30	97,70
	150	2,50	98,30
	200	3,00	98,50

varam que a capacidade de adsorção está associada ao tamanho dos poros, principalmente na faixa de 30-200Å (Urano et al., 1982). Segundo Chernyshova et al. (2000), cada molécula de amina ocupa uma área transversal igual a 23,4Å². A partir da Tabela 1, pode-se calcular a área média da seção transversal da zeólita como 2122Å², ou seja, a condensação capilar nos seus poros é possível. Cabe ressaltar que o volume de microporos da zeólita representa cerca de 35% do volume total de poros.

Em seguida, são apresentados resultados de mobilidade eletroforética da zeólita com o objetivo de se conhecer o mecanismo de adsorção.

Os gráficos a seguir tratam da mobilidade eletroforética da zeólita em diferentes condições. A Figura 1 mostra a mobilidade eletroforética da zeólita em meio aquoso. Em toda a faixa de pH, a zeólita apresenta superfície negativa, até mesmo em pH altamente ácido. Os aluminossilicatos apresentam grupos SiO₃⁻² e AlO₂⁻, carregados negativamente devido à substituição de átomos de Si⁺⁴ por Al⁺³, gerando, dessa forma, um acúmulo de carga negativa no mineral. Em contato com a água, esses grupos adsorvem íons H⁺ e OH⁻, resultando nas estruturas AlOH e SiOH, que se dissociam de acordo com as seguintes reações (Zhao et al., 2003 (a)):



A extensão da ionização da superfície é uma função do pH na solução. Na faixa de pH ácido, a zeólita apresenta-se com superfície menos negativa em virtude da presença de íons H⁺ disponíveis para adsorção em seus sítios (Zhao et al., 2003 (a)). Para pH=2, a mobilidade eletroforética da zeólita está em torno de -2,0 cm/seg/volt/cm, enquanto que para pH=10 está em torno de -9,5cm/seg/volt/cm.

A curva da Figura 2 apresenta a mobilidade eletroforética da zeólita após ensaio de adsorção com soluções de concentração de 200mg/l de amina EDA-3B. Como pode-se observar, ocorreu a

reversão de carga na superfície do mineral, em toda a faixa de pH (2 a 10). Para a faixa de pH ácido, a mobilidade eletroforética manteve-se em torno de 13,5 cm/seg/volt/cm. A partir do pH neutro, ocorreu ligeiro aumento, alcançando um va-

lor máximo de 17,9cm/seg/volt/cm, em pH=10.

A Figura 3 apresenta a variação da mobilidade eletroforética após o carregamento da zeólita com a diamina F2835-

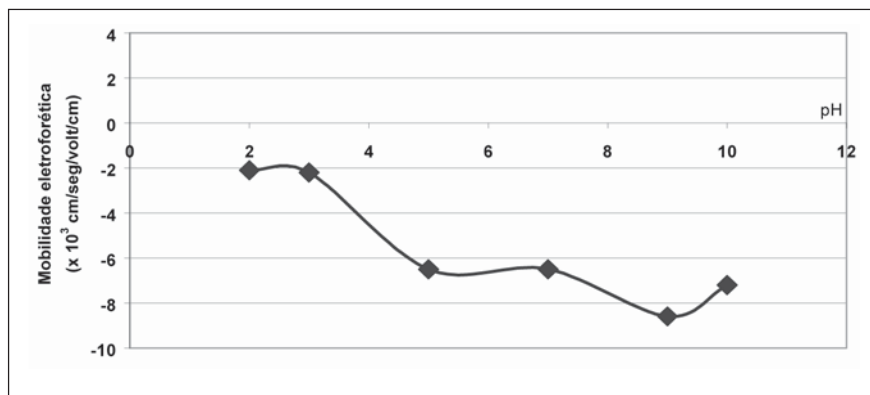


Figura 1 - Mobilidade eletroforética da zeólita em água destilada.

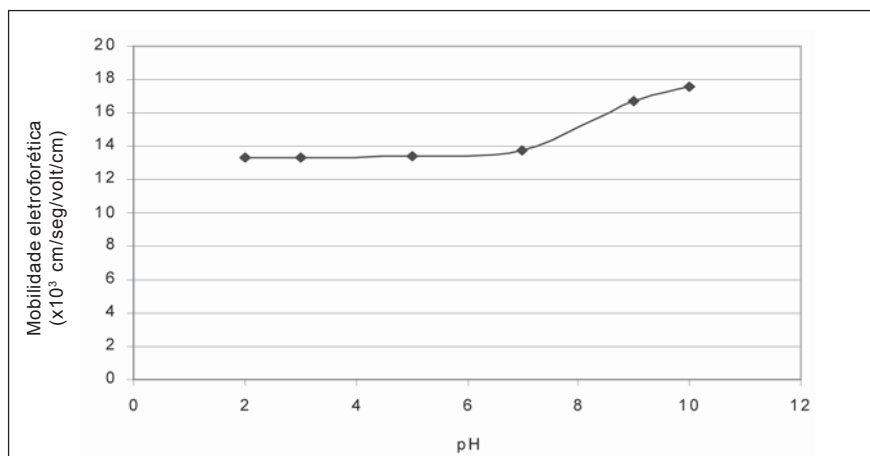


Figura 2 - Mobilidade eletroforética da zeólita com amina EBA-3B adsorvida.

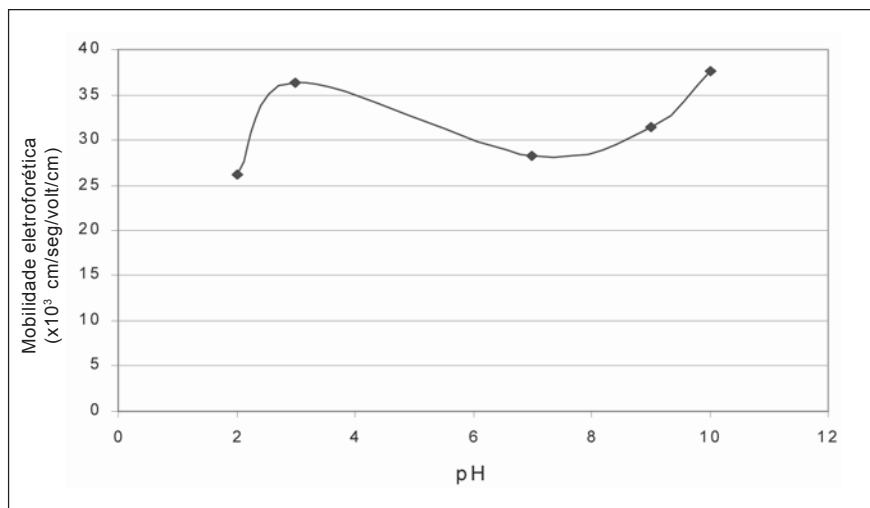


Figura 3 - Mobilidade eletroforética da zeólita com amina F2835-2L adsorvida.

2L em função do pH. Houve reversão de sinal também para essas condições de ensaio.

Sugere-se que a adsorção da monoamina EDA-3B e da diamina F2835-2L ocorreu nos sítios negativos da zeólita por interações eletrostáticas e também por condensação capilar, provocando a reversão de carga da superfície do adsorvente (Zhao et al., 2003 (b)). Quando a molécula de amina está próxima da superfície da zeólita, os átomos de oxigênio dos grupos Si-O⁻ e Al-O⁻ atraem o hidrogênio do grupo NH₂, formando pontes de hidrogênio entre os grupos O-Si-O e O-Al-O com o surfatante. Acredita-se que a reação entre a superfície do sólido e a molécula de amina tenha ocorrido conforme as seguintes equações (Zhao et al., 2003 (b)):



Vários outros trabalhos também observaram a reversão de carga superficial de silicatos na presença de surfatantes contendo o grupo amina. Um dos estudos da interação de silicatos e surfatantes trata da interação do íon dodecilamônio, a partir de uma concentração de 10⁻⁴ mol/l de solução de cloreto de dodecilamina com a superfície de uma mica. Através da medida do potencial zeta da mica, em solução de cloreto de dodecilamina, foi verificado que, para um período de adsorção de 24 horas, o potencial zeta foi de +60mV, enquanto seu valor, em meio aquoso, sem a presença do surfatante, foi de -45mV (Rutland et al., 1992), ou seja, os silicatos do estudo de Rutland et al. (1992) também apresentaram reversão de carga na sua superfície. Em pH baixo, a adsorção foi atribuída a interações eletrostáticas entre as cargas superficiais da mica e o íon dodecilamônio, formando uma monocamada, o que também sugere os resultados do presente trabalho (Rutland et al., 1992).

Outros aluminossilicatos podem ser aplicados para a adsorção de surfatantes. Zhao et al. (2003(b)) estudaram a adsorção de um surfatante catiônico N-(2-aminoetil)-1-naftalenoacetamida, de

grupo polar NH₂⁺, na superfície de caolinita. Os resultados dos experimentos de adsorção com 5 x 10⁻²g/l de surfatante mostraram que a molécula adsorve na superfície da caolinita através de formação de pontes de hidrogênio entre o grupo NH₂⁺ e os grupos Si-O⁻ e Al-O⁻, seguida de condensação capilar das moléculas da amina os poros do sólido (área superficial de 16,29m²/g) e formação de micelas.

Concluindo, os íons R-NH₂⁺ são íons determinadores de potencial, revertendo a carga superficial da zeólita. Nas camadas múltiplas formadas, além das forças eletrostáticas, houve também interação entre as cadeias carbônicas por forças de van der Waals que atuam junto à interface sólido/líquido.

4. Conclusões

A adsorção das aminas EDA-3B e F2835-2L em zeólita apresentou eficiência maior que 95%. Curvas de mobilidade eletroforética mostram que a amina é um íon determinante de potencial, uma vez que houve reversão da carga superficial do adsorvente e sugerem que a adsorção ocorre por dois mecanismos diferentes: condensação capilar seguida de formação de camadas múltiplas.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a Bolsa de Mestrado oferecida a A. Teodoro e o apoio do projeto “Rede Cooperativas de Pesquisa” e o apoio da Universidade de Liège, em especial.

6. Referências bibliográficas

1- ANDRADE, M. C., DUARTE, A. C. P., FRANÇA, S. C. A., MONTE, M. B. M., SAMPAIO, J. A. Adsorção de aminas em minerais industriais para recuperação de Efluentes. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19. 2002. BALTAR, C. A. M., OLIVEIRA, J. C. S., BARBOSA, J. P. (ed.): Recife. *Anais...* v. 2, p. 331-337.

- 2- BÜCHEL, K. H., MORETTO, H. H., WODITSCH, P. *Industrial Inorganic Chemistry*. Second, Edition. Alemanha: 2000. WILEY-VCH. 642 p.
- 3- CHAVES, L. C. *Estudo de resíduos sólidos gerados na flotação de minério de ferro: quantificação e decomposição de aminas no meio ambiente*. Ouro Preto: UFOP, 2001. 90p. (Dissertação de Mestrado).
- 4- CHERNYSHOVA, I.V., RAO, K. H., VIDYADHAR, A. Mechanism of adsorption of long-chain alkylamines on silicates. A Spectroscopic Study. 1. Quartz. *Langmuir*, n. 16, p. 8071-8084, 2000.
- 5- MINERALOGY DATABASE. Disponível em: <http://www.webmineral.com>. Acesso em: 01/04/04.
- 6- OLIVEIRA, J. F., WILBERG, K. Q., BALTAR, C. A. M., SOUZA, C. C., ARAÚJO, A. C. Recuperação de amina adsorvida em quartzo ou contida na água flotada visando à sua reutilização na flotação reversa de minério de ferro. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO: CARACTERIZAÇÃO, BENEFICIAMENTO E PELOTIZAÇÃO, ABM, I, 1996, Ouro Preto. *Anais...* p. 375-381.
- 7- RUTLAND, MARK, WALTERMO, ASA, CLAEISSON, Per. pH-Dependent interactions of mica surfaces in aqueous dodecylammonium/dodecylamine solutions. *Langmuir*, n. 8, p. 176-183. 1992.
- 8- TEODORO, A.L. *Recuperação de amina por carvão ativado e zeólita como alternativa para o tratamento de efluentes na indústria de minério de ferro*. Ouro Preto: Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral. UFOP, 2004. 67p. (Dissertação de Mestrado).
- 9- URANO, K., YAMAMOTO, E., TSUNATANI, K. Granular activated adsorption of humic acid. *Langmuir*, v. 6, p. 37-47, 1982.
- 10- ZHAO, S.M., WANG, D.Z., HU, Y.H., LIU, B.D., XU, J. (a) The flotation of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. *Minerals Engineering*, n. 16, p.1391-1395, 2003.
- 11- ZHAO, S.M., WANG, D.Z., HU, Y.H., BAO, S.X., XU, J. (b) Flotation of aluminosilicates using N-(2-aminoethyl)-1-naphthaleneacetamide”. *Minerals Engineering*, n. 16, p. 1031-1033, 2003.

Artigo recebido em 25/06/2004 e
aprovado em 21/09/2004.