

## I-310 – DEGRAÇÃO DE UM SURFACTANTE CATIÔNICO UTILIZADO EM PROCESSOS DE FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO ATRAVÉS DO PROCESSO OXIDATIVO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO

**Isabela Falconi Brandolis Alves<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM). Mestranda em Engenharia Química na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI/USP).

**Denise Croce Romano Espinosa<sup>(2)</sup>**

Engenheira Metalurgista pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI/USP). Professora Associada do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI/USP).

**Jorge Alberto Soares Tenório<sup>(3)</sup>**

Engenheiro Metalurgista pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI/USP). Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI/USP).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua do Lago, 250 – Edifício Semi-Industrial - 2º andar- Bloco A- São Paulo -SP – CEP: 05508-0800 - Brasil - Tel: (11) 3091-9120 - e-mail: [isabela\\_falconi@usp.br](mailto:isabela_falconi@usp.br)

### RESUMO

A exploração da sociedade sob recursos naturais esgotáveis, obriga mineradoras a aproveitarem seus processos com a melhor recuperação de água possível. Ainda, o reaproveitamento e minimização de resíduos, juntamente com os processos de flotação ganham grande importância por ser utilizar maior quantidade de água. A flotação reversa utiliza surfactantes catiônicos no processo conhecidos como éter-aminas. Essas substâncias agem como coletores mas podem atrapalhar o processo de recuperação da água do processo dificultando a filtração com formação de limos.

Os processos foto-Fenton são conhecidos pela capacidade de remover de compostos orgânicos persistentes. A vantagem está em conseguir mineralizar substâncias, ou seja, leva-las CO<sub>2</sub>, água e sais inertes. O processo heterogêneo utiliza catalisador sólido que pode ser reaproveitado, diminuindo a quantidade de resíduo, diferentemente do processo homogêneo.

O presente trabalho tem como objetivo verificar se *sínter feeds* ricos em ferro podem ser utilizados como na catalisador degradação de éter aminas através do foto-Fenton heterogêneo. Foram fixadas concentrações de 180 mg.L<sup>-1</sup> de éter amina comercial, 1,939 g de ácido oxálico, 160 mg.L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio e 2,75 g.L<sup>-1</sup> de catalisador e testes em pHs de 1,5-2, 2,5-3, 3-3,5, 4-4,5, 5-5,5 e 7,5-8 foram feitos em um fotoreator air-lift. A degradação foi monitorada pela quantificação de carbonos orgânicos totais. O catalisador foi caracterizado através do ICP-OES. Em pH 2,5 foi houve remoção de 45% do TOC.

Com isso, foi possível afirmar que o catalisador em questão pode ser utilizado para remoção de éter aminas dos efluentes de flotação de minério de ferro. Entretanto, foram apontados que o ácido oxálico não seja o melhor complexante para o processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reuso de água, Foto-Fenton heterogêneo, Flotação reversa, Éter amina, Sínter feed.

### INTRODUÇÃO

A exploração da sociedade sob recursos naturais esgotáveis, obriga indústrias como mineradoras a aproveitarem suas minas com a melhor remoção possível dos compostos de interesse. Neste contexto, reaproveitamento e minimização de resíduos, juntamente com os processos de flotação ganham grande importância por ser a operação unitária que separa impurezas do minério que será comercializado. O aumento da eficiência na flotação está diretamente ligado ao volume de rejeito. O processo de separação mineral-impurezas na flotação é permitido devido às substâncias surfactantes que agem como modificadoras nas tensões superficiais dos minérios de formas diferentes. Em minas que a granulometria mineral é muito fina ou ainda, as impurezas são em grande quantidade, são utilizados os processos de flotação catiônica reversa. Nestes processos, os principais surfactantes catiônicos utilizados são as éter-aminas.

Entretanto esses compostos possuem toxicidade ainda não muito bem conhecida. Na ficha técnica do composto ele é apontado como tóxico e que libera vapores nitrosos, além de poder provocar queimaduras. Ainda, existem relatos em que ela atrapalha na recuperação da água e dos sistemas de flotação pois ajuda no entupimento dos sistemas de filtração com formação de limos. A diminuição da eficiência de recuperação da água é um ponto crucial já que, atualmente os sistemas de flotação têm sido colocados em questionamento já que geram a maior quantidade de resíduos. Os resíduos de mineração geram barragens que podem ocasionar desastres socioambientais como os de rompimentos de barragens.

Apesar de toxicidade não muito conhecida, sabe-se que as éter-aminas são substâncias letais de baixa dosagem, com  $CL_{50}$  (concentração letal) em  $6,8 \text{ mg.L}^{-1}$  para o invertebrado *Daphnia Magna*. Sua produção é realizada com álcoois graxos que são produzidos a partir de triglicérides que já possuem função éster. Os álcoois graxos são obtidos em um processo de cisão e processo conhecido como inter troca de ésteres utilizando metanol ou hidróxido de sódio.

Moléculas orgânicas persistentes como fármacos, pesticidas e surfactantes possuem longas cadeias orgânicas que não são eliminadas pelos processos biológicos tradicionais comumente utilizados em estações de tratamento de água. O processo avançado de oxidação Fenton é uma reação que ocorre no escuro entre sais férricos e peróxido de hidrogênio em meio ácido e produzindo radicais hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ), como representado na Equação 1. Os radicais hidroxila possuem o segundo maior potencial de oxidação ( $+2,8\text{V}$ ), menor apenas que o potencial do flúor ( $+3,03\text{V}$ ).



A reação Fenton pode mineralizar substâncias orgânicas à água, sais inertes e gás carbônico. A principal dificuldade da utilização do Fenton está na alta quantidade de ferro utilizada e a faixa de pH. A faixa de pH tende a se limitar de 2,5 a 3, devido a precipitação de sais férricos. Na reação Fenton, os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  são oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$ , e quando todo íon ferroso é consumido a velocidade de degradação diminui drasticamente. Com isso, é necessário utilizar alta concentração de ferro para degradação substancial do contaminante. Foi encontrado que para a degradação de aminas, são necessários de no mínimo  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de ferro.

Existem algumas estratégias para driblar a questão do pH no processo, como a utilização do processo heterogêneo que utiliza de íons férricos imobilizados em membranas ou suportes que podem ser reutilizados. Com isso, é uma alternativa melhor viável que o sistema homogêneo, que necessita da precipitação de ferro para retirá-lo do sistema gerando resíduo excedente.

A quantidade de ferro utilizada como reagente pode ser diminuída através da exposição da reação à radiação ultravioleta (UV). Quando os íons de ferro são irradiados por UV, eles sofrem um fenômeno chamado LMCT (transferência de carga ligante-metal), em que o  $\text{Fe}^{3+}$  gerado pela reação Fenton reduz novamente em  $\text{Fe}^{2+}$  em um ciclo no qual o ferro é regenerado. Essa reação auxiliada por radiação é chamada de foto-Fenton.

Os sinters de minério de ferro são produtos da mineração de ferro e matéria-prima de siderurgias. Eles são obtidos através de aglomeração a quente da mistura de minérios de ferro, fundentes e combustíveis.

Com isso, este estudo teve como objetivo averiguar se os *sinter feeds* da mineração de ferro podem ser utilizados como fonte de íons férricos na reação foto-Fenton heterogênea para degradação de um surfactante composto por éter-aminas e suas misturas. Ainda, avaliar a melhor faixa de pH que a degradação heterogênea pode ocorrer.

## MATERIAIS E MÉTODOS

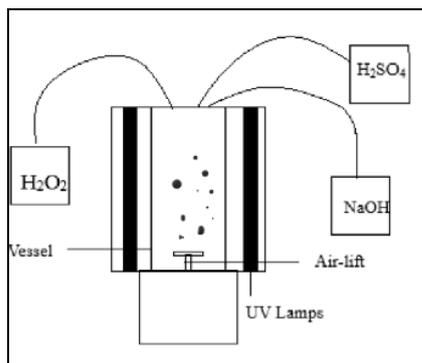
O *sinter feed* utilizado foi caracterizado através da técnica analítica da espectrometria de emissão óptica e plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para análise da composição metálica do minério utilizado.

Os experimentos foram realizados em um reator do tipo air-lift com 6 luzes UVB e 6 luzes UVC acopladas ao redor do vaso, medidores de pH e temperatura. Um esquema do reator utilizado está na Figura 1. Para cada

ensaio foi utilizado 2 litros de uma solução com aproximadamente  $180 \text{ mg.L}^{-1}$  em massa de um reagente comercial utilizado em flotação composto por uma mistura de éter-amina.

Os reagentes utilizados foram ácido oxálico, peróxido de hidrogênio 35% e como fonte de ferro para a reação foto-Fenton, foi utilizado um *sinter feed* do processo de obtenção de minério de ferro. Para regular o pH utilizou-se soluções de NaOH 2M e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M. A concentração de  $160 \text{ mg.L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, e a massas de 1,939 g de ácido oxálico e  $2,75 \text{ g.L}^{-1}$  de hematita na forma de *sinter feed* foram fixadas.

As faixas de pH foram variadas em 1,5-2; 2,5-3; 3-3,5; 4-4,5; 5-5,5 e 7,5-8, em que tiveram a duração de 2 horas cada experimento. Alíquotas foram retiradas a cada 20 minutos e analisadas a quantidade de carbonos orgânicos disponíveis em cada amostra através do analisador de carbonos orgânicos totais (TOC).



**Figura 1: Esquema do foto-Reator utilizado.**

As amostras foram tratadas para antes de serem analisado no TOC sendo previamente filtradas e utilizando kitasato, bomba a vácuo e filtros de membrana de  $45 \mu\text{m}$ . Após a filtração, as amostras foram diluídas 4x com água destilada e então foram analisadas no TOC.

Na análise de TOC foram ajustadas curvas de calibração de  $100$ ,  $50$  e  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  para as análises de carbono orgânicos totais e carbonos totais, totalizando em 6 curvas de calibração. Na realização da calibração das curvas, selecionou a opção “Zero Shift” para ser descontada a concentração de carbonos contidos na água de diluição.

A degradação da éter amina utilizada nos ensaios foram calculadas em porcentagem com base nos resultados de TOC, dividindo-se o resultado final pelo inicial e multiplicando-se por 100.

## RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO

A análise no ICP-OES apontou que a amostra de *sinter feed* utilizada apresenta a composição reportada na tabela 1.

**Tabela 1: Concentração e metais encontrados na amostra de *pellet feed*.**

Concentração (%)						
Al	Ca	Fe	Mn	Na	Si	Ti
0,146	0,040	66,8	0,030	0,038	0,733	0,013

A partir da tabela 1, nota-se que a maior concentração é para o ferro, em que 66,8% da amostra é composta do metal. Os outros componentes como sódio, alumínio, cálcio, manganês, sílica e titânio somam 1% o que leva. Visto que, 32% que sobram são de matéria que a técnica do ICP-OES não consegue identificar, elementos derivados de carbono e nitrogênio, por exemplo.



Na realização dos ensaios foram utilizados  $2,75 \text{ g.L}^{-1}$  da amostra em 2 litros de solução, o que nos leva a dizer que os experimentos foram conduzidos com  $1,84 \text{ g.L}^{-1}$  de ferro.

## RESULTADOS DOS ENSAIOS

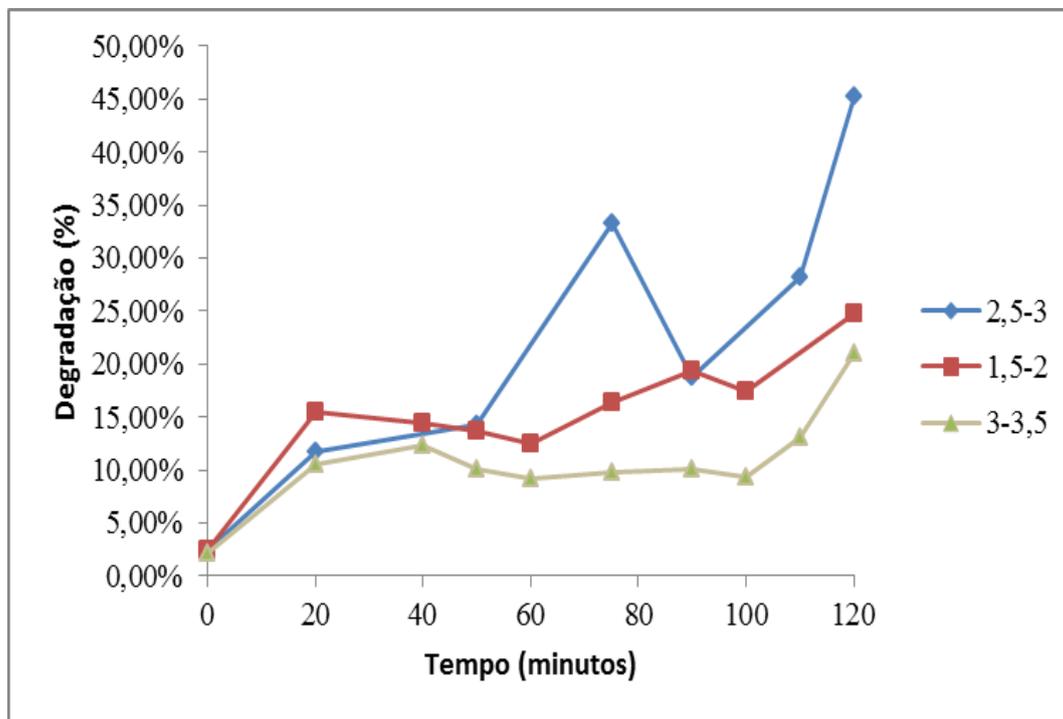
A tabela 2 mostra os resultados de degradação obtidos para cada ensaio ao fim de 2 horas de reação.

**Tabela 2: Resultados de degradação obtidos para cada ensaio.**

pH	degradação (%)
1,5-2	25,0
2,5-3	45,2
3-3,5	21,0
4-4,5	26,0
5-5,5	19,7
7,5-8	27,0

A partir da Tabela 2, nota-se em pH de 2,5-3 a remoção de éter-amina da solução atingiu valor de 45%, enquanto que nas demais faixas de pH esses valores foram significativamente menores. Quando o pH foi diminuído para 1,5-2 a remoção atingiu 25% e quando o pH ficou próximo da neutralidade (7,5-8) esse valor chegou a 27% de remoção.

As Figuras 2 e 3 mostra o comportamento da degradação obtida ao longo de 2h de reação.



**Figura 2: Degradação obtida ao longo do tempo para as faixas de pH de 1,5-2, 2,5-3 e 3-3,5.**

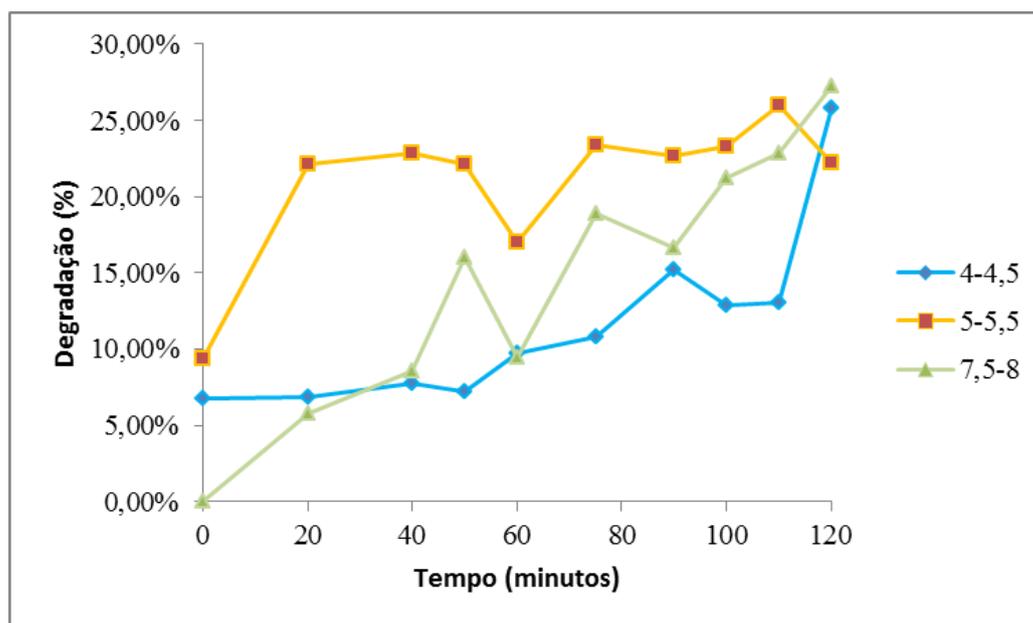


Figura 3: Degradação obtida ao longo do tempo para as faixas de pH de 4-4,5, 5-5,5 e 7,5-8.

Segundo Leja (1982), as éter-aminas são substâncias que se dissociam em pH básico. O mesmo autor relata que as aminas graxas, como as éter-monoaminas, têm uma propriedade para dissociar pH 8. Mas, para este pH, o peróxido de hidrogênio se comporta como redutor e não como oxidante, diminuindo a produção de radicais hidroxila e consequentemente diminuindo a eficiência global de remoção do composto.

Os valores de TOC obtidos apresentaram decaimento ao longo do tempo, com instabilidade aparente entre os tempos de 60 e 80 minutos de ensaio. Observa-se também que os tempos iniciais nos pHs 4-4,5 e 7,5-8 a reação teve maior velocidade no início demonstrando conversões de degradação instantâneas, ou seja, assim que os reagentes entraram em contato.

A degradação em pH neutro (7,5-8) foi maior do que em pH 4-4,5 e pH 3-3,5 e as condições foram em pH 5-5,5 e 3-3,5.

Pode ser lido na ficha técnica de informações da éter amina que ela é uma mistura neutralizada parcialmente com ácido acético e através disso ela pode se dissociar em solução em diferentes espécies iônicas. Até pH 3 os íons da substância estão na forma de íon amônio  $\text{RNH}^{3+}$  e o ácido acético encontra-se não ionizado. Enquanto que existem algumas zonas mais instáveis nos outros pH, pois em pH 3-3,5 cerca de 10% do ácido acético está ionizado e o restante se encontra estável. Em pH 4,5-5 íons estão na forma de amônio e 50% do ácido acético está ionizado na forma  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . O ácido acético age diretamente em ajudar a éter amina a tornar-se mais solúvel no solvente, neste caso a água. Na faixa de pH de 7,5-8 os íons do surfactante e do ácido acético demonstram estarem ionizados. E a partir disso, vê-se que a dissociação do ácido acético demonstra ter influência na degradação da éter amina. Em que nas zonas em que os existem instabilidade dos íons a degradação foi menos efetiva.

Entretanto vê-se que a especiação do surfactante tem certa influência na degradação, é observado que a solubilidade dos íons férricos influencia mais na reação foto-Fenton, mesmo que o composto utilizado é um catalisador sólido de maior composição de óxido de ferro. Isso pode ser dito já que, em pH 2,5-3 foi o pH que houve os melhores resultados para a degradação (45%) e abaixo de 3, os íons de ferro solubilizam.

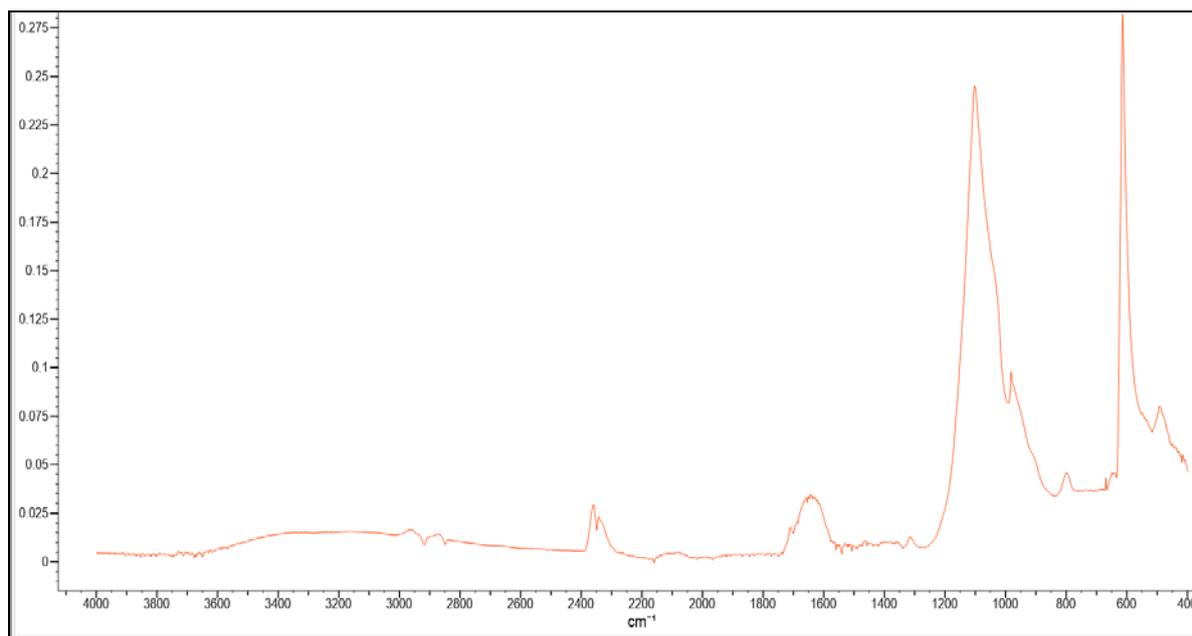
De acordo com Pupo Nogueira (2007), quando os íons de ferro estão em solução em pH abaixo de 3, ocorre a hidrólise formando um aqua-complexo de ferro como descreve a Equação 2.



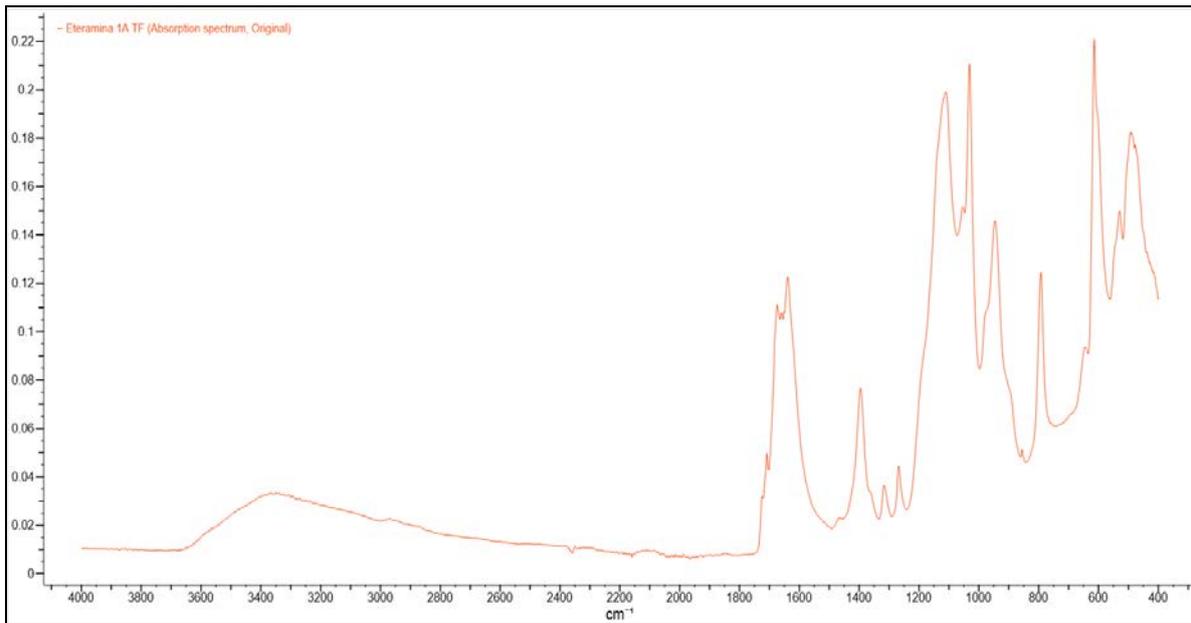
E quando os aqua-complexos disponíveis são irradiados ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, ocorrendo a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , dando continuidade à reação Fenton sem adição excedente de ferro. Desta forma, em 2,5-3 a degradação é mais efetiva.

As análises do FTIR no início e no fim do experimento estão dispostas nas Figuras 5 e 6. Sabe-se que as regiões espectrais de 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  formam picos característicos de ligações N-H e de O-H. Entretanto, entre os espectros obtidos no início e no fim do teste, é possível observar que o pico existente na região entre 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  aumenta. Ainda, existe o desaparecimento do pico observado em 2880 e 2980  $\text{cm}^{-1}$  na Figura 4. Para o entendimento dos espectros ficarem mais claros realizou-se a leitura do FTIR do ácido oxálico utilizado como agente complexante de ferro no ensaio. O FTIR obtido do ácido oxálico está na Figura 7, e a partir disso nota-se que os espectros de 2880 e 2980  $\text{cm}^{-1}$  que desapareceram são oriundos do ácido oxálico, indicando que o ácido vai desaparecendo da solução enquanto a oxidação acontece. O pico de 1100  $\text{cm}^{-1}$  diminui em relação ao tempo final e existe diversos picos que antes não apareceram no espectro, mas que depois da degradação se formaram. Este fato pode indicar que outras substâncias orgânicas e inorgânicas foram formadas a partir da quebra das éter aminas, porém elas não saíram totalmente da solução.

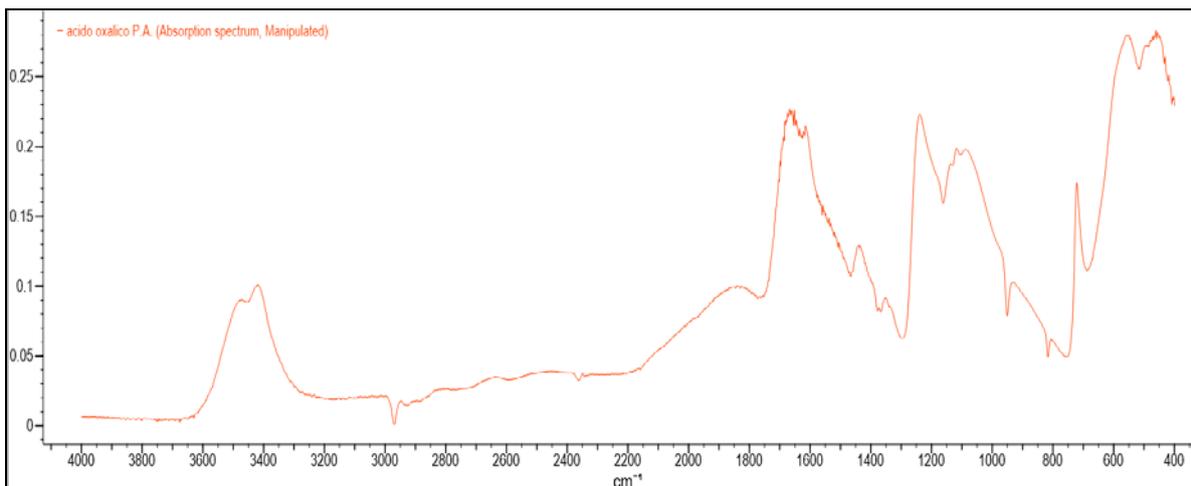
Tal fato pode ser correlacionado com a diminuição nos valores de TOC. Pode ser observado claramente aqui que a diminuição no valor do TOC não implica que o composto tenha sido efetivamente degradado e removido. Através da leitura dos espectros a indicação é que essa degradação ocorra sim para as éter aminas devido a mudança na estrutura do espectro.



**Figura 5: Espectro no Infravermelho com Transformada de Fourier no tempo inicial obtida do ensaio que utilizou pH=2,5-3.**



**Figura 6: Espectro no Infravermelho com Transformada de Fourier no tempo final obtida do ensaio que utilizou pH=2,5-3.**



**Figura 7: Espectro no Infravermelho com Transformada de Fourier do ácido oxálico.**

A reação foto-Fenton atinge baixa eficiência em pH perto da neutralidade, devido a precipitação dos sais férricos nessa condição. A precipitação pode ser evitada com a adição de agentes complexantes que conseguem formar complexos estáveis que absorvem luz UV na região do visível (UVA). Ainda eles auxiliam na redução fotoquímica para  $Fe^{2+}$  de forma mais eficiente que os aquacomplexos, como o  $Fe(OH)^{2+}$ . A reação entre o ácido oxálico e o íon férrico forma um complexo férrico e a solução fotossensível é conhecida como ferrioxalato.

Existem estudos como o de Garcia et al. (2008) que conseguiu degradar fenol com remoção de TOC acima de 85% e degradação do composto em torno de 100%, utilizando radiação UVA e pH 5,6. Em outro foi possível observar a remoção do corante Reactive Black 5 (RB5) utilizando luz UVC e pH ajustado em 5. Este trabalho conseguiu atingir remoção de 30% do TOC e 80% do composto. No presente trabalho perto da neutralidade (faixa de pH entre 7,5-8), a remoção atingida foi em torno de 28% de TOC. Porém não foi analisada a remoção da éter amina.

Ainda, existem outros tipos de complexos além do oxalato que podem trabalhar em zonas de pH mais estendidas. O oxalato consegue deixar os íons férricos solubilizados em solução na faixa de pH 1-4,5. A partir

de 4,5 o ferro começa a precipitar e quando o pH atinge 6 a solubilidade cai drasticamente. O complexo que consegue estender a faixa de pH para valores próximos ao básico mais conhecido é o EDTA em que os íons de ferro começam a se precipitar somente acima de pH 10,5. Sabe-se que o processo de flotação é conduzido em pH próximo de 10, pois a éter amina utilizada é mais eficiente nessa faixa para realizar a flotação. Desta forma, os complexos que operam nessa faixa podem ser melhor utilizados para que seja possível degradar as éter aminas presentes nos efluentes de flotação, evitando que seja gasto reagentes desnecessariamente apenas para deixar a solução ácida para ocorrer a reação de forma eficiente.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A amostra de sinter feed utilizada como fonte de ferro para a reação Fenton possui alta concentração de ferro em sua composição, apresentando teor de 66,8%.

O sinter feed apresentou poder ser utilizado como catalisador para a realizar a degradação da éter amina através da reação foto-Fenton heterogênea.

O melhor pH para o foto-Fenton heterogêneo serem conduzidos foram em 2,5-3 na degradação da éter amina. Essa faixa de pH já era a esperada, já que a literatura relata que o processo é otimizado nesta condição.

A solubilidade de íons de ferro demonstrou ter maior influência nos resultados de degradação do que as diferentes formas de ionização da éter amina neutralizada parcialmente com ácido carboxílico.

Em faixas de pH diferentes, o valor de degradação caiu drasticamente apontando que não é possível atingir bons resultados de remoção nestas condições utilizando o íon oxalato como complexante.

Com isso vê-se que a reação foto-Fenton heterogênea pode ser utilizada na degradação das éter aminas para melhoria na água de recuperação da mineração de ferro, bem como o despejo nas barragens de rejeito. Entretanto, para fins de economia com reagentes e limitações no processo talvez seja necessário a mudança do complexo utilizado, neste caso o oxalato já que o mesmo mostrou não ser eficientemente efetivo em pH próximos a neutralidade.

Sugere-se como trabalhos futuros a utilização de outros complexos e verificar se são efetivos para a degradação perto da neutralidade. Ainda, é sugerida que seja quantificado a quantidade de éter amina que foi degradada na solução e não somente a matriz orgânica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BACH, L.; NORREGAARD, R. D.; HANSEN, V.; GUSTAVSEN, K. Review on environmental assessment of mining chemicals used for mineral separation in the mineral resources industry and recommendations for Greenland. Reportagem Científica. Univerdidade de Aarhus. 34p. 2016.
2. CASERO, I.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Chemical degradation of aromatic amines by. Water Research, v. 31, n. 8, p. 1985–1995, 1997.
3. CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at neutral pH: A review. Applied Catalysis B: Environmental, v.209, p. 358-371, 2017.
4. GARCIA, M.T.; CAMPOS, E.; RIBOSA, I.; Biodegradability and ecotoxicity of amine oxide based surfactants. Chemosphere, v. 69, p. 1574-1578, 2007.
5. LEJA, J. Surface Chemistry of Froth Flotation. Plenum Press, 758p, 1982.
6. LOPES, W.A.; FASCIO, M. Esquema de interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. Química Nova, v.27, n. 4, p.670-673, 2004.
7. NEDER, E.E.; FILHO, L. S. L. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Ano 22. Natal-RN.2006.
8. OPPENLANDER, T. Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes



- Principles, Reaction Mechanics, Reactor Concepts, GbH&Co, Weinheim 368 p., 2003.
9. PUPO NOGUEIRA, R. F.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.
  10. ROSEN, M. J., KUNJAPPU, J.T. *Surfactants and interfacial phenomena*. 4a Ed, Wiley, 2012.
  11. TELLES, V. B. Estudo da influência da sinterização de minérios de ferro na redução por hidrogênio. Tese. Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. 104 f. São Paulo – SP.