

O USO DE MINERAIS INDUSTRIAIS COMO ADSORVENTE NA RECUPERAÇÃO DE ÁGUA DOS PROCESSOS DE MINERAÇÃO

Carolina Pinton Andrade

Bolsista de Inic. Científica, Engenharia Química, UFF

Mônica Calixto de Andrade

Orientador, Eng^a. Química, D. Sc.

RESUMO

Devido à necessidade de aumentar a eficiência no uso da água nos processos mineiro – metalúrgico, visando um desenvolvimento sustentável, avaliações foram feitas e identificou-se a necessidade de recuperação de aminas residuais contidas nos efluentes, dos processos de concentração de minérios, que utilizam este composto

como coletor. Assim decidiu-se estudar a adsorção dessas aminas em minerais industriais tais como Zeólita natural, Zeólita quimicamente modificada e Vermiculita expandida. Este trabalho visa otimizar a adsorção variando tempo de adsorção, pH e concentração das soluções.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias minerais e metalúrgicas são grandes usuárias de água, cujo, consumo elevado é necessários nas tecnologias de beneficiamentos minerais. Como a Agência Nacional das Águas (ANA) define a qualidade desejada das águas das bacias, a forma de seu uso futuro e o valor cobrado pela sua utilização, o monitoramento e o aumento da quantidade de água recirculada, tornou-se uma etapa crítica para a indústria de mineração sob o aspecto ambiental, econômico e jurídico.

1.1-Minerais utilizados para adsorção:

A utilização de minerais industrial no tratamento de efluentes é crescente, sendo o mercado abastecido por minerais industriais tradicionalmente reconhecidos por sua capacidade de adsorver metais pesados. A exemplo destes minerais, citam-se a Vermiculita e as Zeólitas naturais e modificadas.

A comercialização da Vermiculita é feita na forma expandida, que apresenta propriedades de baixa massa específica aparente e baixa condutividade térmica, o que a torna bastante atrativa para a utilização na fabricação de diversos produtos, em função da sua granulometria. A Vermiculita expandida é utilizada em produtos para a construção civil, como agregados de concretos leves, revestimentos para paredes, placas de isolamentos térmicos e acústicos, enchimentos, entre outros. A aplicação na agricultura destaca-se devido às suas propriedades de retenção da água, tornando-se útil no desenvolvimento de raízes, germinação de sementes e mudas, como condicionador de solos. Na indústria química emprega-se como catalisador de reações de preparo de diversos compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos de petróleo ou ainda como aditivos contra coagulação. Recentemente, a utilização da Vermiculita expandida como material adsorvente tem se destacado devido à sua propriedade de troca iônica, semelhante às Zeólitas e a algumas argilas, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos poluentes e na purificação de águas residuais ricas em sais dissolvidos. Esta possibilidade constitui-se numa área de mercado promissor para a Vermiculita expandida (França, 2001).

Zeólitas são aluminossilicatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos que, em virtude das suas características físicas, possuem propriedades que lhes são únicas, tais como troca iônica, adsorção e hidratação/desidratação. Estas propriedades conferem a esse mineral uma gama de aplicações, como: remoção de diversos compostos em efluentes industriais, controle de odores e na agricultura como condicionador de solos, entre outros, (Holmes, 1994). A Zeólita brasileira é do tipo estilbita rica em cálcio e apresenta um potencial significativo para sua aplicação na área ambiental. Porém, para ser utilizada como adsorvedora de metais pesados, o mineral necessita de uma modificação química para a obtenção de sua forma homoiônica (Duarte, 2002).

1.2-Aminas como Coletores

Os coletores são compostos heterogêneos que contêm um grupo inorgânico ligado a uma cadeia de hidrocarboneto. Geralmente, o grupo inorgânico é a porção da molécula que se adsorve na superfície do mineral. A cadeia de hidrocarboneto 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. 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, 1982).

Neste trabalho, focou-se o estudo das aminas devido ao grande volume utilizado deste coletor na flotação de vários minérios, principalmente de ferro. Nas operações das unidades industriais é possível que exista volume nas barragens de rejeitos para promover um tempo de residência dos efluentes suficiente à degradação, admitindo-se que a amina se degrade num período de 28 dias. Com o assoreamento das barragens, o tempo de residência torna-se insuficiente, sendo necessário uma aceleração no processo de degradação. Embora ainda não exista legislação específica no Brasil para a determinação da quantidade limite de aminas em efluentes, ou mesmo portarias do Ministério da Saúde para o referido composto, é de conhecimento que algumas aminas são cancerígenas. Desta forma, o presente trabalho propõem como primeira etapa, a utilização dos princípios de adsorção em minerais industriais para processar o efluente com aminas.

O princípio da adsorção para tratamentos de efluentes tem sido avaliado e dentre os substratos utilizados, os minerais Vermiculita e a Zeólita apresentam a capacidade de adsorver compostos orgânicos e inorgânicos, podendo ser utilizados em vários ciclos de adsorção e de dessorção para a recuperação das aminas e futuramente talvez para outros compostos. Este processo ainda encontra-se em estudos preliminares, existindo a necessidade de estudos em escalas de laboratório e piloto para o desenvolvimento de tecnologia industriais (Leão, 1996). Neste trabalho foi avaliada a adsorção de amina em Vermiculita, Zeólita natural e Zeólita modificada.

2. OBJETIVO

O Objetivo desse trabalho consiste em otimizar o processo de adsorção de aminas sobre minerais industriais, variando o tempo de adsorção,

concentração e pH, podendo assim minimizar custos no processo de Flotação .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O mineral, previamente seco, foi colocado em tubos de ensaios com 40 ml de solução recém-preparada (amina EDA-3 Clariant). Cada tubo de ensaio continha um g de cada mineral. Os experimentos foram realizados em duplicata. Os tubos de ensaios foram colocados em um aparelho de adsorção e filtrados imediatamente após um período pré-determinado de contato entre o mineral e a solução. Foram utilizadas soluções de amina EDA-3 Clariant com concentração de 2 gotas/L e 5 gotas /L

As adsorções foram realizadas por 24 h , 8h, 4h, 2h sem ajuste de pH , mas para a adsorção de 2h houve também ajuste de pH para valores de 7.00 e 9.00 aproximadamente. A Vermiculita foi expandida a 1000°C durante 2 min (França 2001). A Zeólita natural foi modificada com KNO₃ 2.0 N por 24h .

Medidas das tensões superficiais de soluções com cinco concentrações de EDA 3 foram realizadas, utilizando o tensiômetro Digital K10T Kruss. Com os resultados traçou-se a curva de tensão X concentração. Para cada concentração realizou-se três medidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando um sistema está em equilíbrio moléculas no interior de cada fase estão sujeitas a um campo de forças das moléculas da outra fase e as moléculas da superfície estão sujeitas a um ambiente diferente daquelas moléculas do interior, as moléculas da superfície estão sujeitas a um campo de forças assimétrico. Esse campo de forças assimétrico criam tendência das moléculas se orientarem, assim a assimetria faz com que um maior número possível de moléculas se desloquem da superfície para o interior levando a uma contração espontânea. Como resultado da tendência à contração uma superfície se comporta como se estivesse num estado de tensão. Surfactantes ou agentes tensoativos são substâncias que são anfífilas (contêm tanto parte polar quanto parte apolar) e tendem a se acumular entre interfaces hidrofílicas e hidrofóbicas. A forte adsorção dos surfactantes em superfícies ou interfaces forma monocamadas orientadas, o que se chama de

atividade superficial. O acúmulo de surfactante numa interface favorece a expansão da mesma e portanto, modifica sua tensão superficial. Como a maioria dos coletores acarretam uma diminuição da tensão superficial com o aumento da concentração, pode-se concluir que estes são surfactantes (Sá , 2002).

Devido à baixa concentração na solução residual e á complexidade da amina (EDA- 3 Clariant) a concentração da solução residual foi determinada indiretamente utilizando medidas de tensão superficial em diversas concentrações da amina. A partir das medidas de tensão superficial das várias concentrações de amina construiu-se umas curva de variação da concentração da amina com a tensão superficial apresentada na figura 1.

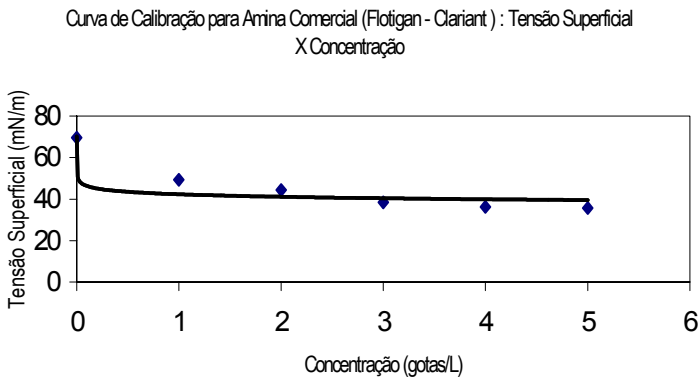


Figura 1 – Curva da variação da tensão superficial com a concentração da amina.

A intensidade ou grau de adsorção no equilíbrio, depende da temperatura, da concentração, da natureza do adsorvato, da 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, mas são interações fracas (Sá , 2002).

As adsorções das aminas nos minerais industriais foram feitas variando o tempo de adsorção sem ajuste de pH como pode ser observado na tabela 1.

A que a tensão superficial não variou muito com o tempo. Assim decidiu-se intensificar os experimentos das adsorções com duração de 2h.

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

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

Onde: C_0 representa a concentração inicial e C_f a concentração final.

A recuperação das soluções mais concentradas são maiores, pois comparando as soluções de 2gotas/L e 5 gotas/L observou-se que a tensão superficial da solução de 5 gotas/L aumentou de 35,60mN/m para aproximadamente 60 mN/m e a tensão superficial da solução de 2 gotas/L aumentou de 44,77 mN/m para aproximadamente 57,00mN/m. Estes resultados são apresentados na tabela 2, onde apresenta-se os resultados utilizando Zeólita modificada quimicamente sem ajuste de pH. O mesmo comportamento foi observado utilizando Zeólita natural sem o ajuste do pH. Entretanto, para a Vermiculita não obteve-se reprodutividade dos resultados, que pode ser explicado pela dificuldade de moagem deste mineral.

Tabela 1- Tensão superficial em função do tempo de adsorção sem ajuste de pH para Zeólita modificada

	2h	4h	24h
2gotas/L	55.7 mN/m	59.4 mN/m	51.1 mN/m
2gotas/L	60.2 mN/m	52.9 mN/m	52.8 mN/m
5gotas/L	53.1 mN/m	46.8 mN/m	51.1 mN/m
5gotas/L	59.5 mN/m	48.9 mN/m	47.5 mN/m

Tabela 2 – Adsorção com duração de 2 h sem ajuste de pH para Zeólita Modificada

C_o (gotas/L)	pH antes	pH depois	σ (mN/m)	C_t (gotas/L)	% R
2gotas/ L (1)	8.10	7.01	45.4	0.1729	20,22
5gotas/L (1)	8.76	7.21	42.5	0.88626	56,37

Com o objetivo de aumentar a eficiência de adsorção das aminas nos minerais industriais, foi feita uma avaliação do potencial Zeta para cada mineral a fim de verificar em qual pH poderia melhorar a eficiência das adsorções.

A migração de espécies presentes em soluções até a superfície de partículas é ocasionada pela ação de forças eletrostáticas, de hidratação ou ligação química, ou seja, existe uma interação devido à afinidade entre as espécies, que faz com que os íons presentes possam ser atraídos para as vizinhanças das partículas, ocorrendo assim a adsorção. Assim esses fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido podem ser avaliados através do estudo do potencial Zeta. O Potencial Zeta é a diferença potencial existente entre a superfície de uma partícula carregada eletricamente e a solução que a envolve. Os íons com H^+ e OH^- determinam o potencial da superfície dos minerais, assim a variação do pH ocasiona mudanças no Potencial Zeta das partículas.

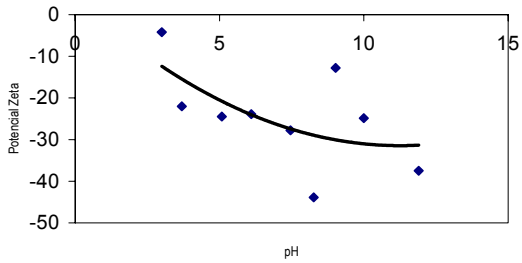


Figura 1 (a) – Variação do Potencial Zeta em função do pH para Zeólita Natural

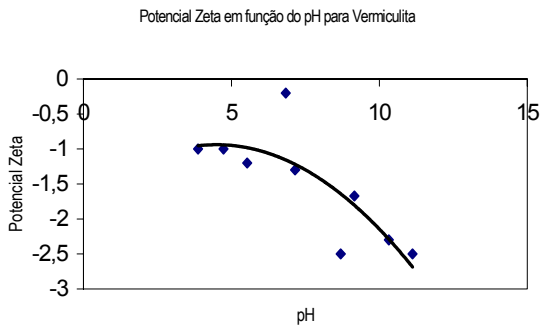


Figura 1 (b) – Variação do Potencial Zeta em função do pH para Vermiculita :

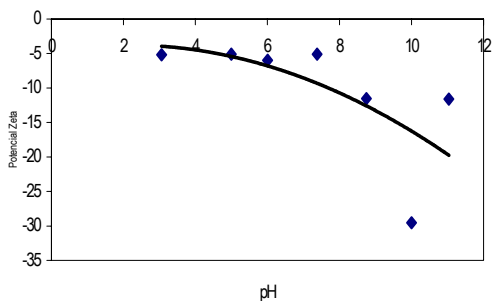


Figura 1 (c) – Variação do Potencial Zeta em função do pH para Zeólita Modificada

A figura 1 apresenta os resultados dos potenciais zetas para os três minerais e apesar gráficos mostrarem uma dispersão um pouco dos resultados, pode-se constatar que nos vários pH as partículas apresentam carga negativa. Todos os minerais apresentaram carga negativa no intervalo de pH entre 7,00 e 9,00. Diante deste fato realizou-se as adsorções das aminas nos três minerais ajustando o pH para 7,00 e 9,00, durante duas horas.

Tabela 3 – Adsorção com duração de 2 h com ajuste de pH para 9,00 para Vermiculita

C_o (gotas/L)	pH antes	pH depois	σ (mN/m)	C_f (gotas/L)	% R
2gotas/ L (1)	9.21	7.17	41,9	12534	-
5gotas/L (1)	9.24	7.25	37.5	159.230	-

Tabela 4 – Adsorção com duração de 2 h com ajuste de pH 9,00 para Zeólita Natural

C_o (gotas/L)	pH antes	pH depois	σ (mN/m)	C_f (gotas/L)	% R
2gotas/ L (1)	7.81	7.70	44.0	0.4675	76.63
5gotas/L (1)	8.94	7.32	44.5	0.2791	94,42

Tabela 5 – Adsorção com duração de 2 h com ajuste de pH 9,00 para Zeólita Modificada

C_o (gotas/L)	pH antes	pH depois	σ (mN/m)	C_f (gotas/L)	% R
2gotas/L (2)	7.36	6.98	44.4	0.2957	85,22
5gotas/L (2)	8.57	7.02	43.5	0.4974	90,05

Tabela 6 – Adsorção com duração de 2 h com ajuste de pH para 7,00 para Zeólita Natural

C_o (gotas/L)	pH antes	pH depois	σ (mN/m)	C_f (gotas/L)	% R
2gotas/ L (1)	8.23	7.52	43.6	0.4694	76,53
5gotas/L (1)	9.03	7.11	43.7	0.4431	91,14

Tabela 7 – Adsorção com duração de 2 h com ajuste de pH para 7,00 para Zeólita Modificada

C_o (gotas/L)	pH antes	pH depois	σ (mN/m)	C_f (gotas/L)	% R
2gotas/L (2)	7.80	7.03	42.8	0.7452	62,74
5gotas/L (2)	8.84	6.94	47.3	0.0554	98,89

A adsorção na Vermiculita expandida não apresenta reprodutividade, como pode ser observado na tabela 3, tal fato pode ser explicado pela natureza lamelar do mineral o que acarreta dificuldade na diminuição da partícula e consequentemente diminuição da área superficial, dificultando a adsorção da amina neste mineral.

Na adsorção de amina residual utilizando Zeólita Natural como adsorvente observou-se que os resultados não tiveram grande diferença para ajuste de pH 7,00 e 9,00, (tabela 4 e 6) mas quando comparado com os resultados da adsorção sem ajuste de pH houve um grande aumento na recuperação de amina residual.

Os resultados da Zeólita Modificada são similares aos resultados da Zeólita natural, como pode ser observado nas tabelas 4, 5, 6 e 7. O ajuste do pH aumentou a eficiência de adsorção da amina nas Zeólitas naturais e Zeólitas modificadas, chegando a eficiência em torno de 90% para as maiores concentrações das soluções residuais com somente duas horas de adsorção.

5. CONCLUSÕES:

- a) A determinação indireta da concentração da solução de amina por medidas de tensão superficial viabilizou uma rápida avaliação da adsorção da amina em diferentes minerais;

- b) A melhor recuperação de amina residual foi obtida com ajuste do pH da solução, mas necessita maiores estudos a fim de melhorar o percentual de recuperação de amina;
- c) A Vermiculita não apresentou bons resultados para adsorção de aminas;
- d) Está sendo desenvolvido um método direto de quantificação de aminas residuais, o qual utilizará a cromatografia;
- e) Serão feitas flotações por ar dissolvido (FAD) a fim de recuperar os minerais que adsorveram as aminas.

BIBLIOGRAFIA

DUARTE, A.C.P. Efeito da Modificação Química da Zeólita Estilbita na Remoção de Metais Pesados Presentes em Efluentes, Comunicação Técnica (CETEM), 8p., 2002

FRANÇA, S.C.A., Utilização da Vermiculita Como adsorvente em Compostos Orgânicos Poluentes, Relatório Técnico do CETEM, 2001.

HOLMES, D.A. Zeolites. In: Industrial Minerals and Rocks. Carr, D.D. (editor), Soc. For Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Colorado, p. 1129-1158, 1994.

FUERSTENAU, M.C., Chemistry of Collectors in Solution, Principles of Flotation, p. 1-16, 1982.

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