

Série Tecnologia Ambiental

Biodegradação de Aminas: Recuperação ambiental e viabilidade econômica do processo

Angéli Viviani Colling

Andréa Camardella de Lima Rizzo

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Biodegradação de Aminas: Recuperação ambiental e viabilidade econômica do processo

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Gilberto Kassab

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações

Elton Santa Fé Zacarias

Secretário-Executivo

Luiz Henrique da Silva Borda

Diretor Substituto de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais da Secretaria Executiva

Isabela Sbampato Batista Reis de Paula

Coordenadora-Geral Substituta das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Rochas Ornamentais e Minerais Industriais - COROM

José Antônio Pires de Mello

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração - COADM

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN – 978-85-8261-073-2

STA - 98

Biodegradação de Aminas: Recuperação ambiental e viabilidade econômica do processo

Angéli Viviani Colling

Engenheira de Bioprocessos e Biotecnologia, D.Sc.,
Bolsista/Programa de Capacitação Institucional do
CETEM/MCTIC.

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Engenheira Química, D.Sc., Tecnologista Pleno do
CETEM/MCTIC.

CETEM/MCTIC

2017

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Revisão

Colling, Angéli Viviani

Biodegradação de aminas: recuperação ambiental e viabilidade econômica do processo / Angéli Viviani Colling [et al.]. —Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017.

53p.: il. (Série Tecnologia Ambiental, 98)

1. Biodegradação de aminas. 2. Recuperação ambiental. 3. Viabilidade de processos. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Colling, Angéli Viviani. III. Rizzo, Andréa Camardella de Lima. IV. Título. V. Série.

CDD – 547.042

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 AMINAS	14
2.1 Características Gerais	14
2.2 Biodegradação de Aminas	15
3 RECUPERAÇÃO AMBIENTAL	28
3.1 Barragens de Rejeitos	29
3.2 Legislação	32
4 VIABILIDADE ECONÔMICA	40
5 COMENTÁRIOS FINAIS	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

RESUMO

O minério de ferro, muito explorado no Brasil, emprega a flotação como uma das técnicas para a concentração de ferro. Nesse contexto, os reagentes a base de aminas são amplamente utilizados como coletores na flotação catiônica reversa. Dessa forma, a presença de aminas primárias, mais especificamente éter-aminas, é facilmente diagnosticada tanto no efluente descartado do processo quanto na polpa de rejeitos de mineração, ambos dispostos nas bacias de rejeito. O maior problema relacionado ao uso de a processos de beneficiamento de minérios está diretamente ligado à potencial toxicidade pós-uso da flotação pela ausência de processos de reaproveitamento do reagente ou do reúso da água. Muitas vezes, esses compostos contaminam a água e o solo, apresentando riscos ao meio ambiente e à saúde da população. Aliado a esse problema, o uso de aminas no processo de flotação importa elevados custos para as mineradoras, os quais poderiam ser reduzidos caso houvesse a reutilização dos reagentes no beneficiamento, ou, até mesmo, do reúso da água do processo. Não menos importante é a ampla legislação que exige a preservação do meio ambiente e a recuperação de áreas degradadas por atividades poluidoras. Uma das soluções apresentadas para o tratamento da amina presente em efluentes de mineração é o estímulo à biodegradação deste composto. Esse processo consiste em utilizar micro-organismos – de preferência aqueles coletados e isolados a partir do ambiente da contaminação – para realizarem, naturalmente, a degradação dos compostos. A grande vantagem está relacionada ao baixo consumo de reagentes e de energia no processo. Assim, este estudo pretende apresentar um panorama do desenvolvimento do processo de biodegradação de aminas focado na recuperação ambiental e na viabilidade econômica a partir de uma ampla consulta às referências do tema

Palavras-chave

Biodegradação de aminas, recuperação ambiental, viabilidade de processo

ABSTRACT

Iron ore, much explored in Brazil, employs flotation as one of the techniques for iron concentration. In this context, amine reagents are widely used as collectors in reverse cationic flotation. Thus, the presence of primary amines, more specifically ether amines, is easily diagnosed both discarded as effluent of the process in the pulp mining tailings, both arranged in the tailings ponds. The biggest problem related to the use of amines in mineral processessing is related to their potential toxicity in the aqueous phase bearing such reagent. Often these compounds pollute water and soil, presenting risk to the environment and health of the population; allied to this problem, the use of amine flotation process entails high costs for the miners, which might be reduced if they reuse ether amines in the processing, or even the process water. No less important is the broad legislation that requires the preservation of the environment and the recovery of degraded areas by polluting activities. In this sense, techniques have been studied for the treatment of amine present in mining effluent, such as biodegradation. This process consists in using microorganisms, in particular isolated from the contaminated site to naturally carry out the degradation of the compounds. The big advantage is related to low reagent consumption and energy in the process. Some challenges of this process are also reported, mainly related to the speed of the process on industrial scale. Thus, this study aims at presenting an overview of the development of amine biodegradation process focused on environmental recovery and economic viability of the process.

Keywords

Amine biodegradation, environmental recovery, process available

1 | INTRODUÇÃO

A mineração fornece muitos bens imprescindíveis às necessidades do homem. Entre materiais, equipamentos, transportes, itens de alta tecnologia, indústria de alimentos e agricultura, praticamente todos os setores da economia são beneficiados pela mineração, seja de modo direto ou indireto. É possível classificar a mineração clássica como aquela em que, embora se possam empregar as mais modernas tecnologias de extração, corresponde, em sua essência, à técnica desde sempre utilizada pelo homem. O processo consiste em retirar as riquezas minerais da natureza, beneficiá-las ou não, e encaminhá-las a outros processos industriais para o acabamento de produtos.

Nesse contexto, o minério de ferro está inserido entre um dos mais importantes bens primários para a indústria de transformação. No caso do Brasil, a exploração de minério de ferro ocupa uma posição estratégica na economia Brasileira, representando o principal produto da pauta de exportações minerais do país, cerca de 80%, um fenômeno que, nos últimos anos, é chamado por economistas como reprimarização da pauta exportadora Brasileira. A exportação de minério de ferro Brasileiro nos últimos 12 anos, segundo o IBRAM (2015), mostra que o Brasil liderou o mercado de ferro até 2008, quando foi, então, superado pela Austrália. Embora não ocupe mais a liderança do mercado, o Brasil ainda é a segunda potência mundial no tocante à exportação dessa *commodity* e possui reservas estimadas em 29 bilhões de toneladas.

O ferro é encontrado na natureza nas formas de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_2O_4), goethita (FeOOH), siderita (FeCO_3), e, ainda, em outras formações de ferro como é o caso

do itabirito (hematita e sílica), que são muito encontradas nas regiões de mineração de ferro no Brasil. A grande diferença entre os diferentes minerais são o percentual de ferro na amostra. O itabirito, por exemplo, tem um percentual de ferro menor e, atualmente, é o mais explorado no Brasil pela redução das minas com teores mais elevados em ferro. Assim, a maior exploração de itabirito incentivou o aumento por processos de concentração, como a flotação catiônica reversa. O processo de concentração de itabirito por este tipo de flotação, que teve a empresa Samarco Mineração S.A. como precursora no Brasil, é bastante ilustrativo dessa tendência (MONTE et al. 2001).

A maior parte dos compostos de éter-aminas utilizados na flotação catiônica reversa de minério de ferro, após o processo de beneficiamento, é descartada nas barragens de rejeito. Nesses locais, tanto na polpa de rejeitos quanto na água do processo, encontram-se éter-aminas que estão em diferentes estágios de degradação. Tanto para a reutilização de éter-aminas na flotação como para o reúso da água isenta de aminas, é preciso maior conhecimento acerca do processo de biodegradação ao longo do tempo e dos agentes que promovem essa degradação. Diante da grande quantidade de ferro beneficiado, é possível verificar que o volume de amina utilizado é igualmente elevado e, portanto, o seu descarte também o é. Gonçalves et al. (2009) verificaram, em quatro unidades industriais de minério de ferro, que as aminas residuais presentes nas soluções em altas concentrações poderiam ser reutilizadas no processo de flotação catiônica reversa, fato que representaria economia no consumo de éter-aminas e conseqüente custo de operação.

Desse modo, técnicas que possam recuperar ou tratar aminas do processo de beneficiamento são de extrema importância para a recuperação do reagente, para o reúso de água e para o aproveitamento do rejeito, além minimizar os impactos ambientais relatados durante essa etapa da mineração de ferro.

A presença de aminas pode poluir a água e diminuir a quantidade de oxigênio dissolvido podendo, também, comprometer a sobrevivência da flora aquática local.

A presença de aminas também pode comprometer o aproveitamento de rejeitos de mineração, sendo importante realizar a sua remoção como etapa preliminar do tratamento de rejeitos. A presença de compostos tóxicos nos rejeitos pode elevar a natureza do rejeito da Classe IIA (resíduo não perigoso e não inerte) para Classe I (resíduo perigoso), o que implicaria em uma classificação de risco mais elevada da barragem, conforme a Política Nacional de Segurança de Barragens, Lei 12.334 de 20 de setembro de 2010 ou, então, pode comprometer o uso do rejeito para outros fins como, por exemplo, o aproveitamento para a produção de argamassa (FONTES, et al. 2016).

Estima-se que o consumo de aminas nos processos de flotação corresponda a 40% dos custos de reagentes no beneficiamento do minério de ferro, Teodoro et al. (2004). Portanto, a reutilização do reagente amina representa uma significativa economia, bem como um aumento significativo de água disponível para reúso. O país também vive um período de escassez hídrica; portanto, o reúso de água nos processos industriais é crucial para o meio ambiente, representando uma via econômica e sustentável. Uma das alternativas para a

reutilização é apresentada por Teodoro et al. (2004) que verificaram que 95 a 98% de aminas da flotação catiônica reversa são removidas pela adsorção com zeólitas. Porém, essa técnica serve como etapa intermediária, pois ao final ainda se tem a zeólita contendo aminas em sua composição e, conseqüentemente, a avaliação da forma mais adequada para disposição deste efluente.

No processo de biodegradação de éter-aminas, são utilizados microorganismos que podem promover a conversão biológica destes compostos em compostos mais simples e menos agressivos ao meio ambiente. Esse processo já ocorre naturalmente nas barragens de rejeitos; porém, necessita ser estimulado e otimizado. Outros processos de biodegradação de compostos orgânicos já são amplamente empregados, como é o caso do tratamento biológico de esgotos e efluentes industriais e da biodegradação de compostos de petróleo. Embora bastante estudada, a biodegradação de aminas ainda não é aplicada em escala industrial e necessita do ajuste de alguns parâmetros para que possa ser viabilizada. A princípio, os principais micro-organismos citados na bibliografia da biodegradação de aminas são as bactérias: *Pseudomonas putida* (VAN GINKEL et al. 1995; YOSHIMURA et al. 1980), *Xanthomonas sp.* (DEAN-RAYMOND e ALEXANDER, 1997), *Bacillus polymyxa* (DEO e NATARAJAN, 1998), *Burkholderia cepacia* (KROON e VAN GINKEL, 2001), *Stenotrophomonas maltophilia* (KROON e VAN GINKEL, 2001), *Serratia marcescens* (ARAÚJO, 2007). Alguns desses micro-organismos apresentam melhor desempenho que outros, e o consórcio deles parece ser mais eficaz. Essas e demais características serão apresentadas no panorama a seguir descrito.

A presente série é composta por 5 capítulos, após a introdução o Capítulo 2 apresenta um panorama geral das características das aminas e da biodegradação. O Capítulo 3 apresenta questões relacionadas à temática ambiental, principalmente os problemas associados ao descarte inadequado das aminas no meio ambiente e a pertinência do desenvolvimento da técnica de tratamento de aminas no contexto da legislação. Por fim, o Capítulo 4 busca demonstrar fatores relacionados à viabilidade econômica do processo em questão e o Capítulo 5 apresenta as considerações finais do trabalho.

2 | AMINAS

2.1 | Características Gerais

A utilização das aminas na flotação catiônica reversa auxilia na separação das partículas de quartzo e de óxidos de ferro. A amina é adsorvida na superfície do quartzo e ambos são removidos do sistema na forma de espuma. Já o óxido de ferro é deprimido no processo com o uso de amido (ARAÚJO et al. 2005). Na flotação convencional é consumida cerca de 40g/t de éter-amina primária e na flotação de finos são consumidas 100g/t do reagente (MONTE et al. 2001; DA LUZ, 2015). Estima-se que, anualmente, sejam empregadas cerca de 5500 toneladas de aminas (ARAUJO et al. 2001; CALGAROTO et al. 2016). Esse valor serve apenas como base de cálculo, pois, considerando as oscilações de mercado, poderá ser bem maior (cerca de 3 vezes superior) em função dos dados atualizados de exploração de minério de ferro. Diante dos números de exportação de minério de ferro do Brasil e da importância desse para a economia brasileira, é provável que a utilização de aminas na mineração permaneça elevada. Portanto, o acúmulo de aminas residuais em bacias de rejeito deverá aumentar. Estima-se que a quantidade de efluente gerado para cada tonelada de minério de ferro extraído seja de $0,87\text{m}^3$ conforme a Confederação Nacional da Indústria (CNI, 2013) e que a quantidade de rejeito disposto nas bacias seja da ordem de 50 a 60% deste valor (relação estéril-minério 0,40:1 e a geração de rejeito na flotação 20%).

As aminas são derivadas da amônia e podem ser classificadas como primárias, secundárias e terciárias, conforme o número de substituições de radicais. No caso de coletores na

mineração de ferro, em geral, são utilizadas apenas aminas primárias. O mecanismo de interação envolve a ligação da parte inorgânica (grupo NH_2) à porção polar do mineral e a cadeia de hidrocarbonetos ligando-se à superfície não-iônica, o que promove a hidrofobicidade do mineral. A cadeia carbônica é aquela que apresenta a maior variação entre os diferentes tipos de coletores e, quanto maior for a cadeia, menor será a solubilidade da amina (PERES et al. 2000).

No mercado, as empresas Akzo Nobel® e Clariant® apresentam o maior volume de venda de coletores de flotação. Os produtos mais utilizados na flotação de ferro possuem a fórmula estrutural $[\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}^3]^+$, onde o R é uma cadeia carbônica de aproximadamente 10 a 14 carbonos.

A ficha de informações de segurança do Flotigam EDA (Clariant®), conforme a NBR-14725, possui as seguintes características: corrosivo, provocando queimaduras quando em contato com a pele e muito tóxico para organismos aquáticos (CLARIANT, 2009). Portanto, uma das medidas de proteção ao meio ambiente é de que o reagente não atinja as águas superficiais, subterrâneas e canalizações.

2.2 | Biodegradação de Aminas

A indústria utiliza uma infinidade de compostos químicos em seus processos, sendo que muitos deles permanecem como poluentes nos efluentes finais gerados. Mesmo que seja realizado o tratamento convencional de efluentes, os compostos que não são removidos por esses tratamentos precisam passar por outras etapas mais avançadas para a sua eliminação e/ou redução de concentração à níveis apropriados

para o descarte. Uma alternativa atrativa para essa etapa final de “polimento” da qualidade do efluente a ser descartado é o uso de processos biológicos, os quais têm sido bastante difundidos nos últimos anos.

Em 1989, no acidente com derramamento de óleo no Alasca, da Exxon Valdez, estima-se que cerca de 200.000t do óleo, que foi espalhado pelo mar, foi degradado por bactérias, (TORTORA, 2012). A partir daí, as técnicas de biodegradação e biorremediação passaram a ser mais utilizadas no tratamento de poluentes, principalmente para compostos orgânicos. Em geral, os micro-organismos que realizam a degradação dos compostos tóxicos ficam presentes no ambiente natural, solo ou água e, quando encontram condições favoráveis e quantidades suficientes de nutrientes, utilizam esses compostos para suprir as necessidades metabólicas. Não somente o metabolismo de micro-organismos pode ser utilizado para a degradação desses compostos, mas também pode ocorrer a liberação de enzimas que atuam como catalisadoras de reações de degradação. Os organismos que se destacam nesse sentido são as bactérias dos gêneros de *Pseudomonas* e *Bacillus* (TORTORA, 2012).

Os processos de biodegradação podem levar à mineralização completa dos compostos orgânicos, ou seja, à geração de CO₂ e H₂O. Porém, este processo não ocorre diretamente. Há a geração de produtos intermediários, que podem ser mais simples ou mais complexos, com maior ou menor toxicidade que os compostos originais, e onde a velocidade das reações irá depender de uma infinidade de parâmetros ambientais, (CHAVES, 2001).

Conforme Chaves (2001), as etapas de biodegradação das aminas ainda não estão bem definidas, assim como os fatores que interferem na velocidade da degradação das mesmas. Em especial, no caso da degradação das aminas, é possível que o carbono e o nitrogênio, presentes na sua estrutura sejam os principais elementos de interesse para o metabolismo dos micro-organismos e que as principais formas de degradação dos compostos se deem pela quebra de ligações por meio de hidroxilação, oxidação, clivagem oxidativa e da ligação éter. Estudos demonstram que a degradação das aminas inicia-se pela clivagem da ligação carbono-nitrogênio, seguida pela utilização da cadeia de carbonos.

A taxa de degradação das éter-aminas depende da estrutura dos compostos (KENNARD e MEISEN, 1985) e da presença da luz, onde o fenômeno de auto-oxidação poderia contribuir com a quebra das ligações. Geralmente, a biodegradação de aminas parece não estar relacionada a apenas um tipo de bactéria e, sim, a um consórcio de organismos procariontes que atuam conjuntamente nas etapas bioquímicas das reações (BARSING et al. 2011). Em seus estudos de adsorção, Andrade et al. (2002) observaram que a degradação de aminas ocorre, em geral, em um período de 28 dias, porém admitem que o menor tempo de residência nas barragens torna a degradação completa insuficiente.

Em estudos realizados por Chaves (2001) com éter-aminas do resíduo de flotação da Samarco, observou-se que, em 12 dias de monitoramento, a quantidade de amina era cerca de $4,7 \text{ mg.L}^{-1}$. Após esse período, os valores ficaram estáveis entre 2,1 e $2,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Esses valores mostram que as aminas foram rapidamente degradadas por fenômenos químicos ou

bioquímicos, pois a concentração inicial apresentava-se em $31,7\text{mg.L}^{-1}$. Nesse sentido, há duas interpretações a serem feitas. Se a intenção no processo é a recuperação das aminas, é interessante que elas sejam reaproveitadas logo após o processo de flotação, para que não percam as suas características como reagentes de flotação. Entretanto, se a intenção for eliminar a presença das aminas para o reaproveitamento da água, deve-se acelerar o processo de biodegradação, oferecendo as condições ideais que os micro-organismos necessitam para o aumento da velocidade do processo.

Gonçalves et al. (2009), em testes de bancada, observou que a biodegradação total de aminas, com bactérias retiradas do ambiente de mineração, pode ocorrer em até 12 horas, na temperatura de 30°C e na presença de ferro.

No caso especial das aminas, Chaves (2001) observou que a presença de compostos de minério de ferro tem a propriedade de intensificar a velocidade das reações de degradação desses compostos (falar um pouco mais sobre esse trabalho: condições, concentrações, o papel do Fe etc.). Lawrence et al. (2004) mostraram em seu estudo que a presença de ferro e cobre podem contribuir com o aumento da atividade enzimática durante a biodegradação de compostos aromáticos. Nesse caso, é possível que as bactérias estejam utilizando os compostos de ferro como co-fator, desempenhando função catalítica da enzima. Em outra ocasião, Yoshimura (1980) avaliou que a aeração do meio, em condições controladas de laboratório, proporcionou a melhoria do processo de degradação. Cabe destacar que as condições de oxigênio, temperatura, agitação do sistema e pH são cruciais quando a ideia é a otimização controlada dos processos biológicos, uma vez que todos esses parâmetros influenciam nas taxas de biodegradação.

Conforme Kennard et al. (1985), a estrutura das éter-aminas interfere diretamente nas taxas de degradação. Por exemplo, Hongwei et al. (2006) mostraram, em seus estudos, que compostos aromáticos são de maior dificuldade de degradação. No entanto, as aminas alifáticas são mais facilmente degradadas. Segundo esses mesmos autores, quanto maior for o radical do composto, maior a biodegradação. Os autores demonstraram que a degradação de trimetil foi mais rápida que a do dimetil. Os compostos aromáticos, por exemplo, que estão presentes em efluentes da indústria têxtil, são considerados os efluentes de mais difícil biodegradação. No caso dos reagentes desse estudo — as éter-aminas utilizadas na mineração de ferro — os radicais apresentam cerca de 10 a 14 carbonos em uma cadeia alifática, o que, a princípio, é uma condição favorável à biodegradação.

Haugmo et al. (2009) testaram a biodegradabilidade de 41 a 42 compostos de amina na água do mar e verificou que aminas como N-metildietanolamina, piperazina e 2-amino-2-metilpropanol apresentaram baixa degradabilidade. De forma geral, as aminas terciárias e compostos quaternários possuem baixa degradabilidade.

Portanto, nessa condição, a utilização de um consórcio de micro-organismos, em testes de biodegradação, é inferida como mais eficaz (VAN GINKEL et al. 1992 e CAVALLIERI, 2011). Aitken et al. (2004) mostraram em seu estudo mais de 70 tipos de compostos intermediários na biodegradação de óleo cru, o que mostra, que as etapas bioquímicas intermediárias não são triviais.

Alguns autores também relatam que as aminas são degradadas de forma química e biológica em um período de 28 dias (ANDRADE et al. 2002). Cabe ressaltar, no entanto, que os produtos encontrados podem não ser aqueles mais facilmente assimilados pelo meio ambiente e que poderão, ainda, corresponder a produtos tóxicos. Assim, é necessário o monitoramento dos produtos de degradação, utilizando técnicas analíticas adequadas, principalmente a cromatografia líquida.

2.2.1 | Micro-organismos Envolvidos na Biodegradação de Aminas

Um estudo desenvolvido por Cavallieri (2011) mostrou que foram encontrados 22 tipos de micro-organismos isolados de uma barragem de rejeito de ferro em Minas Gerais, sendo caracterizados como bacilos retos, gram-positivos e formadores de esporos. O mesmo estudo mostrou que a biodegradação de aminas primárias, utilizando isoladamente cada um desses micrororganismos, não foi satisfatória (22 a 25% em 30 dias a 38°C), mas a utilização do consórcio microbiano resultou em 62% de degradação (em 30 dias, a 38°C), reforçando a ideia de que o mutualismo entre as espécies favorece o processo.

A seguir, na Tabela 1, são apresentados os principais micro-organismos com evidência de degradação de aminas, a maioria deles possui a forma de bacilos e são aeróbios.

Tabela 1. Principais micro-organismos descritos na literatura internacional relacionados à biodegradação de aminas.

Micro-organismo	Referência
<i>Pseudomonas putida</i>	Van Ginkel et al. 1995; Yoshimura et al. 1980
<i>Xanthomonas sp.</i>	Dean-Raymond e Alexander, 1977
<i>Bacillus polymyxa</i>	Deo e Natarajan, 1998
<i>Burkholderia cepacia</i>	Kroon e Van Ginkel, 2001
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	Kroon e Van Ginkel, 2001
<i>Serratia marcescens</i>	Araújo, 2007
<i>Hyphomicrobium</i>	Meiberg e Harder, 1978

A bactéria *Pseudomonas putida* (*Bacteria*, *Proteobacteria*, *Gamma*), que é gram-negativa, possui forma de bacilo e é conhecida por estar relacionada à biodegradação de compostos orgânicos e à reciclagem de poliestireno. Essa bactéria foi reportada, em estudos realizados por Yoshimura et al. (1980), na biodegradação de aminas primárias, onde estaria utilizando o composto de amina como a única fonte de carbono e de nitrogênio. Van Ginkel et al. (1992) também estudaram a biodegradação utilizando *Pseudomonas sp.*, onde mostrou que, em uma semana, houve cerca de 80% de degradação pela bactéria.

O *Bacillus polymyxa* (*Bacteria*, *Firmicutes*, *Bacilli*) é uma bactéria gram-positiva, quimiorganotrófica, fixadora de nitrogênio e anaeróbia facultativa. Essa bactéria produz diversos metabólitos secundários como ácido acético, fórmico,

lático e succínico, além de etanol. Foi utilizada em estudos de biodegradação por Deo e Natarajan (1998) mostrando a capacidade de biodegradar dodecillamina, utilizando carbono e nitrogênio para seu crescimento e gerando um polissacarídeo, proteínas e ácidos graxos no meio.

A bactéria *Serratia marcescens* é uma bactéria aeróbia, capaz de degradar pentaclorofenol, sendo muito utilizada em processos de biorremediação de solos contaminados. Araújo (2007) identificou essa bactéria como responsável pela biodegradação de aminas em bacias de rejeitos em Minas Gerais. De acordo com Araújo (2007), em testes de biodegradação, foi observado que o micro-organismo *Serratia marcescens* mostrou biodegradação inicial lenta, especialmente com concentrações iniciais altas de amina. Porém, quando foram oferecidas as condições ideais do processo, as taxas de biodegradação foram maiores, em especial, com o aumento de temperatura. Por exemplo, utilizando a temperatura de 38°C em 16 horas de monitoramento, cerca de 70% das aminas eram degradadas. Após 36 horas observou-se que cerca de 90% das aminas foram degradadas. Esse autor também observou que quando as amostras eram tratadas em laboratório, levavam cerca de 20 dias para degradar; porém, quando foram utilizadas amostras do ambiente natural, observou-se que a degradação de 35% se dava nos primeiros 5 dias e em 10 dias já haviam sido degradadas 75% das aminas.

2.2.2 | Mecanismos Bioquímicos Envolvidos

Dean-Raymond et al. (1977) utilizaram as bactérias *Xanthomonas sp.* (*Bacteria*, *Proteobacteria*, *Gamma* e *Proteobacteria*) e *Pseudomonas sp.* para testar a degradação de componentes de amino quaternário. Os micro-organismos foram monitorados por cromatografia, sugerindo que o carbono terminal da cadeia longa de alquil forma unidades acetil por β -oxidação. Ácidos carboxílicos também foram encontrados em menores quantidades.

Deo e Natajaran (1998) propuseram que, na biodegradação da dodecilamina, ocorra o consumo do ácido acético no metabolismo bacteriano como mostra a Figura 1. Nesse caso, o primeiro passo é sempre a degradação de aminoácido. Quanto ao ácido acético e a amônia, gerados como produtos finais, é possível que sirvam como fonte de nitrogênio e carbono.

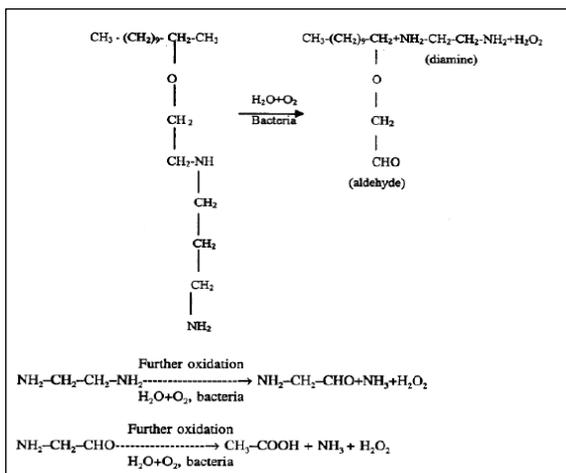
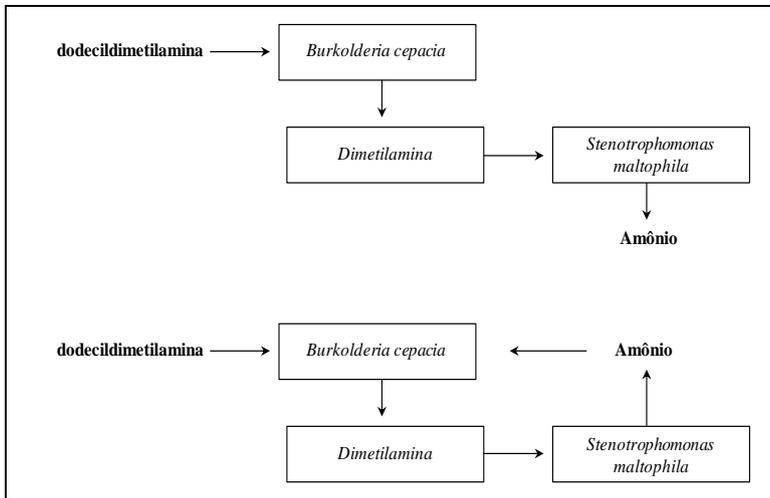


Figura 1. Mecanismo de degradação de diaminas conforme Deo e Natajaran (1998).

Kroon e Van Ginkel, (2001) realizaram estudos de biodegradação com as bactérias *Burkholderia cepacia* (*Bacteria*, *Proteobacteria* e *Betaproteobacteria*) e *Stenotrophomonas maltophilia* (*Bacteria*, *Proteobacteria*, *Betaproteobacteria* e *Proteobacteria*), revelando que, na biodegradação de dodecilmetilamina, houve relação de comensalismo e mutualismo na degradação. A *Burkholderia cepacia* seria capaz de degradar a cadeia alquil da molécula e a *Stenotrophomonas maltophilia* seria a responsável por degradar a dimetilamina, conforme mostra a Figura 2. Há indícios de que a biodegradação dos compostos leve à formação de aldeídos e de que a água oxigenada gerada ainda possa ser degradada por outras enzimas excretadas pelas bactérias no meio.



Fonte: Kroon e Van Ginkel (2001).

Figura 2. Biodegradação de dodecilmetilamina em uma relação de mutualismo entre *Burkholderia cepacia* e *Stenotrophomonas maltophilia*.

A degradação aeróbia da trimetilamina foi estudada por Meiberg e Harder (1978), utilizando o *Hyphomicrobium* (*Bacteria*, *Proteobacteria*, *Alpha Proteobacteria*). Os autores verificaram que a maior conversão da trimetilamina em dimetilamina ocorreu durante a fase de crescimento exponencial dos micro-organismos. Este fato pode estar associado ao maior consumo dos nutrientes para a reprodução das bactérias. Baseados nos estudos realizados, os mesmos autores propuseram um fluxo de metabolismo para este micro-organismo, na degradação de trimetilamina, o qual é mostrado na Figura 3.

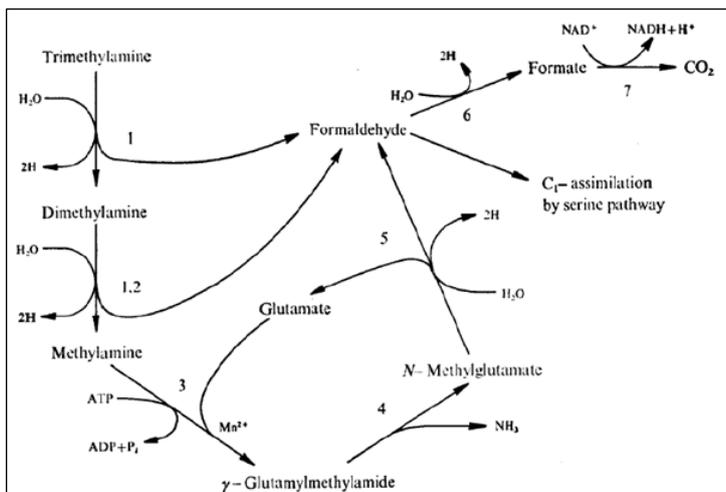


Figura 3. Metabolismo da trimetilamina com *Hyphomicrobium propostum* por Meiberg e Harder (1978). (1) enzima trimetilamina desidrogenase (2) dimetilamina desidrogenase (3) γ -glutamilmetilamida sintetase (4) enzima ainda não caracterizada (5) N-metilglutamato desidrogenase (6) formaldeído desidrogenase (7) formato desidrogenase.

2.2.3 | Métodos de Acompanhamento do Processo

Em alguns estudos, são empregadas técnicas moleculares para avaliar a diversidade biológica dos micro-organismos presentes nos ambientes de bacias de rejeitos. Entre as técnicas moleculares mais adequadas para essa finalidade, está a PCR-DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis). Além disso, a investigação com diferentes meios de cultura auxiliam no desenvolvimento e reprodução de micro-organismos para uso em testes de cinética de degradação. Já os estudos cinéticos permitem mostrar as taxas de degradação de compostos aminados por diferentes organismos ou por consórcios desses.

Para a caracterização e acompanhamento do processo de biodegradação de aminas são utilizadas as técnicas de verde de bromocresol (Figura 4) ou o método de Orange II, que são duas técnicas colorimétricas relacionadas com o desenvolvimento de curvas de calibração (CAVALLIERI, 2011). Apresenta-se como um método eficaz, porém, não permite a avaliação dos compostos intermediários gerados durante a biodegradação. Ribeiro et al. (2013) utilizaram as análises de DQO e tensão superficial como parâmetros de avaliação de aminas. A cromatografia CG-MS (cromatografia gasosa com espectrômetro de massa) também é indicada para avaliar o comportamento do processo e oferece resultados bastante satisfatórios tanto para quantificação, quanto para a determinação de estruturas intermediárias (KATAOKA, 1996). A escolha da técnica no acompanhamento dos experimentos, muitas vezes, está relacionada com os custos das análises e com a disponibilidade dos equipamentos (no caso da cromatografia).

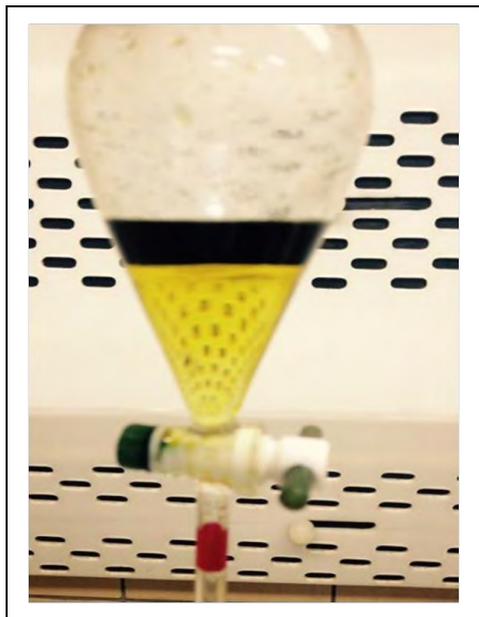


Figura 4. Funil de separação utilizado para a extração de amina da amostra.

3 | RECUPERAÇÃO AMBIENTAL

Como mencionado anteriormente, as aminas encontradas em efluentes e rejeitos podem causar problemas ao meio ambiente e à saúde. O maior problema do uso das aminas nos processos industriais consiste no fato desses reagentes apresentarem elevada toxicidade para o ambiente aquático e terrestre. Acredita-se que as aminas apresentam características carcinogênicas e mutagênicas, o que pode agravar os problemas de saúde pública devido à maior incidência dos casos de câncer (RAMÍREZ et al. 2015; HAUGMO et al. 2009). Do mesmo modo, a possível geração de nitritos e nitratos, resultantes de processos naturais da decomposição de aminas, pode contribuir para o aumento do número de casos de metahemoglobinemia, principalmente em crianças (TEODORO et al. 2004).

A possibilidade de vazamentos e de rompimentos das barragens de minério de ferro tem dado maior incentivo ao desenvolvimento de tecnologias para a remoção e/ou aceleração do processo de biodegradação dessas aminas. O investimento em pesquisa nessa área não se justifica apenas pelos ganhos de produtividade que viriam do melhoramento das técnicas empregadas, mas também pelos desdobramentos significativos e positivos que a biodegradação de aminas exibe sobre a saúde pública e sobre o meio ambiente.

Peres et al. (1999), em estudo conduzido pela Clariant, fabricante de aminas, avaliaram o grau de toxicidade e biodegradabilidade da éter-amina. Entre os principais objetivos do trabalho, estavam a determinação do residual de Flotigam (éter-amina) nas amostras coletadas na mineração, a toxicidade em *Eisenia foetida*, a toxicidade aguda para

Daphnia magna, dose oral letal para ratos e testes de biodegradabilidade. A conclusão do trabalho foi que, para os níveis analisados, o reagente amina não apresentava riscos para as espécies normalmente utilizadas nos ensaios de toxicidade. Porém, Chaves (2001) mostrou, em seu estudo, que quando a amina é absorvida pelo organismo pode causar leucopenia e conseqüente baixa no sistema imunológico. O mesmo autor encontrou baixa absorção oral de aminas em concentração de $50\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nos testes realizados com ratos. Porém, nos estudos conduzidos por via intra-peritoneal, foi constatada a mortalidade em 50% dos experimentos. Nos estudos de Chaves (2001) não foram monitorados os efeitos crônicos de acumulação de aminas no organismo que, a longo prazo, poderia resultar em baixa capacidade de metabolização e de eliminação, podendo causar diversos problemas de saúde mesmo por via oral. Os estudos conduzidos com a larva *Tenebrio molitor* mostraram mortalidade de 50% em 7 dias de exposição em uma concentração de 2% p/v.

As incertezas quanto à presença de aminas e sobre os potenciais danos causados por elas, quando da ocorrência de possíveis vazamentos ou rompimento das barragens de rejeitos, merecem maior atenção e acompanhamento.

3.1 | Barragens de Rejeitos

Atualmente, no Brasil, existem cerca de 300 grandes barragens de rejeitos, de diferentes tipos de minérios, com diferentes volumes armazenados e contendo composições variadas.

Todas são monitoradas pelo DNPM e pelo Sistema Nacional de Informações sobre Segurança de Barragens da Lei nº 12.334, de 20 de setembro de 2010.

Conforme é possível verificar na Figura 5, os estados do Pará, São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso são os estados com o maior número de barragens construídas. Os pontos em vermelho são de barragens classificadas como de alto risco, ou classe A. Essa classificação significa que a barragem possui alta classificação de risco e alto dano potencial associado. Dessa forma, a classificação geral da barragem passa a ser de alto risco. Já uma classificação “E” significa baixa categoria de risco e baixo dano potencial associado.

Conforme a classificação encontrada na página do DNPM, foi possível verificar exemplos de classificação geral das barragens. Uma delas merece destaque, a barragem da Mineração Taboca S.A., de resíduos de cassiterita em Presidente Figueiredo no estado do Amazonas. Essa barragem, próxima a diversas áreas de preservação, encontra-se em alta categoria de risco e com alto risco potencial associado. Portanto, a classificação geral é “A”, classificada de alto risco. Para efeitos comparativos, a barragem que se rompeu na cidade de Mariana (MG), de mineração de ferro, — maior acidente ambiental da história do país —, constava como classificação geral “C”, com baixa categoria de risco, mas alto dano potencial associado.



Fonte: DNPM, 2015.

Figura 5. Barragens de mineração inseridas no Sistema Nacional de Informações sobre Segurança de Barragens.

Conforme a Portaria nº416 de 2012 do DNPM, um dos critérios para a classificação das barragens é a natureza do rejeito. Portanto, a implantação de tecnologias que aproveitem e diminuam a quantidade de resíduos contendo substâncias tóxicas é interessante para a redução da quantidade armazenada de resíduos não inertes ou perigosos.

No caso específico do acidente de Mariana algumas regiões, como o Parque Nacional de Marinho dos Abrolhos, a Reserva Biológica de Comboios, em Regência (ES), a área de proteção ambiental costa das algas e a Reserva de Vida Silvestre de Santa Cruz, entre outra unidades de conservação ambiental em municípios ficaram comprometidas ou ainda podem vir a

sofrer consequências decorrentes do acidente (IBAMA, 2016). Algumas das consequências ambientais poderão aparecer apenas com o passar do tempo, já que não se sabe ao certo os reais efeitos cumulativos desses compostos, como as aminas, no ambiente. Almeida, et al. (2016) avaliaram a dispersão da pluma de poluição pelo Rio Doce, relatando a possibilidade da pluma, a longo prazo, se estender ao Rio de Janeiro.

Estima-se, de acordo com DNPM, que o volume de rejeitos da mineração de ferro no Brasil é cerca de 53 bilhões de m³. Portanto, a recuperação desse volume de água também é de extrema importância. Porém, para o reúso dessa água é necessária a remoção de interferentes que possam comprometer a água de reúso.

3.2 | Legislação

Atualmente, as questões ambientais são de extrema importância em qualquer setor econômico da sociedade. A introdução de processos industriais que visem a redução de contaminantes e a preservação, não são importantes apenas sob o ponto de vista ideológico ou como estratégia de marketing. A exigência por processos e práticas que reduzam a poluição está prevista em uma infinidade de leis que regulam vários aspectos como recursos hídricos, resíduos sólidos e segurança de barragens. Também está previsto na Constituição Federal de 88 o direito a um ambiente ecologicamente equilibrado (Brasil, Constituição da República Federativa do Brasil 1988, Capítulo VI – Do Meio Ambiente.

A seguir, é apresentada uma síntese de mecanismos regulatórios que servem de base para o fortalecimento da utilização das técnicas de tratamento e recuperação de contaminantes industriais.

Os temas ambientais, em nível mundial, passaram a ter maior atenção a partir dos anos 1960, após a publicação do livro de Rachel Carson, *Primavera Silenciosa*, que relata as modificações do ambiente natural após a invasão da indústria química, em especial de pesticidas. Outros importantes eventos mundiais nesse sentido foram a formação do Clube de Roma (1966), a publicação, em 1972, do livro “Os limites do Crescimento” e, em 1987, o Relatório Brundtland “Nosso Futuro Comum”. Desde então, os países passaram a legislar dando maior atenção aos temas ambientais. No Brasil, as leis ambientais passaram a vigorar com mais força a partir dos anos 80 quando a Política Nacional do Meio Ambiente foi publicada – Lei Nº 6.938 de 31 de agosto de 1981 – e, também, com a inclusão dos direitos ambientais na Constituição Federal em 1988. Em seu artigo 2º, a referida lei dispõe dos seguintes termos:

Art. 2º. A Política Nacional do Meio Ambiente tem por objetivo a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento sócioeconômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana.

Entre os princípios regidos por esta lei, cabe destacar para este trabalho:

II - racionalização do uso do solo, do subsolo, da água e do ar;

VI - incentivos ao estudo e à pesquisa de tecnologias orientadas para o uso racional e a proteção dos recursos ambientais;

VIII - recuperação de áreas degradadas;

Política Nacional do Meio Ambiente, Lei Nº 6.938 de 31 de agosto de 1981

A Constituição Federal de 1988 reserva o artigo 225 para a temática ambiental e consagra os seguintes princípios:

“Todos têm direito a um ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e de preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”

§2º - Aquele que explorar recursos minerais fica obrigado a recuperar o meio ambiente degradado, de acordo com solução técnica exigida pelo órgão público competente, na forma da lei.

Constituição da República Federativa do Brasil, Capítulo VI –
Do Meio Ambiente

Em 1989, foi publicado o Decreto 97.632 que dispõe justamente sobre a regulamentação do Artigo 2º, inciso VIII, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981.

Art. 1º Os empreendimentos que se destinam à exploração de recursos minerais deverão, quando da apresentação do Estudo de Impacto Ambiental - EIA e do Relatório do Impacto Ambiental - RIMA, submeter à aprovação do órgão ambiental competente, plano de recuperação de área degradada.

Parágrafo único. Para os empreendimentos já existentes, deverá ser apresentado ao órgão ambiental competente, no prazo máximo de 180 (cento e oitenta) dias, a partir da data de publicação deste Decreto, um plano de recuperação da área degradada.

Art. 2º Para efeito deste Decreto são considerados como degradação os processos resultantes dos danos ao meio ambiente, pelos quais se perdem ou se reduzem algumas de suas propriedades, tais como, a qualidade ou capacidade produtiva dos recursos ambientais.

Art. 3º A recuperação deverá ter por objetivo o retorno do sítio degradado a uma forma de utilização, de acordo com um plano preestabelecido para o uso do solo, visando a obtenção de uma estabilidade do meio ambiente.

Além dessas também se destaca a Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei Nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997 onde um de seus objetivos é:

I - assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos;

Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei Nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997

Em 1998 foi publicada a Lei 9.605 que Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências.

Art. 2º Quem, de qualquer forma, concorre para a prática dos crimes previstos nesta Lei, incide nas penas a estes cominadas, na medida da sua culpabilidade, bem como o

diretor, o administrador, o membro de conselho e de órgão técnico, o auditor, o gerente, o preposto ou mandatário de pessoa jurídica, que, sabendo da conduta criminosa de outrem, deixar de impedir a sua prática, quando podia agir para evitá-la.

Art. 3º As pessoas jurídicas serão responsabilizadas administrativa, civil e penalmente conforme o disposto nesta Lei, nos casos em que a infração seja cometida por decisão de seu representante legal ou contratual, ou de seu órgão colegiado, no interesse ou benefício da sua entidade.

Lei Nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998.

E a Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010.

Art. 7º São objetivos da Política Nacional de Resíduos Sólidos:

I – proteção da saúde pública e da qualidade ambiental;

II – não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos;

III – estímulo à adoção de padrões sustentáveis de produção e consumo de bens e serviços;

IV – adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas como forma de minimizar impactos ambientais;

V – redução do volume e da periculosidade dos resíduos perigosos;

Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010.

Em relação às instalações de barragem de rejeitos da mineração foi publicada em 2010 a Política Nacional de Segurança de Barragens — Lei 12.334 de 20 de setembro de 2010 — que estabelece os critérios para a acumulação de água para quaisquer usos, para a disposição final ou temporária de rejeitos e para a acumulação de resíduos industriais. Também cria o Sistema Nacional de Informações sobre segurança de barragens em que um dos instrumentos é o sistema de classificação de barragens por categoria de risco e por dano potencial associado. Outro marco regulatório — Resolução nº 143 de 10 de julho de 2012, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) — pode estabelecer os critérios gerais, o do dano potencial e o do volume do reservatório e a Portaria nº416 de 2012 do Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM) estabelece a forma de classificação em que as barragens de mineração estão distribuídas por cinco classes: A, B, C, D ou E, sendo “A” para de alto risco. A seguir são apresentados alguns pontos da Lei, Resolução e Portaria.

Art. 3º São objetivos da Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB):

I - garantir a observância de padrões de segurança de barragens de maneira a reduzir a possibilidade de acidente e suas consequências;

II - regulamentar as ações de segurança a serem adotadas nas fases de planejamento, projeto, construção, primeiro enchimento e primeiro vertimento, operação, desativação e de usos futuros de barragens em todo o território nacional;

Política Nacional de Segurança de Barragens, Lei 12.334 de 20 de setembro de 2010

Art. 4º Quanto à categoria de risco, as barragens serão classificadas de acordo com aspectos da própria barragem que possam influenciar na possibilidade de ocorrência de acidente, levando-se em conta os seguintes critérios gerais:

I - características técnicas: a) altura do barramento; b) comprimento do coroamento da barragem; c) tipo de barragem quanto ao material de construção; d) tipo de fundação da barragem; e) idade da barragem; f) tempo de recorrência da vazão de projeto do vertedouro;

II - estado de conservação da barragem: a) confiabilidade das estruturas extravasoras; b) confiabilidade das estruturas de captação; c) eclusa; d) percolação; e) deformações e recalques; f) deterioração dos taludes.

III - plano de Segurança da Barragem: a) existência de documentação de projeto; b) estrutura organizacional e qualificação dos profissionais da equipe técnica de segurança da barragem; c) procedimentos de inspeções de segurança e de monitoramento; d) regra operacional dos dispositivos de descarga da barragem; e e) relatórios de inspeção de segurança com análise e interpretação.

*Art. 5º Os critérios gerais a serem utilizados para classificação quanto ao dano potencial associado na área afetada são: I - existência de população a jusante com potencial de perda de vidas humanas; II - existência de unidades habitacionais ou equipamentos urbanos ou comunitários; III - existência de infraestrutura ou serviços; IV - existência de equipamentos de serviços públicos essenciais; V - existência de áreas protegidas definidas em legislação; **VI - natureza dos rejeitos ou resíduos armazenados**; e VII – volume.*

Resolução nº 143 de 10 de julho de 2012 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH)

A portaria dispõe sobre o Plano de Segurança, Revisão Periódica de Segurança e Inspeções Regulares e Especiais de Segurança das Barragens de Mineração conforme a Lei nº 12.334, de 20 de setembro de 2010, que dispõe sobre a Política Nacional de Segurança de Barragens.

ANEXO I Classificação de Categoria de Risco e Dano Potencial Associado:

CATEGORIA DE RISCO	DANO POTENCIAL ASSOCIADO		
	ALTO	MÉDIO	BAIXO
Alto	A	B	C
Médio	B	C	D
Baixo	C	D	E

Portaria nº 416 de 2012 do Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM).

O processo de biodegradação de aminas está incluído entre as medidas de contribuição para a redução de contaminantes de rejeitos da mineração. Portanto, destaca-se como uma técnica aos princípios de recuperação de áreas degradadas na mineração e atendendo perfeitamente à legislação que versa sobre esses aspectos.

4 | VIABILIDADE ECONÔMICA

Atualmente, o maior custo no processo de concentração de minério de ferro está relacionado, principalmente, aos reagentes utilizados na flotação catiônica reversa. Esses reagentes são, em sua maioria, as éter-aminas. A viabilidade econômica de implantação de um sistema de biodegradação de aminas pode ser vista sob três aspectos: um deles para a rota de recuperação do reagente amina, outro, para o reúso de água no processo, e, ainda, para a adequação do efluente a ser descartado de acordo com a legislação ambiental. Além disso, para que se possa recuperar os rejeitos das barragens, a etapa preliminar de biodegradação de aminas é importante, pois existe uma grande quantidade de aminas residuais nos rejeitos. A seguir, são listados os principais aspectos concernentes às questões econômicas:

- A exploração de minério de ferro no Brasil é cerca de 400 milhões de toneladas/ano e a quantidade de aminas utilizadas no processo de flotação catiônica reversa gira em torno de 5500 a 15000t/ano. As aminas são reagentes caros e podem chegar a representar cerca de 40% dos gastos com reagentes no processo de flotação (NEDER, 2005; BATISTELLI & PERES, 2007; ARAÚJO et al. 2010).
- Para cada tonelada de minério de ferro, cerca de 0,87m³ (CNI, 2013) de efluentes são descartados e armazenados nas bacias de rejeito e a água não é reutilizada. Tornar possível esse aproveitamento de água, significa reutilizar a água no processo, reduzir o volume de material nas barragens e, ainda, prevenir escassez de água no processo, em caso de crise

hídrica. Araújo et al. (2008) mostraram que cerca de 50% das aminas podem ser recuperadas, após o descarte, por flotação e que, esse valor pode chegar a 95% de aproveitamento de aminas quando ocorre a dessorção de aminas contidas nos rejeitos.

- Cerca de 53 bilhões de m³ de água utilizada no processamento de minério de ferro estão contidas em bacias de rejeito representando riscos a diversos sistemas naturais e abastecimento de água.
- O custo de multas ambientais, muitas vezes, é superior aos valores que podem ser revertidos em investimentos de tecnologias para se evitar os impactos ambientais, geração de patentes, e, ainda, com a possibilidade de geração de empregos.

A Figura 6 mostra a proposta de duas rotas para o direcionamento das aminas descartadas após a flotação de minérios de ferro. Inicialmente, na lavra, o minério de ferro é extraído (1), em seguida, segue para o processo de beneficiamento onde é utilizada a flotação catiônica reversa (2); por último, a etapa de beneficiamento que é adicionada a éter-amina (3). A rota de recuperação das aminas, deve, preferencialmente ser realizada antes de passados 3 dias do processo de beneficiamento, pois, caso contrário, uma série de reações de biodegradação irão iniciar e comprometer as características do reagente amina como coletor. Caso não seja possível recuperar a amina antes desse período, o reúso de água, com a eliminação de amina dos rejeitos contidos nas

bacias, passa ser interessante. Nesse caso, a biodegradação das aminas é de extrema importância, bem como a otimização desse processo para que o tempo de degradação das aminas seja reduzido.

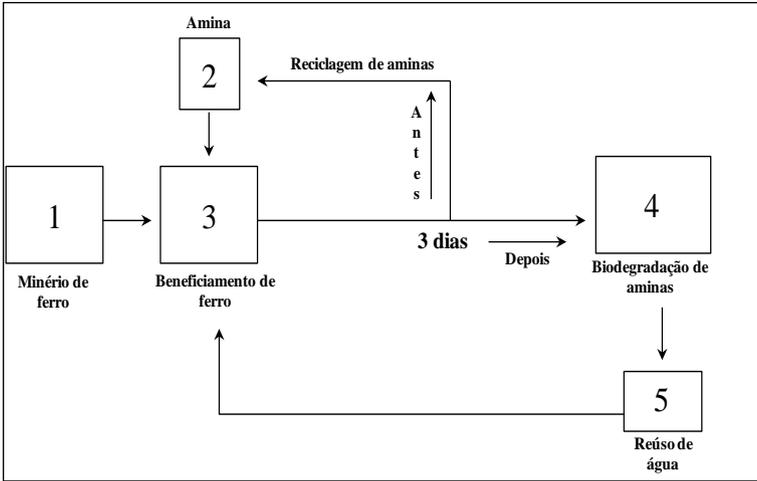


Figura 6. Rotas propostas de biodegradação e de reuso de amina e de água de processo.

5 | COMENTÁRIOS FINAIS

A mineração de ferro é amplamente explorada no Brasil e representa atividade importante da economia do país. A exploração do ferro implica em maior geração de rejeitos e em maior descarte do reagente amina, todos acumulados nas bacias de rejeito. Como apresentado nessa série monográfica, os problemas ambientais relacionados a esses compostos, principalmente os efeitos de longo prazo nos organismos e no meio ambiente, ainda não foram suficientemente elucidados. Portanto, sob o ponto de vista ambiental e econômico torna-se interessante o investimento em tecnologias que possam contribuir para a redução da concentração das aminas residuais presentes nos rejeitos da mineração de ferro.

Assim, a biodegradação de aminas é um processo biotecnológico interessante para a aplicação na indústria. O desenvolvimento dessa técnica parece bastante promissor se observados os parâmetros adequados de condução do processo. Atualmente, não existe sistema implantado em escala industrial, mas alguns dos resultados alcançados em testes de laboratório, por diferentes autores, parecem ser bastante satisfatórios. Ainda, são necessários ajustes no processo, otimizando as variáveis de controle e identificando a melhor comunidade bacteriana a ser utilizada.

Os possíveis prejuízos ambientais, comprometimento da saúde pública e a adequação à legislação associados à gestão inadequada desses rejeitos são grandes motivadores para o desenvolvimento do estudo e desenvolvimento dessa linha de pesquisa. O aspecto econômico também é levado em consideração, visto que o reaproveitamento de aminas poderá ser muito vantajoso economicamente para a indústria da mineração de ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI, M. A. Amine Degradation: Problems, Review of Research Achievements, Recovery Techniques. Research Institute of Petroleum Industry, 2000.
- AKZONOBEL na Indústria da Mineração. Coletores para Flotação Otimizados. www.akzonobel.com/polymer, 2013. Acesso: 20 de abril de 2016.
- AITKEN, C. M.; Jones, D. M.; Larter, S. R. Anaerobic Hydrocarbon Biodegradation in Deep Subsurface Oil Reservoir. *Nature*, v. 431, p. 291-294. 2004.
- ALMEIDA, M. M., Mendes, R.; Amorim, F. N.; Cirano, M.; Dias, J. M. Fundão Dam Collapse: Oceanic Dispersion of River Doce after the greatest Brazilian Environmental Accident. *Marine Pollution Bulletin*, v. 112, p. 359-364, 2016.
- ARAÚJO, A. C.; Viana, P. R. M.; Peres, A. E. C. Reagentes in Iron Ores Flotation. *Minerals Engineering*, v. 18, p. 219-224, 2005.
- ARAÚJO, D. M. Reciclagem de Resíduos da Flotação de Minério de Ferro: Caracterização e Estudos da Biodegradação das Aminas nas Barragens de Rejeito. Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de Doutorado, 130p. 2007.
- ARAÚJO, D. M., Yoshida, M. I., Takahashi, J.A., Carvalho, C. F., Stapelfeldt, F. Reciclagem de Aminas na Flotação de Minério de Ferro. *Revista da Escola de Minas*, 61 (4), p. 455-460, 2008.
- ARAÚJO, D. M., Yoshida, M. I., Takahashi, J. A., Carvalho, C. F., Stapelfeldt, F. Biodegradation Studies on Fatty Amines Used for Reverse Flotation of Iron Ore. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 64, p. 151-155, 2010.
- BARSING, P., Tiwari A., Joshi, T., Garg, S., Application of Novel Bacterial Consortium for Mineralization of Sulphonated Aromatic Amines. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 765-771, 2011.

- BATISTELLI, G. M. B., Peres, A. E. C. Residual Amine in Iron Ore Flotation. *Minerals Engineering*, v. 21, 873-876, 2008.
- BÖRNICK, H., Eppinger P., Grischek, T., Worch, E. Simulation of Biological Degradation of Aromatic Amines in River Bed Sediments. *Water Research*, v. 35, n. 3, p. 619-624, 2001.
- BRASIL, Política Nacional do Meio Ambiente, Lei Nº 6.938 de 31 de agosto de 1981.
- BRASIL, Constituição da República Federativa do Brasil 1988, Capítulo VI – Do Meio Ambiente.
- BRASIL, Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei Nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997.
- BRASIL, Lei Nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998.
- BRASIL, Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010.
- BRASIL, Política Nacional de Segurança de Barragens, Lei 12.334 de 20 de setembro de 2010.
- BRASIL, Resolução nº 143 de 10 de julho de 2012 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH).
- BRASIL, Portaria nº416 de 2012 do Departamento Nacional de Processamento Mineral (DNPM).
- BROWN, D., The Aerobic Biodegradability of Primary Aromatic Amines. *Chemosphere*, v.12, n. 3, p 405-414, 1983.
- CALDINI, V. L. M.; Ísola, L. Atlas Geográfico Saraiva. 4 ed. São Paulo. Saraiva, 2013.

- CALGAROTO, S. Azevedo, A., Rubio, J. Separation of Amine-Insoluble Species by Flotation with nano and microbubbles. *Minerals Engineering*, v. 89, p. 24-29, 2016.
- CALGAROTO, S. Propriedades Interfaciais de Nanobolhas e Estudos na Flotação de Quartzo e Precipitados Coloidais de Aminas. Dissertação de mestrado. Programa de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 102p., 2014.
- CAMPO, P., Platten III, W., Suidan, M. T., Chai, Y., Davis, J. W. Aerobic Biodegradation of Amines in Industrial Saline Wastewaters. *Chemosphere*, v. 85. p.1199-1203, 2011.
- CAVALLIERI, H. C. F. Estudo da Biodegradação de Éter-Aminas Utilizadas na Flotação do Minério de Ferro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, 179p., 2011.
- CHAVES, L. C. Estudo de Resíduos Sólidos Gerados na Flotação de Minérios de Ferro: Quantificação e Decomposição de Aminas no Meio Ambiente. Universidade Federal de Ouro Preto. Mestrado em Geodinâmica Superficial/ Geoquímica Ambiental. Dissertação de Mestrado, 89p., 2001.
- CLARIANT, Clariant Mining Solutions. Iron Ore. www.mining.clariant.com, 2013. Acesso em 20 de abril de 2016.
- CLARIANT, FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos em acordo com a NBR-14725 - FLOTIGAM EDA 3C, 2009.
- CLARIANT, Clariant Mining Solutions. Non-Sulfide Ore. www.mining.clariant.com, 2013. Acesso em 20 de abril de 2016.
- CNI - Confederação Nacional da Indústria. Uso de Água no Setor Industrial Brasileiro: Matriz de Coeficientes Técnicos. 31p. Brasília, 2013.

- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N°. 357, 17 de março de 2005. 23 p.
- DA LUZ, A. B. Aspectos Ambientais da Mineração com Destaque para Minério de Ferro. Apresentação Workshop no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2015.
- DEAN-RAYMOND, D.; Alexander, M. Bacterial Metabolism of Quaternary Ammonium Compounds. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 33, p. 1037-1041, 1977.
- DEO, N.; Natarajan, K. A. Interaction of *Bacillus polymyxa* with some oxide minerals with reference to mineral beneficiation and environmental control. *Minerals Engineering*, v. 10, p. 1339-1354, 1997.
- DEO, N.; Natarajan, K. A. Biological Removal of Some Flotation Collector Reagents from Aqueous Solutions and Mineral Surfaces. *Minerals Engineering*, v.11, n. 8, p.717-738, 1998.
- DNPM, Departamento Nacional de Mineração. Anuário Mineral Brasileiro, p. 1-871, 2010.
- DNPM, Departamento Nacional de Mineração. Cadastro Nacional de Barragens de Mineração, 2015.
- FERREIRA, F. N., Afonso, J. C., Pontes, F. V. M., Carneiro, M. C., Neto, A. A., Tristão, M. L. B., Monteiro, M. I. C. Determination of Low-Molecular-Weight Amines And Ammonium in Saline Waters by Ion Chromatography After Their Extraction By Steam Distillation. *Journal of Separation Science*, v. 39, p. 1454-1460, 2016.
- FRANCISCON, E. Descoloração e Degradação de Azocorantes por Bactérias. Tese da Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Eng. de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos. São Paulo, 2010.

- FONTES, W. C. Mendes, J. C.; Da Silva, S. N.; Peixoto, R. A. F. Mortars for laying coating produced with iron ore tailings from tailing dams. *Construction and Building Materials*, v. 112, p. 988-995, 2016.
- GARCÍA, M. T., Campos, E., Ribosa, I. Biodegradability and Ecotoxicity of Mine Oxide Based Surfactants. *Chemosphere*, v. 69. Number (1574-1578), 2007.
- GONÇALVES, A. A. D. S.; Silva, F. M. F.; Carvalho, C. F. Reúso e Biodegradabilidade de Efluentes Gerados na Flotação Catiônica Reversa do Minério de Ferro. 49º Congresso Brasileiro de Química “a Química e a Sustentabilidade”. Porto Alegre, 2009.
- GULDE, R.; Meier, U.; Schymanski, E. L.; Kohler, H. E.; Helbling, D. E.; Derrer, S., Rentsch, D.; Fenner, K. Systematic Exploration of Biotransformation Reactions of Amine-Containing Micropollutants in Activated Sludge. *Environmental & Science. Technology*, v.50, p. 2908–2920, 2016.
- HAUGMO, I. E., Brakstad, O. G., Hoff, K. A., Sorheim, K. R., Silva, E. F., Svendsen, H. F. Environmental Impact of Amines. *Energy Procedia*, v. 1, p. 1297-1304, 2009.
- IBAMA. Instituto Brasileiro de Meio Ambiente. Ibama e ICMBio apuram se lama da Samarco atingiu Arquipélago de Abrolhos. <http://www.ibama.gov.br/publicadas/ibama-e-icmbio-apuram-se-lama-da-samarco-atingiu-arquipelago-de-abrolhos>. Acesso em maio de 2016.
- IBRAM, Instituto Brasileiro de Mineração. Informações sobre a Economia Mineral Brasileira 2015. Brasília, 2015.
- IGAM, Instituto Mineiro de Gestão das Águas. Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais do Rio Doce no estado de Minas Gerais. Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce após o Rompimento da Barragem da Samarco no Distrito de Bento Rodrigues Mariana/MG. Governo do Estado de Minas Gerais., 75p. 2016.

- KATAOKA, H. Review: Derivatization Reactions for the Determination of Amines by Gas Chromatography and their Applications in Environmental Analysis. *Journal of Chromatography A*, v. 733, p. 19-34, 1996.
- KENNARD, M. L., Meisen, A. Mechanism and Kinetics of Diethanolamine Degradation, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 24, p. 129-140, 1985.
- KROON, A. G. M.; Van Ginkel, C. G. Complete Mineralization of Dodecyldimethylamine Using a Two-Membered Bacterial Culture. *Environmental Microbiology*, v. 3, n. 2, p. 131-136, 2001.
- LIMA, N. P., Valadão, G. E. S., Peres, A. E. C. Effect of Amine and Starch Dosages on the Reverse Cationic Flotation of Iron Ore. *Minerals Engineering*, v. 45. p. 180-184, 2013.
- LÓVON-CANCHUMANI, G. A.; Souza Lima, F. M. R.; Oliveira, P. P.; Avaliação do Ciclo de Vida na Mineração: Estudos da Produção de Minério de Ferro. *Série de Estudos e Documentos*, 89. CETEM/MCTI. Rio de Janeiro, 2015. 80p.
- MONTE, M. B. M., Sampaio, J. A., Schnellrath, J., Ladeira, W., Galinari, C. Ferro-Samarco. in.: Sampaio, J. A., Luz, A. B., Lins, F. F. *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2001, 398p.
- NEDER, E. E.; Leal Filho, L. S. O Uso de Aminas Graxas e seus Derivados na Flotação de Minérios Brasileiros. XXI ENTMMME, Natal/RN, 2005.
- PERES, A., Agarwal, N., Bartalini, N., Beda, D. Environmental impact of an etheramine utilized as flotation collector. In: *Proceedings. 7th International Mine Water Association Congress*, p. 456-463, 2000.
- QUE Jr., Lawrence; Tolman, W. B. Biologically inspired oxidation catalysis. *Nature*, vol. 455, p. 333-340, 2008.

- RAMÍREZ, C. J., Mayer, J. G., Ordaz, N. R., Monroy, O. R., Tepole, F. S., Valardo, H. P. Steady-state inhibition model for the biodegradation of sulfonated amines in a Packed bed Reactor. *New Biotechnology*, v. 32, n. 3. 2015.
- REIS, O. B. Estudo Preliminar sobre Reciclagem das Aminas Utilizadas em Flotação de Minério de Ferro. 2004, p.75 Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Minas Gerais.
- RIBEIRO, M. V.; Rocha, S. D. F.; Viana, P. R. M. Uso da Tensão Interfacial como Indicador de Carga Orgânica em Efluentes do Processamento de Minérios de Ferro. XXV ENTMME. Goiânia, 2013.
- ROHR, A. C.; McDonald, J. D.; Kracko, D.; Dayle-Eisele, M.; Shaw, S. L.; Knipping, E. M.; Potential toxicological effects of amines used for carbon capture and storage and their degradation products. *Energy Procedia*. v. 37. p. 759-768, 2013.
- SEGURA, F. B.; Nunes, E. A.; Paniz, F. P.; Paullelli, A. C. C.; Rodrigues, G. B.; Braga, G. U. L.; Pedreira Filho, W. R.; Barbosa Jr., F.; Cerchiaro, G.; Silva, F. F.; Batista, B. L. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environmental Pollution*, v 218, p. 813-825, 2016.
- SILVA, F. M. F.; Gonçalves, A. A. S.; Deniz, L. N.; Carvalho, C. F. Quantificação e reciclagem de éter-aminas em rejeitos da flotação de minério de ferro. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Ouro Preto, 2009.
- SILVA, F. M. F. Quantificação de Éter-Aminas em Rejeitos da Flotação de Minério de Ferro em Função da Granulometria. Dissertação de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro. 91p., 2009.
- TEODORO, A. L.; Leão, V. A. Recuperação de aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais. *Revista da Escola de Minas*, 57(3): p. 197-201, 2004.

VAN GINKEL, C. G. Complete Degradation of Xenobiotic Surfactants by Consortia of Aerobic Microorganisms. *Biodegradation*, v. 7, p. 151-164, 1996.

YOSHIMURA, K; Machida, S; Masuda, F. Biodegradation of Long Chain Alkyamines. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 99, p. 238-241, 1980.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2016, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 300 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-97 – Lama Vermelha: Caracterização e Aplicações.

Paulo Fernando Almeida Braga, Flávio de Almeida Lemos, Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos, Christine R. Nascimento e Luiz Carlos Bertolino, 2017.

STA-96 – O Descarte dos Extintores Veiculares à Luz da Política Nacional de Resíduos Sólidos.

Eraldo José Brandão, Luis Gonzaga Santos Sobral, e Marcelo dos Santos Garcia Santana, 2017.

STA-95 – Remediação e Biorremediação de Solos Multicontaminados com Hidrocarbonetos e Metais com Ênfase na Aplicação de Sulfatantes e Biosulfatantes.

Daniele Leonel da Rocha, Cláudia Duarte da Cunha, Andréa Camardella de Lima Rizzo e Eliana Flávia Camporese Sérvullo, 2016.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3865-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218
Telefax: (21) 2260-2837
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 39 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.