

# ASPECTOS AMBIENTAIS DO USO DE REAGENTES DE FLOTAÇÃO NO PROCESSAMENTO DE MINÉRIO DE FERRO<sup>1</sup>

Marcos Vinicius Ribeiro<sup>2</sup>  
Elton Gonçalves Medeiros<sup>3</sup>  
Sônia Denise Ferreira Rocha<sup>4</sup>  
Paulo Roberto de Magalhães Viana<sup>4</sup>  
Rísia Magriots Papini<sup>4</sup>

## Resumo

O presente artigo pretende avaliar os impactos ambientais dos reagentes da flotação de minério de ferro (eteraminas, cal e amido) nas águas do processamento mineral, com base em dados da literatura e resultados de análises de demanda química de oxigênio (DQO) de soluções de eteraminas de diferentes concentrações preparadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Minas-UFMG. O objetivo central é mostrar o quadro atual deste problema ambiental em caso de lançamento inadequado destes reagentes presentes nas barragens de rejeitos através de dados da literatura sobre o tema, avaliação da carga orgânica através da DQO e legislação atual sobre lançamento de efluentes líquidos em nível estadual e federal. Os dados da análise de DQO indicam a necessidade de desenvolvimento de um método rápido e fácil para quantificação de aminas, pois elas apresentam uma carga orgânica relativamente alta (~200mg/L), são degradadas em um tempo de 28 dias, e inexistem parâmetros de monitoramento previstos na legislação. Uma análise mais precisa dos impactos ambientais necessita de estudos de toxicidade crônica e desenvolvimento de uma metodologia mais precisa para quantificação de eteraminas através de colorimetria (UV-VIS) ou cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS). O processo de degradação destes reagentes deve ser conhecido para possibilitar um reciclo de água no processo com a garantia da melhor eficiência do processo de flotação com a reciclagem destes reagentes e conseqüentemente com redução dos custos da produção.

**Palavras-chaves:** Reagentes; Flotação; Minério de ferro.

## ENVIRONMENTAL ASPECTS OF USING FLOTATION REAGENTS DURING THE IRON ORE PROCESSING

### Abstract

This article aims to assess the environmental impacts of the usual iron ore flotation reagents (etheramine, lime and starch) present in the mineral processing waters based on literature data and also based on results of chemical oxygen demand (COD) of etheramine solutions of different concentrations prepared in the laboratories of the Engineering Mining Department-UFMG. The central objective is to show the current environmental scenario of using an improper discharge of these reagents in rivers based on literature, evaluation of the organic load through the COD determinations and current state and federal legislation on the liquid effluent discharge. The COD values indicate the need for developing a quick and easy analytical method for amines quantification due the fact that they have a relatively high organic load (~200mg/L) and are degraded in a time of 28 days and also considering the lack of monitoring parameters in the current environmental legislation. A more detailed analysis of environmental impacts demands chronic toxicity studies and the development of a methodology for more accurate quantification of etheramine by colorimetry (UV-VIS) or gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). The degradation process of these reagents should be better understood to enable the water recycling in the process maintaining the efficiency of the flotation process and lowering the production costs.

**Key words:** Reagents; Process water; Iron ore.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 10º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 22 a 26 de novembro de 2009, Ouro Preto, MG.*

<sup>2</sup> *Químico, Especialista em Engenharia Sanitária e Tecnologia Ambiental e Mestrando do Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas/CPGEM-UFMG, mvribeiro@ufmg.br*

<sup>3</sup> *Graduando em Engenharia de Minas*

<sup>4</sup> *Professores do Departamento de Engenharia de Minas/UFMG*

# 1 INTRODUÇÃO

Há mais de três séculos, desde o Ciclo do Ouro, o subsolo de Minas Gerais contribuiu para o desenvolvimento da região e enriquecimento do país. Hoje, o estado ocupa o primeiro lugar nacional na produção de minério de ferro,<sup>(1)</sup> matéria-prima essencial para a produção do aço. No entanto deve ser considerado que se a mineração trouxe riquezas inquestionáveis, entretanto não há dúvidas de que também se trata de uma atividade de expressivo impacto ambiental.

De acordo com a Organização dos Estados Americanos, OEA entre as indústrias que mais contaminam o meio ambiente estão as do setor minero-metalúrgico. Já que estas lançam diariamente ao meio ambiente, grandes volumes de efluentes atmosféricos, líquidos e resíduos sólidos, contendo diversas substâncias e elementos químicos de toxicidade variada. Portanto, a responsabilidade sócio-ambiental no setor e o desenvolvimento das atividades dentro dos mais rigorosos padrões internacionais de qualidade, visando à preservação da saúde humana e de seu *habitat*, tem tomado a atenção das empresas produtoras e órgãos ambientais.

A água é essencial para a atividade mineral. A discussão sobre o seu uso, abastecimento, consumo, qualidade e preservação, dentre outros, não é uma questão específica da mineração. Trata-se de uma questão global que atinge diferentes setores produtivos como, por exemplo, o setor agrícola e, portanto, toda a sociedade. O equívoco de se considerar a água um bem mineral renovável e abundante adquire um novo foco e já há algum tempo o termo escassez faz parte de nosso cotidiano. A Organização das Nações Unidas, ONU estima que em 2025, apenas 25% da humanidade terá água para suas necessidades essenciais. Esse alerta da ONU mostra que os recursos hídricos são uma das áreas prioritárias.<sup>(2)</sup>

O empreendimento mineral destaca-se dentre os setores usuários da água, pela sua significativa interação com os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Tal fato necessita de um olhar cuidadoso, considerando-se as características intrínsecas à atividade mineral, como a rigidez locacional e a impossibilidade de substituição da grande maioria dos bens minerais para a manutenção da qualidade de vida da população, *vis-à-vis* à consideração de que a água é elemento indispensável à vida. Desse modo o seu uso pela mineração deve ter como base os princípios da gestão eficaz, com observância dos fundamentos do uso múltiplo e sustentável, tal como expressa a Política Nacional de Recursos Hídricos através da lei nº 9433, de 8 de janeiro de 1997.<sup>(2)</sup>

Assim, as atividades minero-metalúrgicas devem estar integradas à sociedade dentro de um conceito de desenvolvimento sustentável. A política ambiental dos diversos setores produtivos deveria ser constantemente revisada, atualizada e comprometida com uma legislação moderna, dinâmica e efetiva.<sup>(3,4)</sup>

Os processos existentes para minimização e controle dos impactos ambientais são diversos e com eficiências muito variadas. O desenvolvimento científico e tecnológico nesta área apresenta um quadro caracterizado por um volume crescente de atividades, com ênfase na formação de recursos humanos, otimização dos processos existentes e a busca de novas tecnologias.<sup>(5)</sup> Desta maneira, os desafios trazidos pelos problemas relativos à poluição são cada vez maiores para a indústria mineral que, no entanto, tem demonstrado agilidade na implantação de novas tecnologias para mitigação dos impactos ambientais.

O processamento de minérios de ferro envolve diversas etapas, incluindo desde a preparação do minério (adequação de tamanho visando-se o alcance da

liberação desejada), passando pela utilização de métodos de concentração físicos (concentração gravimétrica e magnética), físico-químicos (flotação e floculação seletiva) e etapas de separação sólido-líquido (espessamento e filtragem).

Os reagentes de flotação utilizados no processamento de minério de ferro possuem solubilidade em água em diferentes níveis. Os sólidos e reagentes de flotação tanto impactam como são impactados pela qualidade da água. Esta pode ter alta concentração iônica por causa da dissolução parcial ou total de minerais que constituem a polpa. Alguns exemplos são os minerais carbonatados, fosfatados, sulfetados e cloretos, dentre outros que promovem alterações significativas na concentração iônica da água em decorrência das suas dissoluções.

Os efluentes da lavra e das unidades de beneficiamento de minérios não podem ser descartados diretamente em rios ou lagos. A maioria destes efluentes contém partículas dispersas de pequeno tamanho e com pequena capacidade de sedimentação o que confere turbidez ao efluente, metais pesados, sulfatos, cloretos, alcalinidade e no caso das aminas, odor, constituindo uma das maiores dificuldades de seu tratamento. Além disso, tais efluentes podem conter sais e compostos orgânicos sintéticos, geralmente reagentes de flotação, potenciais causadores de danos à flora e à fauna. Por esse motivo, esses fluxos devem ser tratados antes de descarte final, com o objetivo de atingir a qualidade exigida pela legislação ambiental.<sup>(2)</sup>

Os principais impactos na lavra de minérios em geral podem ser: ruídos, poeira, e em alguns casos, contaminação por explosivos derivados da glicerina e drenagem ácida, onde estão presentes metais pesados. Entre os mais comuns destacam-se: cobre, níquel, chumbo, zinco, mercúrio, além do ferro e ânions, tais como, sulfatos, fosfatos, arseniatos, teluratos, fluoretos, molibdatos e cianetos. Eventualmente ocorre também o derrame de óleos, graxas, solventes orgânicos, emissão de gases, descarte de plásticos, lodos (precipitados), rejeitos produtores de ácidos, alterações da biodiversidade, deposição-estocagem de rejeitos (bacias, cavas), radioatividade, combustão espontânea (pirita do carvão, por exemplo).<sup>(6)</sup>

No beneficiamento os impactos mais comuns são provocados por efluentes líquidos contendo metais pesados e ânions tóxicos, sólidos coloidais suspensos, resíduos orgânicos (espumantes, surfactantes, óleos, dentre outros). Também, a produção de poeira e ruídos na etapa de cominuição e emanações gasosas (orgânicas) podem ocorrer na fase de preparação da matéria-prima.<sup>(6)</sup>

Os efluentes líquidos contêm, na maioria dos casos, sólidos em suspensão e uma variada gama de reagentes utilizados fundamentalmente nos processos de tratamento de minérios e posteriormente no processamento metalúrgico dos concentrados.

Os minérios de ferro usualmente apresentam a hematita e/ou magnetita como mineral minério e o quartzo, como mineral de ganga, separados usualmente por flotação, método de concentração mais empregado para minérios na faixa de tamanho menor que 200 µm. O quartzo é flotado com eteraminas (R-(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>) parcialmente neutralizadas com ácido acético. O grau de neutralização é um importante parâmetro do processo e visa aumentar a solubilidade do coletor, o que influencia o desempenho da flotação. Muitas eteraminas são comumente utilizadas com grau de neutralização na faixa entre 25% e 30%. O desempenho da flotação de certos tipos de minérios de ferro é aumentado com o uso de éterdiaminas em combinação com étermonoaminas. No passado em algumas aplicações as aminas foram parcialmente substituídas por alguns tipos de óleo diesel, outro contaminante importante das águas da mineração.<sup>(7)</sup>

Além de atuar como coletoras do quartzo na flotação, as aminas também apresentam um importante papel na estabilização da espuma na flotação de minério de ferro. Além das aminas, a flotação reversa da hematita requer a utilização de amido, para deprimir a hematita, aumentando-se a recuperação do processo.

O amido é um depressor dos óxidos de ferro na flotação de minério de ferro e pode ser extraído de muitas espécies de vegetais tais como o milho, mandioca, tomate, batata e arroz. No Brasil o amido de milho é o mais amplamente empregado devido à sua vantagem de estar disponível em grandes quantidades.<sup>(7)</sup> Na Rússia o amido de tomate é também usado na flotação.

Todos os tipos de amido de milho não modificados de grande peso molecular devem ser solubilizados através da gelatinização, que pode ser feita pela adição de água quente ou de solução de NaOH. A composição do amido de milho pode variar incluindo proporções diferentes de amilopectina e amilose, além de poder conter impurezas tais como óleos e proteínas.

Na literatura existem poucos trabalhos publicados sobre a quantificação de eteraminas nos efluentes da mineração de ferro. Nas décadas de 1940 e 1950 foram desenvolvidos vários métodos de quantificação de sais de amônio quaternários baseados em colorimetria, envolvendo o uso de corantes orgânicos de vários tipos como: azul de bromofenol, azul de bromotimol, verde de bromocresol dentre outros.<sup>(8,9)</sup>

Alguns trabalhos sobre quantificação de eteraminas foram desenvolvidos com o uso de metodologias colorimétricas<sup>(10-13)</sup> e por cromatografia gasosa.<sup>(13,14)</sup>

Chaves<sup>(10)</sup> quantificou e monitorou a degradabilidade da amina no resíduo da barragem da Samarco encontrando concentrações variando de 31,5 mg/L a 22,2 mg/L para o resíduo da barragem de rejeitos e 12,2 mg/L para a água da barragem. O monitoramento da amina indicou que em 12 dias houve redução para menos da metade da quantidade inicial, indicando que estas são degradadas no meio ambiente.

Reis<sup>(11)</sup> investigou a biodegradação das aminas do efluente final da flotação da usina da Samarco em frascos transparentes e expostos ao oxigênio atmosférico durante 28 dias. Os resultados revelaram que a decomposição é lenta, o que pode facilitar a reciclagem das aminas. Os valores indicam que um residual de 78% das aminas adicionadas saem no rejeito e 22% no concentrado.

Araújo<sup>(13)</sup> estudou a biodegradabilidade do efluente da mineração, aplicando as técnicas colorimétricas (verde de bromocresol/ninidrina) e CG-MS (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa) e concluiu que o melhor método para quantificação de aminas em efluentes da flotação é a colorimetria com verde de bromocresol com limite de detecção abaixo de 1mg/L.

Ribeiro<sup>(15)</sup> estudou a degradação natural das eteraminas em uma amostra de efluente da mineração através da medida de DQO e os resultados indicam uma degradação completa após 30 dias de exposição às condições ambientais (umidade, temperatura e oxigenação), confirmando a rápida degradabilidade do efluente, conforme apresentado pela literatura.

A presença de metais associada à presença de aminas pode alterar a toxicidade do efluente. Pires et al.<sup>(16)</sup> realizaram um estudo para verificação do potencial poluidor do resíduo sólido da barragem de rejeito da usina de Germano da Samarco/MG e constataram que o mesmo apresenta grande capacidade de retenção de metais pesados. Na análise química foram quantificados os metais Cd, Pb, Cr, Mn e Fe. Entretanto, este resíduo foi classificado como inerte e não perigoso (classe IIB conforme ABNT NBR 10004: 2004).

A busca por referências bibliográficas sobre a toxicidade das eteraminas trouxe poucas informações e revelou também a inexistência de legislação específica tanto no Brasil, quanto no exterior. No estado de Minas Gerais, a Deliberação Normativa Conjunta do COPAM/CERH 01/08<sup>(17)</sup> e a nível federal, a Resolução do CONAMA 357/05,<sup>(18)</sup> apresentam apenas um parâmetro para monitoramento de compostos nitrogenados: *Nitrogênio amoniacal total: 20 mg/L*.

Em virtude da utilização de reagentes imprescindíveis ao processo de flotação, o efluente final da mineração de ferro é contaminado com aminas diversas, óleos e amido, o que altera as suas características físico-químicas, como o pH alcalino do efluente. Esses fatores comprometem a qualidade da água visando sua recirculação no processo.

O objetivo deste trabalho é abordar e discutir com base na literatura (revisão bibliográfica e análise da legislação de qualidade das águas em nível estadual, federal e mundial) e determinações da demanda química de oxigênio (DQO) de soluções de eteraminas preparadas em laboratório, os possíveis impactos ambientais do lançamento de efluentes da barragem de rejeitos do processamento de minérios de ferro nos cursos de água.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Erlenmeyers de 125 mL, 150 mL e 250 mL; pipetas graduadas de 10 mL e 20 mL; pêra; bureta de 50 mL, bloco digestor; balões volumétricos de 50 mL, 10 mL, 200 mL, 500 mL e 1.000 mL; tubos de vidro de 10mL com tampa rosqueada; balança analítica; vidro de relógio; suporte para bureta e pisseta.

Reagentes:  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HgSO_4$ ,  $Ag_2SO_4$ , ferroína e  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

### 2.1 Soluções

- **Solução digestora de  $K_2Cr_2O_7$** : Adiciona-se 500ml de água destilada em 4,913g  $K_2Cr_2O_7$  previamente seco a 110°C por 2 horas, 167mL de  $H_2SO_4$  concentrado e 33,3g de  $HgSO_4$ . Dissolve-se e em seguida dilui-se com 1.000 mL de água destilada.
- **Reagente ácido**: Adiciona-se 5,5g  $Ag_2SO_4$  por kg de ( $H_2SO_4$ ) ácido sulfúrico e aguarda-se de 1 a 2 dias para que ocorra a dissolução completa do  $Ag_2SO_4$ .
- **Ferroína**: dissolve-se 1,485g de 1,10-fenantrolina monohidrato e 695mg  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  em 100mL de água destilada.
- **FAS (Sulfato ferroso amoniacal) ~0,10 mol/L**: dissolve-se 39,2g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  em água destilada. Adiciona-se 20mL de  $H_2SO_4$  concentrado e posteriormente completa-se o volume para 1.000mL com água destilada.

**Padronização da Solução de Sulfato ferroso amoniacal (FAS)**:. Em um erlenmeyer de 250mL, adiciona-se 5mL de solução padrão de  $K_2Cr_2O_7$  0,0167mol/L; 7,5mL de solução ácida e duas gotas de indicador ferroína. O ponto de viragem é da coloração verde azulado para o marrom avermelhado.

**Preparo da Solução Padrão  $K_2Cr_2O_7$  de 0,0167mol/L**: seca-se o  $K_2Cr_2O_7$ , em estufa, por 2 horas a 110°C. Pesa-se em uma balança analítica, com auxílio de um vidro de relógio, 4,9g de  $K_2Cr_2O_7$  previamente seco. Dissolve-se o  $K_2Cr_2O_7$  com água destilada e transfere-se para um balão volumétrico de 1000mL, completando o volume com água.

## 2.2 Avaliação da Carga Orgânica

Preparo de soluções da eteramina FLOTIGAM EDA nas seguintes concentrações 0,033 g/L; 0,047 g/L e 0,067 g/L e efetuada a determinação da DQO no mesmo dia do preparo.

### Procedimento para análise de DQO (método titulométrico):<sup>(19)</sup>

Pré-aquecer o bloco digestor para a temperatura do teste (150°C) durante 1 hora. Lava-se e seca-se os tubos de vidro de 10 mL com tampa esmerilhada. Aos tubos limpos adiciona-se 1,5 mL de solução digestora de  $K_2Cr_2O_7$ , 3,5 mL de solução ácida e 2,5 mL da amostra. Além das amostras prepara-se três tubos utilizando-se 2,5 mL de água destilada, no lugar da amostra, constituindo-se dos brancos analíticos. Os testes devem ser feitos em triplicata. Neste momento da análise forma-se uma camada de ácido abaixo da solução de  $K_2Cr_2O_7$ . Os tubos devem ser bem fechados para evitar vazamento da solução.

Após a agitação manual, os tubos são colocados no bloco digestor, previamente programado para 2 horas de digestão. Após o tempo de digestão, retiram-se os tubos do bloco digestor e deixa-se resfriar até temperatura ambiente. Em seguida, transfere-se o conteúdo do tubo para um erlenmeyer de 125 mL, adicionam-se duas gotas de indicador ferroína e titula-se com a solução FAS até o aparecimento da cor marrom avermelhado persistente.

## 2.3 Análise da Legislação Atual (DN COPAM/CERH 01/08 e CONAMA 357/05)

Comparação das legislações de lançamento de efluentes e busca de parâmetros que avaliem o impacto dos reagentes de flotação no meio ambiente.

## 3 RESULTADOS

Tabela 1: Avaliação da Carga Orgânica das Soluções de Eteraminas através da DQO

Concentração (g/L)	DQO <sup>1</sup>	DQO <sup>2</sup>	DQO <sup>3</sup>
<b>0,033</b>	78,9	86,6	65,6
<b>0,047</b>	126,3	120,0	118,1
<b>0,067</b>	189,4	197,6	170,56

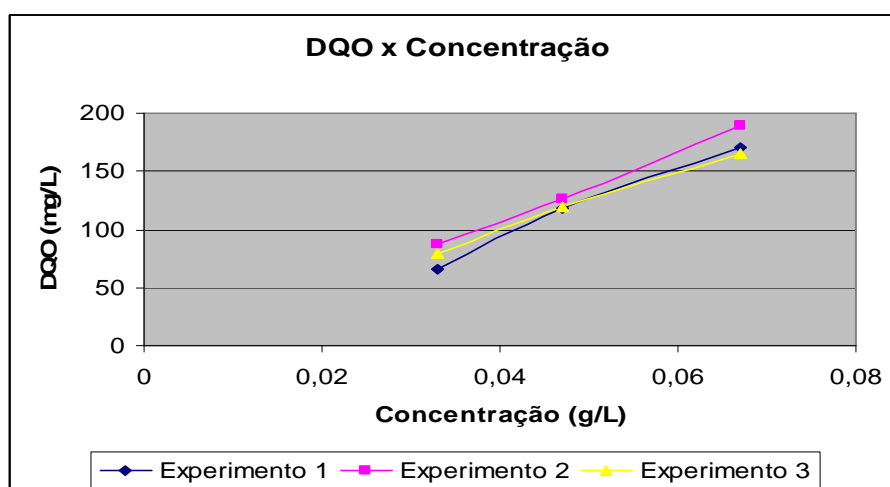


Figura 1- Gráfico da DQO x concentrações (0,033; 0,047 e 0,067g/L) das soluções de eteraminas FLOTIGAM EDA preparadas em laboratório.

**Tabela 2:** Análise da legislação atual de lançamento de efluentes

<b>Lei</b>	<b>Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 01/08</b>	<b>Resolução CONAMA nº 357/05</b>	<b>Observações</b>
<b>Estrutura</b>	44 artigos 6 capítulos 1 anexo	50 artigos 6 capítulos -	
<b>Organização</b>	Considerações: artigo 1; Capítulo I: Das definições (artigo 2); Capítulo II: Da classificação dos corpos de água (artigos 3 e 4); Capítulo III: Das condições e padrões de qualidade das águas e das condições de qualidade dos ambientes aquáticos (artigos 5 ao 16); Capítulo IV: Diretrizes ambientais para o enquadramento (artigos 17 a 18); <b>Capítulo V: Das condições e padrões de lançamentos de efluentes (artigos 19 a 32);</b> Capítulo VI: Disposições finais e transitórias (artigos 33 ao 44). <b>Anexo Único</b> <b>Declaração de Carga Poluidora: (Ano Base)</b>	Considerações: artigo 1; Capítulo I: Das definições: Art. 2º; Capítulo II: Da classificação dos corpos de água (artigos 3 ao 6); Capítulo III: Das condições e padrões de qualidade das águas (artigo 7 ao 23); <b>Capítulo IV: Das condições e padrões de lançamentos de efluentes (artigo 24 ao 37);</b> Capítulo V: Diretrizes ambientais para o enquadramento (artigo 38); Capítulo VI: Disposições finais e transitórias (artigos 39 ao 50).	
<b>Classes de qualidade</b>	Águas doces são divididas em 5 classes.	Águas doces, salobra e salina são divididas em 13 classes.	
<b>Condições de lançamento</b>	pH = 6,0-9,0 Parâmetros de DBO/DQO (avaliação da eficiência do tratamento do efluente)	pH = 5,0-9,0 -	
<b>Parâmetros físico-químicos de lançamento de efluentes</b>	0,2 mg/L de As total 0,1 mg/L de Cd total 0,1 mg/L de Pb total 1,0 mg/L de Cr <sup>3+</sup> 1,0 mg/L de Ni total <b>20,0 mg/L de Nitrogênio amoniacal total<sup>1,2</sup></b>	0,5 mg/L de As total 0,2 mg/L de Cd total 0,5 mg/L de Pb total - 2,0 mg/L de Ni total <b>20,0 mg/L de Nitrogênio amoniacal total</b>	Os demais parâmetros (inorgânicos e orgânicos) são idênticos na duas legislações.
<b>Declaração de Carga Poluidora</b>	É apresentada ao órgão ambiental pelo empreendedor anualmente com dados dos pontos de lançamento e características físico-químicas do efluente bruto/tratado, vazões médias e quantidade do efluente descartado no curso d'água.	Ausente	Monitoramento e controle do IGAM para garantia dos objetivos do enquadramento dos curso d'água.

<sup>1</sup>O único parâmetro de nitrogênio existente na legislação em nível estadual e federal é o nitrogênio amoniacal, portanto para uma melhor avaliação da biodegradabilidade das eteraminas deve-se monitorar outras formas de nitrogênio (NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>kejalldhal</sub> etc); <sup>2</sup>Na legislação dos EUA, Canadá e União Européia não foram encontrados parâmetros de monitoramento referentes as eteraminas.

#### 4 DISCUSSÃO

Conforme a Resolução CONAMA 01/86,<sup>(20)</sup> considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidade dos recursos ambientais.

A mineração é, sem sombra de dúvida, uma atividade humana capaz de gerar impactos sobre o meio ambiente. Inicialmente, a mineração afeta a cobertura vegetal, ainda que em graus variados. Minas a céu aberto levam, evidentemente, à supressão completa da cobertura vegetal na área a ser minerada, para que se tenha acesso ao minério.

A vegetação também é impactada com a necessidade de deposição dos “rejeitos”, nome dos subprodutos da escavação que são descartados. Considerando a necessidade de controle dos custos operacionais e minimização dos impactos ambientais os rejeitos são em geral depositados em uma área de descarte adjacente à área de lavra impactando também a vegetação existente no entorno da mina que tem de ser removida. Para minimizar estes impactos, a maioria das empresas mineradoras tem adotado a prática de preenchimento da cava final da mina com os rejeitos gerados durante a lavra e rejeitos do processo de beneficiamento e posterior restauração da cobertura vegetal com espécies nativas.

Com a necessidade cada vez maior de concentração do minério de ferro através da técnica de flotação, devido à diminuição progressiva das reservas de alto teor de minério de ferro e a crescente demanda de minério de alto teor para produção de aço, a afluência de reagentes nas barragens deve ser cada vez maior o que mostra a importância de se estudar seus impactos e processos de reciclagem.

Os padrões de lançamento de efluentes na legislação atual estão cada vez mais restritivos devido à necessidade de reciclar a água, recurso limitado, preservando conseqüentemente mananciais e também propiciando uma efetiva utilização desse recurso nas indústrias.

O parâmetro mais tradicional utilizado na avaliação do impacto ambiental causado pelo lançamento nos corpos receptores de efluentes contendo matéria orgânica, como o caso dos reagentes de flotação da mineração de ferro, é a demanda química e bioquímica de oxigênio.

A DQO e DBO representam métodos indiretos, de análises simples e de custo relativamente baixo para a quantificação do potencial poluidor dos efluentes industriais, como neste caso a mineração. Além da carga orgânica, os efluentes podem conter metais pesados, matéria orgânica não biodegradável e outras substâncias inorgânicas tais como cianetos, sulfetos, amônia, dentre outros que elevam o seu potencial poluidor.

Os materiais redutores, tanto orgânicos como inorgânicos presentes em águas são oriundos de fontes naturais e de efluentes de indústrias como de papel e metalúrgicas, por exemplo. O uso de água para irrigação com altos valores de DQO prejudica o crescimento de plantas, especialmente em solos pobres. A carga orgânica de um efluente medida pela DQO pode reduzir os níveis de oxigênio, afetando assim a sobrevivência dos organismos aquáticos.

Para ter valor comercial, o produto final do beneficiamento de minério de ferro deve apresentar teor de ferro entre 66-70% e possuir níveis baixos de alguns contaminantes como  $\text{SiO}_2$  <2%, P <0,05% e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <1% (somente ordem de grandeza dos valores).

A técnica de flotação reversa (em coluna ou células tradicionais) é a mais utilizada entre os processos de concentração de minério de ferro visando atender as especificações acima, porém com um consumo elevado de água. Para cada tonelada de minério de ferro processada são necessários, em média,  $4\text{m}^3$  de água e estima-se que aproximadamente 5500 toneladas de etraminas foram consumidas em 2005 no Brasil.<sup>(21)</sup>



O processo de concentração através da flotação do minério de ferro utiliza vários reagentes químicos (coletores, depressores, modificadores de pH, espumantes). Cada um deles apresenta um processo de degradação na água, com exceção do amido que é um reagente biodegradável.

Atualmente alguns trabalhos sobre quantificação de eteraminas foram desenvolvidos com o uso de metodologias colorimétricas<sup>(10-13)</sup> e por cromatografia gasosa.<sup>(13-14)</sup>

Os resultados dos estudos acima indicam que os reagentes de flotação têm alta carga orgânica, toxidez indefinida e que são biodegradáveis, mas os fatores que interferem nesse processo e os produtos da degradação ainda são indefinidos, bem como os fatores que mais contribuem no processo (físico, químico ou biológico). Nada foi encontrado em relação a estudos de toxicidade crônica.

Sabe-se que a reciclagem da água é importante para a diminuição dos custos operacionais e preservar os mananciais além de diminuir a necessidade de grandes barragens de rejeito que se constituem em um passivo ambiental preocupante da mineração de ferro.

A seguir discutem-se algumas considerações sobre os possíveis impactos ambientais dos reagentes de flotação (eteramina, amido e cal) utilizados no processamento de minério de ferro.

A eteramina é o reagente utilizado como coletor e espumante. A solução contendo de 0,067g/L de eteraminas apresentou um valor de 197,6 mg/L de O<sub>2</sub> consumido em sua degradação química, revelando o problema de seu descarte devido ao seu alto teor de carga orgânica. Tal valor coincide com dados da literatura.<sup>(6)</sup>

A amina descartada de forma inadequada pode fertilizar excessivamente o curso d'água levando a sérios problemas de eutrofização. Além disso, a degradação dos reagentes pelos microorganismos pode levar a um grande consumo do oxigênio dissolvido existente no corpo d'água, odores, floração de águas, aparecimento de espumas tóxicas nas águas, crescimento de macrófitas, algas e bactérias anaeróbicas.<sup>(22)</sup>

O amido utilizado como depressor da hematita, apesar de sua alta carga orgânica, é rapidamente degradado pelos microorganismos nas condições ambientais da barragem.<sup>(23)</sup>

Já a cal hidratada, eventualmente utilizada na operação de espessamento (separação sólido-líquido) gera um efluente final com pH mais elevado. O meio alcalino pode favorecer a diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido no curso d' água.

A análise da legislação brasileira sobre lançamento de efluentes indica uma ausência de parâmetros físico-químicos para monitoramento da amina e seus produtos de degradação, que ainda são desconhecidos. O único parâmetro de nitrogênio citado é o nitrogênio amoniacal total, que é a forma mais reduzida da amônia presente em efluentes.

A busca por referências bibliográficas sobre a toxicidade das eteraminas trouxe poucas informações e revelou também a inexistência de legislação específica tanto no Brasil, quanto no exterior (EUA, Canadá e União Européia).

As formas mais oxidadas devem ser também monitoradas, pois elas indicariam o processo de degradação da amina residual do processo de flotação, quanto mais oxidada a contaminação por nitrogênio, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (nitrato) e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (nitrito) menos problema de fertilização das águas, que no geral é causada por NH<sub>3</sub> (amônia) e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (íon amônio) dissolvidos. A amônia é uma substância tóxica não

persistente e não cumulativa e em baixa concentração não afeta ao homem nem os mamíferos em geral. Os peixes são mortos por asfixia em águas com grande quantidade de amônia, pois esta reduz a capacidade de transporte de oxigênio do sangue destes animais e a interação da amônia com o cloro, pode afetar a eficiência da desinfecção da água.

## 5 CONCLUSÕES

A mineração tem a água como um bem primordial para a continuidade de seus negócios, principalmente com a diminuição das reservas de alto teor em exploração no Quadrilátero Ferrífero/MG. Para ter valor comercial, o produto final do tratamento de minério de ferro deve ter um teor de ferro mínimo em torno de 65% e menos de 2% de SiO<sub>2</sub>. Para atender a essa exigência, os métodos de concentração como a flotação tornaram-se imprescindíveis à mineração.

Os dados levantados sobre os reagentes usados na flotação indicam que o efluente da mineração tem carga orgânica alta, toxidez indefinida, inexistência de um método de quantificação preciso e rápido para a eteramina, bem como uma legislação específica que defina os parâmetros a serem monitorados nas barragens de rejeito.

A literatura é ainda escassa em relação a estudos de quantificação e degradação de aminas.<sup>(10-17)</sup> Os produtos de degradação ainda não são conhecidos bem como os fatores que mais contribuem para o processo de biodegradação (físico, químico ou biológico). Outra lacuna é a toxicidade dos produtos formados. Na literatura os dados de toxicidade são vagos e até incoerentes.

Os estudos de quantificação, degradação e ecotoxicologia dos efluentes da mineração poderão tornar a reciclagem, que já é uma realidade nas grandes mineradoras, ainda mais eficiente com 100% de reciclo de água e com diminuição da adição de novos reagentes, o que pode reduzir o impacto ambiental das emissões e os custos do processamento do minério de ferro, matéria-prima essencial para a indústria siderúrgica e importante insumo da economia do estado de Minas Gerais.

## Agradecimentos

Ao CNPq, Fapemig e Finep pelo apoio financeiro na execução deste estudo. Ao Elcio Cruz, da empresa Clariant pelos dados técnicos fornecidos da eteramina Flotigan EDA.

## Referências

- 1 Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Brasileiro. Brasília/DF. Estatísticas. 2007.
- 2 A Gestão dos Recursos Hídricos na Mineração. Agência Nacional das Águas & Instituto Brasileiro de Mineração, 2006.
- 3 Singhal *et al.* (eds.), 2<sup>nd</sup> International Conference on Environmental Issues and Management of Waste in Energy e Mineral Production. Proceedings, v.1-2, 1992.
- 4 Villas Bôas, R.C., Barreto, M.L. Clean technologies for the mineral industries: the need of P2 solutions. In: *Clean technologies for the mining industry*, Santiago-Chile. Sanchez, M., Vergara, F. e Castro, S. (eds.), p.43, 1996.
- 5 Castro, S.H., Vergara, F.E, Sanchez, M. (eds.) Effluent Treatment in the Mining Industry. University of Concepción-Chile, p. 389, 1998.

- 6 Rubio, J., Telesse, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In: Luz, A.B., Sampaio, J.A., Monte, M.B., Almeida, S.L. (eds). *Tratamento de Minérios*. 3º edição. CETEM/CNPq/MCT, p.639-700, 2002.
- 7 Peres, A.E.C., Viana, P.R.M., Araújo, A.C. Reagent in iron ores flotation. *Minerals Engineering*, 18, 219-224, 2005.
- 8 Auerbach, M.E. Colorimetric Assay of Quaternary Ammonium Salts. *Ind.Eng.Chem, Analytical Edition* 16, p.739, 1944.
- 9 Murkejee, P. Use of ionic dyes in the analyses of ionic surfactants and other ionic organic compouds. *Analytical Chemsitry*, 28(5), p.870-873, 1956.
- 10 Chaves, L.C. Estudo de resíduos sólidos gerados na flotação de minério de ferro: quantificação e decomposição no meio ambiente. Ouro Preto: UFOP, 2001, 90 páginas. (Dissertação de mestrado)
- 11 Reis, O. B. Estudo preliminar sobre reciclagem das aminas utilizadas em flotação de minério de ferro. Ouro Preto: UFOP, 2004, 56 páginas. (Dissertação de Mestrado)
- 12 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), 197-201, 2004.
- 13 Araújo, D.M. Reciclagem de Resíduos da Flotação de Minério de Ferro: Caracterização e Estudos de Biodegradação das Aminas nas Barragens de Rejeito. Tese de Doutorado. Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais. 130p, 2007.
- 14 Peres, A.E.C. Impacto ambiental do Reagente de Flotação Flotigan EDA. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 9 páginas, 1999.
- 15 Ribeiro, M.V. Avaliação do impacto ambiental dos reagentes de flotação no processamento de minério de ferro. Monografia de Especialização em Engenharia Sanitária e Tecnologia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia da UFMG. 42p, 2009.
- 16 Pires, J.M.M., Lena, J.C., Machado, C.C., Pereira, R.S. Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: Estudo de caso da barragem de Germano. *Rev. Arvore*, Viçosa/MG, 27(3), 393-397, 2003.
- 17 Brasil, SEMAD-Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável de Minas Gerais. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-Comissão de Política Ambiental e Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais nº 01, de 05 de março de 2008. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.*
- 18 Brasil, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.*
- 19 APHA (American Public Health Association), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19<sup>th</sup> ed., Washington:1995.
- 20 Brasil, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 01, de 23 de janeiro de 1986. *Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para elaboração do Relatório de Impacto Ambiental-RIMA*
- 21 Neder, E.S., Leal, L.S. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. In: *XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Natal-RN, novembro, 53-75, 2005b.
- 22 Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico-Eteramina Flotigan EDA. Clariant, 2003.
- 23 Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico-Amido. Labshynth, 2009.