

# EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E DA RADIAÇÃO UV NA DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTE UTILIZADO PARA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS\*

Isabela Falconi Brandolis Alves<sup>1</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>2</sup>  
Marcela dos Passos Galluzi Baltazar<sup>3</sup>

## Resumo

Os processos de flotação de minérios utilizam vários tipos de surfactantes, os quais representam perda de eficiência de processos e alto custo na sua remoção. Estes surfactantes são classificados como substâncias recalcitrantes de difícil degradação e de alto efeito toxicológico a microrganismos, inviabilizando a aplicação de processos de biodegradação para remoção destes. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um reagente de fácil obtenção e de alta reatividade, quando combinado com luz sua reatividade pode ser potencializada. Nesse sentido, foi realizada análise da degradação de um surfactante utilizado em processos de flotação de minérios utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e um reator de luz UV, um tipo de processo oxidativo avançado (POA). Os testes foram feitos utilizando-se um reator UV com solução de peróxido de hidrogênio. Foram retiradas alíquotas de 20 em 20 minutos e analisadas a degradação do surfactante a partir da análise de TOC. Os melhores resultados foram de 20% de degradação. Os resultados preliminares destes ensaios indicam que é possível a obtenção de melhores resultados a partir de combinação com outros POAs. Com tudo, novos ensaios de otimização serão realizados a fim da determinação de condições ótimas de remoção destes compostos, visando melhor eficiência no processo de flotação de minérios.

**Palavras-chave:** Flotação de minérios; Surfactantes; Degradação; Radiação UV.

## DEGRADATION OF SURFACTANT USED IN THE FLOTATION OF MINERAL SAIDED BY H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> AND UV RADIATION

### Abstract

The processes of mineral flotation use several types of surfactants, which represent loss of efficiency of processes and high cost in the irremoval. These surfactants are classified as recalcitrant substances that are difficult to break down and have a high toxicological effect on microorganisms, making it impossible to apply biodegradation processes to remove them. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is an easily obtainable and high reactivity reagent, when combined with light its reactivity can be potentiated. In this sense, degradation analysis of a surfactant used in mineral flotation processes using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a UV light reactor, a type of advanced oxidative process (POA), was carried out. The tests were done using a UV reactor with hydrogen peroxide solution. Aliquots were withdrawn every 20 minutes and the degradation of the surfactant was analyzed from the TOC analysis. The best results were 20% degradation and 250 ppm reagent. Preliminary results from the setrial syndicate that it is possible to obtain better results from combination with other POAs. New optimization tests will be carried out in order to determine the optimum conditions of removal of these compounds, aiming at better efficiency in the process of ore flotation.

**Keywords:** Mineral flotation; Surfactants; Degradation; UV radiation

<sup>1</sup> Engenheira Química, graduada, mestranda, Laboratório de Reciclagem, Tratamentos de Resíduos e Extração, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil.

<sup>2</sup> Química, doutora, pós-doutoranda, Laboratório de Reciclagem, Tratamentos de Resíduos e Extração, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, PHD, Professor Titular Laboratório de Reciclagem, Tratamentos de Resíduos e Extração, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil

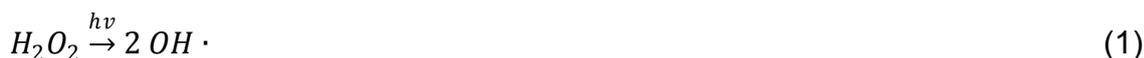
## 1 INTRODUÇÃO

Os processos de flotação de minérios fazem o uso de surfactantes para a aglomeração dos minerais de interesse. Os surfactantes possuem uma variedade de classificações que podem ser separadas por surfactantes de difícil degradação ou não. Quando são de difícil degradação, essas substâncias são tóxicas e persistentes, muitas vezes não sendo eliminadas através dos processos biológicos utilizados tradicionalmente nos tratamentos convencionais de efluentes industriais e municipais.[1,6]

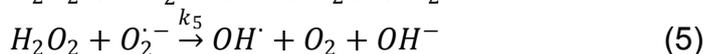
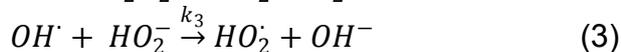
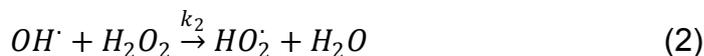
Surfactantes são moléculas orgânicas com propriedades únicas, como por exemplo, a de possuir um grupo hidrofóbico e um grupo hidrofílico. Essa característica confere a essas moléculas o poder de agregarem partículas em sua respectiva fase de interesse, e desta forma são utilizados não só em processos de flotação mas também em detergentes, produtos de cuidado pessoal, indústria têxtil, de adesivos, farmacêuticas, papel e celulose, e mineração. Uma grande variedade de surfactantes usados nas indústrias não possui total biodegradabilidade, acumulando-se nas lamas e sedimentos sólidos causando problemas toxicológicos para o meio ambiente. [1,6]

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são utilizados para a degradação de substâncias persistentes recalcitrantes. Seu princípio está em gerar radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) fortemente oxidante e ocasionar reações em cadeia levando as substâncias orgânicas à mineralização ( $\text{CO}_2$  e água). A geração dos radicais hidroxila é realizada in situ através de reações químicas utilizando reagentes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio, podendo ser combinadas com radiação UV ou ultrassônica [5].

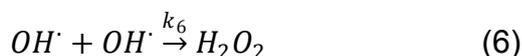
O peróxido de hidrogênio é um reagente de elevada solubilidade em água, possui simples manuseio e quando utilizado para degradar substâncias não é gerado lodo. Quando submetido sob radiação UV o peróxido de hidrogênio pode ser clivado seguindo a equação 1.[5]

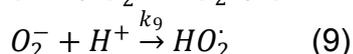


Entretanto, outras reações podem ser desencadeadas como as que estão descritas nas equações 2,3,4 e 5. [3,5,10]



A degradação do poluente poderá ser limitada pela geração de radicais hidroxila que podem também interagir de outras formas, devido a ser muito reativo, desencadeando vários tipos de interações. Essas interações podem ser através de reações entre o próprio radical (equação 6) ou os outros presentes em solução, como estão nas equações 7,8 e 9.[3,10]





As reações 3,6,7,8 e 9 possuem velocidades de valores aproximados e as reações 4 e 5 são as muito mais lentas que as demais. A reação representada pela equação 2 possui velocidade intermediária. Nesse contexto, sabe-se que as reações para formação do radical hidroxila são menos favorecidas que as reações em que elas são reagentes. [3,10]

Os radicais hidroxilas reagem com compostos orgânicos também através de abstração do átomo de hidrogênio. Quando esse processo consegue desempenho ótimo os compostos orgânicos conseguem atingir a mineralização sendo degradados em CO<sub>2</sub>, água e sais minerais. [5,4]

O presente estudo verificou a degradação de um surfactante utilizado em processos de flotação de minérios utilizando diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com radiação UV.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados 3 ensaios usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Para cada ensaio foi utilizado um volume de 1,8 L de solução do surfactante Flotigam 2835 (Clariant) com concentração aproximada de 200 ppm. Preparou-se 6 L da solução utilizando apenas água destilada e o surfactante. A mesma solução foi utilizada para todos os ensaios. Os experimentos que utilizaram H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV foram realizados variando-se as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 250, 500 e 750 ppm.

A injeção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação foi realizada por gotejamento, de forma que, apenas depois de 25 minutos iniciado os ensaios todo o reagente havia sido inserido.

O reator utilizado (Figura 1) para os ensaios foi do tipo air-lift descontínuo acoplado com 12 lâmpadas; 6 UVB, 6 UVA, com a aeração ajustada em 5 vvm e medidor de pH.

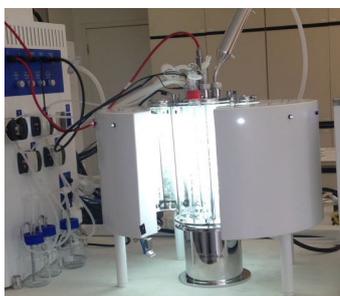
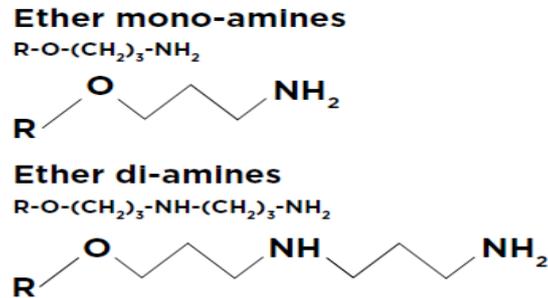


Figura 1. Reator Air-lift de luzes UVB e UVC acopladas.

### 2.1 Surfactante utilizado para degradação

O surfactante avaliado foi o Flotigam 2835, fabricado pela Clariant. Segundo a ficha técnica fornecida pela empresa, o Flotigam é um surfactante composto por

uma mistura de éter monoaminas e éter diaminas (Figura 2) (CLARIANT MINING, 2012). [2]



**Figura 2.** Composição do surfactante Fotigan 2835 utilizado nos experimentos. Fonte: Clariant Mining, 2012.[2]

## 2.2 Quantificação das amostras

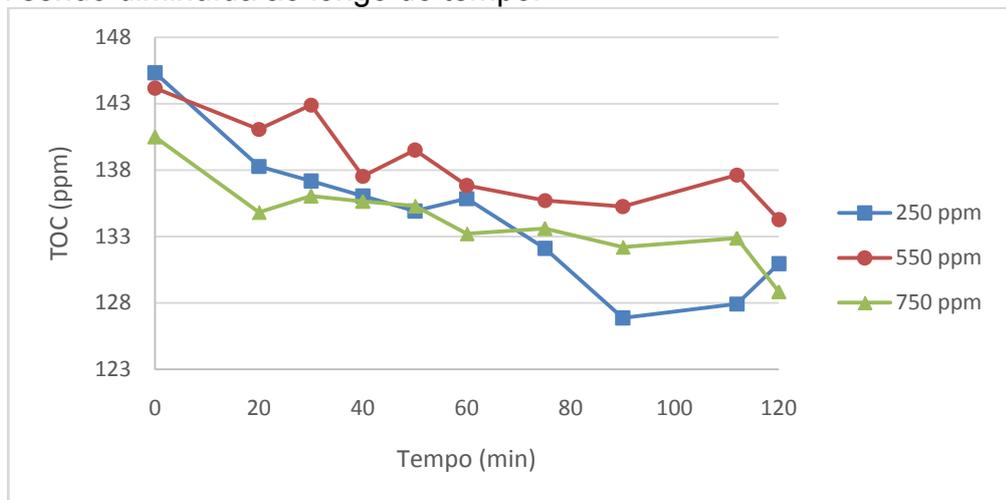
A quantificação da concentração de carbonos orgânicos, inorgânicos e totais das amostras foi realizada pelo equipamento TOC-L Shimadzu. A avaliação de degradação da matéria orgânica da solução utilizada foi realizada com base na medida da concentração de carbonos orgânicos totais (TOC) contidos nas amostras. O cálculo da concentração de TOC no equipamento é obtido através da equação 9. [7]

$$[TOC] = [TC] - [IC] \quad (9)$$

Onde, [TOC] é a concentração de carbonos orgânicos, [TC] é a concentração de carbonos totais e [IC] é a concentração de carbonos inorgânicos, todos em ppm. Para a realização da quantificação foram ajustadas no equipamento curvas de calibração de 1000, 100 e 10 ppm de carbonos orgânicos e inorgânicos.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados para os ensaios que utilizaram o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estão dispostos nas figuras 3,4 e 5. O gráfico da figura 3 representa a concentração de TOC que foi sendo diminuída ao longo do tempo.



**Figura 3.**Decaimento da concentração de TOC.

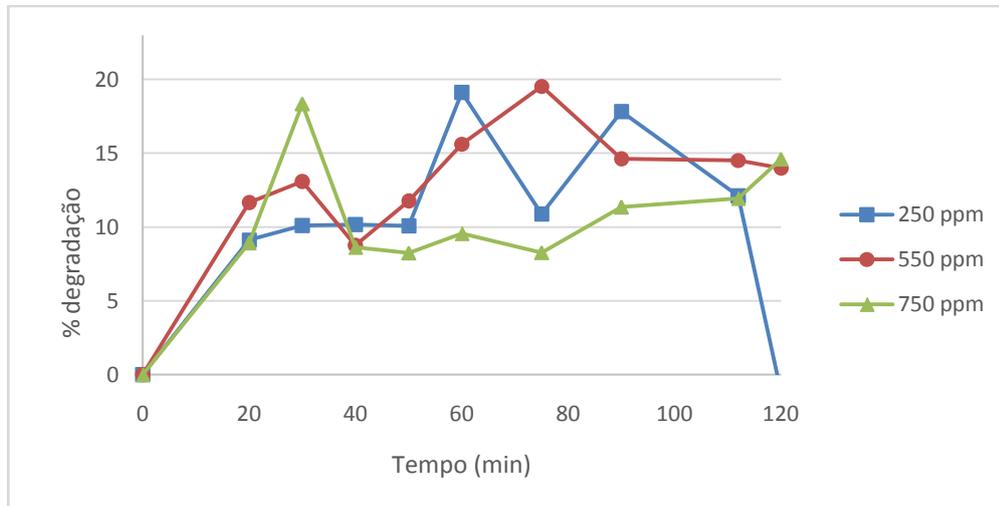
As concentrações de TOC no tempo zero foram diferentes para cada ensaio. A partir do gráfico da figura 2 é possível observar que quando  $t=0$  a concentração de TOC em 250 ppm foi maior do que quando a concentração foi de 550 ppm, por conseguinte, as curvas de 250 e 550 tiveram as concentrações iniciais maiores do que na curva de 750 ppm. Ainda, a curva que apresentou maior decaimento foi a de concentração 250 ppm de  $H_2O_2$ , apesar de ao final do tempo de 120 minutos a curva de 750 ppm apresentou o menor valor de concentração de TOC. A curva de 550 ppm obteve o menor decaimento de TOC. Em todos os ensaios, nota-se que existiram flutuações nas concentrações de TOC. Na curva de 550 ppm entre os tempos 20 e 60 minutos a concentração de surfactante cai de 143 para 138 ppm e posteriormente o valor retorna a aumentar.

A solução de surfactante foi preparada previamente utilizada à medida que os estudos foram avançando. Os valores decrescentes para o valor de TOC nos tempos iniciais indicam que o surfactante em questão pode apresentar certo grau de biodegradabilidade.

Os melhores resultados para a menor concentração de  $H_2O_2$  (250 ppm) podem ser atribuídos ao fato de que quando o peróxido de hidrogênio está em excesso as hidroxilas podem reagir entre si não priorizando as reações de mineralização do surfactante.

Para melhor visualização dos melhores resultados de degradação, a partir da equação 10 e os resultados estão na figura 4. Na equação 10,  $t$  é o tempo em minutos.

$$\% \text{ degradação de TOC} = 100 - \sum_{t=0}^{120} \left( \frac{[TOC]_t}{[TC]_t} * 100 \right) \quad (10)$$



**Figura 4.** Degradação da solução de surfactante (%).

Na figura 4 é possível observar que os melhores resultados de degradação foram obtidos para as concentrações de 250 ppm de  $H_2O_2$  no tempo de 60 minutos e na curva de 550 ppm no tempo perto de 80 min (em torno de 18%). Ao fim de 120 min os valores para a degradação nas curvas de 750 ppm e 550 ppm apresentaram valores próximos a 15%.

Quando o peróxido de hidrogênio está em excesso, as hidroxilas podem reagir entre si para formação de outras moléculas de peróxido de hidrogênio, ou ainda, priorizar a reação de formação dos outros radicais como foram descritos nas

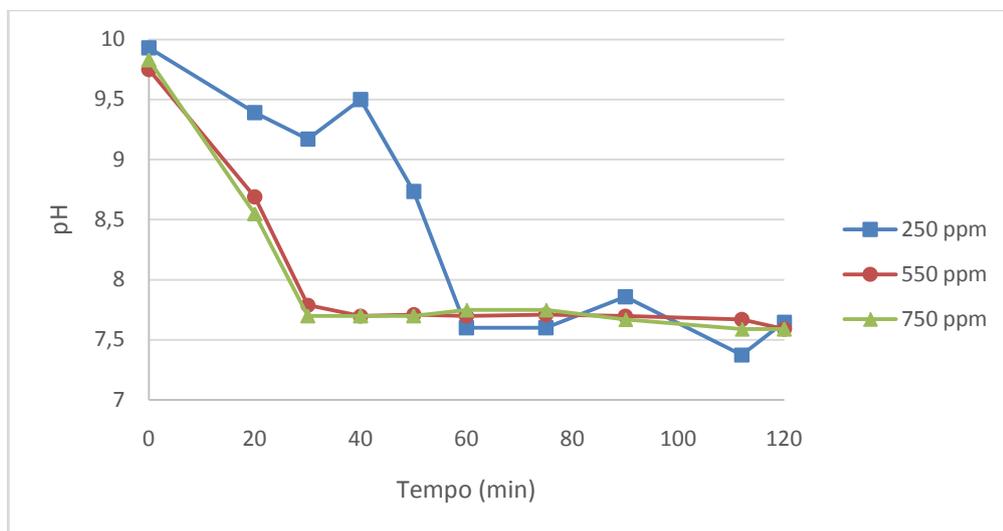
reações das equações 3,6,7,8 e 9. O radical hidroxila reage com hidrocarbonetos orgânicos alifáticos através da abstração do átomo de hidrogênio formando outros radicais orgânicos e quando essa reação é continuada os intermediários formados são levados a completa mineralização. [4,10]

As moléculas de surfactantes possuem estrutura anfipáticas, ou seja, possuem dois grupos estruturais que são hidrofílicos e hidrofóbicos. O grupo hidrofílico possui grande afinidade com o solvente, e o grupo hidrofóbico irá ter pouca afinidade com o solvente.[6] A parte hidrofóbica das moléculas do surfactante irá distorcer a estrutura do solvente de forma a diminuir o contato existente com o solvente. Quando esse solvente é a água, existe a quebra das ligações de hidrogênio da água distorcendo sua estrutura e estruturar nas vizinhanças do grupo hidrofóbico. O resultado disso é o grupo hidrofóbico tender a ser expulso do sistema, se concentrando desta forma, em suas interfaces ou na superfície da água. Assim, a superfície da água tenderá a ser composta por uma camada única de surfactantes com a sua parte hidrofóbica orientadas para o ar. O grupo hidrofílico irá ser miscível na água não deixando que as moléculas de surfactante escapem completamente da solução.[1,6]

As flutuações nas leituras dos valores de concentração do TOC podem ser atribuídas a não miscibilidade total do surfactante no meio aquoso e dessa forma os carbonos disponíveis no meio aquoso causem interferência na leitura da análise.

A degradação do surfactante pode ter resultado na oxidação de outras moléculas orgânicas e desta forma tenha atingido algum grau de mineralização, porém não a mineralização completa e com isso o resultado de TOC não teve uma diminuição significativa.

A variação do pH em cada ensaio está representada graficamente na figura 5.



**Figura 5.** Variação do pH para cada concentração de peróxido de hidrogênio.

A curva que teve maior variação no pH foi a de 250 ppm, e as curvas de 550 e 750 ppm tiveram comportamentos muito semelhantes. A solução apresentou pequeno decaimento no valor do pH no tempo zero, na curva de concentração de 250 ppm esse valor foi de 9,8, enquanto para as demais o valor do pH foi menor. De forma geral, a solução apresenta originalmente pH alcalino e após a reação com todo o  $H_2O_2$ , a solução chega a pH neutro próximo à 7,5. Indicando assim que a reação estudada teve o pH acidificado com o tempo.

O surfactante estudado possui um grupo éter e um grupo amino. Ambos os grupos quando reagem com água podem se comportar de maneiras diferentes conforme o pH da solução e serem priorizados.[6] No caso de aminas muito básicas, o íon amino segura o próton fortemente e então o pH da solução terá uma tendência a ser maior. Quando a amina não possui elevada basicidade, o próton não é segurado fortemente e então o pH é menor. [8,9]. Nos ensaios o pH não manteve valor elevado.

Os éteres reagem muito pouco com reagentes diferente de ácidos e possuem baixa reatividade. Entretanto, possuem a capacidade de solvatar os cátions doando um par de elétrons de seu átomo de oxigênio. Indicando que em pH básico, o surfactante não tenha degradado o suficiente seus radicais éter. Sabendo que os éteres são obtidos a partir de álcoois e que essa reação é reversível, pode ser que a solução final dos ensaios tenham quantidades de álcool. [9]A presença de álcool em solução pode ser determinada através da análise em espectrofotômetro de infravermelhos. [9]

#### 4 CONCLUSÕES

A utilização de peróxido de hidrogênio e luz UV teve contribuição na degradação do surfactante em questão. Entretanto, o melhor resultado de mineralização foi em torno de 20% de degradação com a concentração de 250 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ao longo da reação existiu variação no pH da solução, e depois de 60 minutos de ensaio ele manteve-se próximo a neutralidade, indicando que o surfactante não é uma base muito forte.

O valor de 20% de mineralização pode indicar que o surfactante não degradou totalmente, mas pode ter quantidades de outros compostos orgânicos em solução como álcoois.

Como estudos futuros, sugere-se a utilização de outros processos oxidativos avançados aliados a utilização do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ainda, realização de quantificação de álcool nas amostras a partir de espectrofotômetro.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Arslan-Alaton, I.; Olmez-Hanci, T.; Hung, Y.T. Handbook of environment and waste management. 2016 [acesso em 01 mai. 2018]; 1: 271-313. Disponível em: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/7971#t=toc>.
- 2 Clariant Mining. Clariant Mining iron ore Clariant Solutions for Iron Ore. 2012 [acesso em 2 jun. 2018] Disponível em: [www.clariant.com/~media/Files/Business-Units/OMS/IronOre.pdf](http://www.clariant.com/~media/Files/Business-Units/OMS/IronOre.pdf) & cd=1 & hl=pt-PT & ct=clnk & gl=br.
- 3 Huang, C.; Shu, H. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. J. Hazardous Materials. 1995; 41: 47-64.
- 4 Parsons, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. Londres: IWA Publishing, 2005.
- 5 Pupo Nogueira, R. F.; Trovó, A. G.; Da Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; De Oliveira, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Quimica Nova. 2007; 30(2): 400-408.
- 6 Rosen, J. M.; KUNJAPPU, J.T. Surfactants and Interfacial Phenomena. 4ª Edição. New Jersey: Wiley; 2012.
- 7 Shimadzu. TOC Instruction Manual. 2014.1:418.

- 8 Solomons, T.W.G.; Fryle, C.B. Química Orgânica. 7ª Edição. 1: 404-443. Rio de Janeiro: LTC; 2001.
- 9 Solomons, T.W.G.; Fryle, C.B. Química Orgânica. 7ª Edição. 2: 198-231. Rio de Janeiro: LTC; 2001.
- 10 Tambani, P.C.; Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 2011; São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.