



Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Fernanda Mara Fonseca da Silva

**“QUANTIFICAÇÃO DE ÉTER-AMINAS EM REJEITOS DA
FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO EM FUNÇÃO DA
GRANULOMETRIA”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: “Mestre em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Saneamento Ambiental”

Orientador: Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho

Ouro Preto, MG

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

S586q **Silva, Fernanda Mara Fonseca da.**

Quantificação de éter-aminas em rejeito da flotação de minério de ferro em função da granulometria [manuscrito] / Fernanda Mara Fonseca da Silva - 2009. xiv, 73f. : il., color; graf.; tabs.


Orientador: Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto.

Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Mestrado em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Saneamento Ambiental.

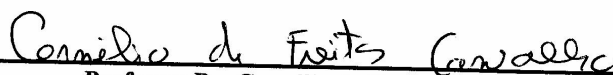
Catlogação: sisbin@sisbin.ufop.br

 UFOP Universidade Federal de Ouro Preto	Ministério da Educação Universidade Federal de Ouro Preto Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000 Fone: (031)3559-1725 E-mail: proagua@iceb.ufop.br
--	--

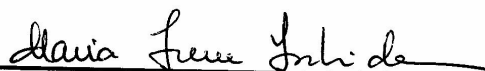
“Quantificação de Eter-Aminas em Rejeitos da Flotação de Minério de Ferro em Função da Granulometria”

Autora: Fernanda Mara Fonseca da Silva

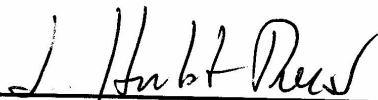
Dissertação defendida e aprovada, em 04 de março de 2009, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Professor Dr. Cornélio de Freitas Carvalho - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto



Professora Dr^a. Maria Irene Yoshida
Universidade Federal de Minas Gerais



Professor Dr. Hubert Mathias Peter Roeser
Universidade Federal de Ouro Preto



Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

**“QUANTIFICAÇÃO DE ÉTER-AMINAS EM REJEITOS DA
FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO EM FUNÇÃO DA
GRANULOMETRIA”**

Fernanda Mara Fonseca da Silva

Dissertação de mestrado submetida á banca examinadora designada pelo Colegiado do mestrado em Engenharia Ambiental, como parte integrante dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre em Engenharia Ambiental.

Ouro Preto, 04 de março de 2009.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho -	UFOP
Prof ^ª . Dr ^ª . Maria Irene Yoshida -	UFMG
Prof. Dr. Hubert Mathias Peter Roeser -	UFOP

“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se a ver a vida passar. É melhor tentar, ainda que em vão, que sentir-se fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver.”

(Martin Luther King)

Aos meus queridos pais por todo apoio
incondicional, principalmente nos
momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a presença de Deus em minha vida, abrindo meus caminhos e minha mente.

Aos meus pais, Alvimar e Marilda por sempre me apoiarem e acreditarem no meu sucesso.

Ao Marcopaulo pelo amor, carinho, incentivo e compreensão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho por me acolher no momento mais difícil e acreditar que uma Bióloga poderia superar os caminhos da Química.

A Prof. Dr. Silvana Queiroz pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho e sua dedicação, meu muito obrigado.

Aos professores do departamento de química da Universidade Federal de Ouro Preto por compartilharem seus conhecimentos.

A querida amiga Leila Neves, sempre presente e me mostrando a alegria da vida mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao Alexandre e Michel por terem paciência e tornados grandes amigos, tanto no laboratório como na vida.

A Maria Alzira pelo carinho e toda atenção que sempre recebi.

Ao Carlúcio, Emiliana, Laura, Keila, Emily, Cássia, Patrícia, pela cooperação e presteza.

Ao Ivan e Marli do Laboratório de Microbiologia da Universidade Federal de Ouro Preto por sempre estarem presentes quando as dúvidas surgiam.

Ao Rubens Tavares pela sua simplicidade e grande conhecimento.

Aos técnicos do laboratório que sempre procuraram a me ajudar.

Enfim, meu sincero agradecimento a todos que direta ou indiretamente me acolheram e incentivaram nessa etapa da vida.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO 2	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Beneficiamento do Minério de Ferro	4
2.2 Caracterização do Minério de Ferro em Minas Gerais	4
2.3 Fundamento e Aplicação do Processo de Flotação.....	6
2.3.1 Aplicação da flotação em processos industriais	9
2.3.2 Flotação de Minério de Ferro	10
2.4 Reagentes Utilizados na Flotação Catiônica Reversa do Minério de Ferro.....	11
2.5 Método do Verde de Bromocresol.....	14
2.6 Análise Granulométrica	15
2.7 Toxicologia de Compostos Nitrogenados.....	16
2.7.1 Aminas	16
2.7.2 Nitratos (NO_3^-)	17
2.7.3 Nitrito (NO_2^-).....	18
2.7.4 Amônio (NH_4^+)	19
2.8 Biodegradabilidade, Toxicidade e Manuseio de Éter-amina	21
CAPÍTULO 3	23
3 METODOLOGIA	23
3.1 Análise Granulométrica	23
3.2 Caracterização das Éter-aminas	23
3.3 Metodologias Aplicadas para Quantificação das Éter-aminas.....	23
3.3.1 Método do Verde de Bromocresol	23
3.4 Ensaios de Flotação e Extração das Éter-aminas nas Diversas Frações	24
3.5 Extração de Éter-amina nas Amostras Líquidas e Sólidas	30
3.5.1 Amostras líquidas	30
3.5.2 Amostras sólidas	30

3.6	Determinação do Teor de Ferro Total.....	31
3.7	Metodologia para Determinação de Nitrito, Nitrato e Amônia	33
3.7.1	Nitrito	33
3.7.2	Nitrato.....	33
3.7.3	Amônia : Método do Amônio – Método do Indofenol.	34
3.8	Análise Química do Minério de Ferro	34
3.9	Estudo de Biodegradação.....	34
3.9.1	Isolamento e Crescimento de Microorganismos	35
3.9.2	Cultivo em Meio Sólido de Amostras Líquidas dos Processos de Flotação	35
3.9.3	Cultivo em Meio Líquido das Colônias Isoladas	36
3.9.4	Exigência Nutricional dos Microorganismos.....	36
3.9.5	Testes de Culturas Potencialmente Degradoras de Éter-amina.....	36
3.9.6	Teste de Biodegradabilidade de Éter-amina por Microorganismos	36
3.9.7	Identificação Molecular dos Microorganismos.....	37
CAPÍTULO 4.....		39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		39
4.1	Caracterização do Minério de Ferro Estudado.....	39
4.2	Distribuição Granulométrica do Minério de Ferro	40
4.3	Quantificação de Éter-amina em Ensaios de Flotação do Minério Bruto.....	41
4.3.1	Curva de Calibração pelo Método do Verde de Bromocresol	41
4.3.2	Quantificação pelo Método do Verde de Bromocresol.....	42
4.4	Avaliação da Quantidade de Éter-amina Extraída em Função da Granulometria	44
4.5	Teor de Ferro, Sílica e Recuperação de Ferro nas Diversas Faixas Granulométricas	48
4.6	Análise de Nitrato, Nitrito e Amônia.....	50
4.6.1	Interferência da Éter-amina na Metodologia de Amônia	53
4.7	Isolamento e Crescimento Microbiano	54
4.7.1	Culturas Potencialmente Degradoras de Éter-amina.....	55
4.7.2	Teste de Biodegradação com Alteração do Meio de Cultura.....	57
4.7.3	Biodegradabilidade da Éter-amina	59
4.7.4	Identificação dos Microorganismos	62
CAPÍTULO 5.....		63
5 CONCLUSÕES.....		63
CAPÍTULO 6.....		65

6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
	CAPÍTULO 7.....	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama esquemático comparando as forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido.....	7
Figura 2.2. Superfícies hidrofílicas que apresentam ângulo de contato menor que 90°.....	7
Figura 2.3. Superfícies hidrofóbicas que apresentam ângulo de contato maior que 90°.....	8
Figura 2.4 – Percentual de desembolso por insumo de uma grande mineradora de MG. ...	12
Figura 2.5. Composição química Flotigam EDA 3B.	13
Figura 2.6. Composição química Flotigam 2835.	13
Figura 3.1. Fluxograma simplificado da flotação de minério de ferro em bancada.	25
Figura 3.2: Adição de água ao minério de ferro na célula de flotação.	26
Figura 3.3: Agitação do minério de ferro por 1 minuto no processo de flotação.	27
Figura 3.4: Rotações por minuto na célula de flotação (1200 rpm).	27
Figura 3.5: Adição do depressor no processo de flotação.	28
Figura 3.6: Adição do coletor no processo de flotação.	28
Figura 3.7: Início da flotação com agitação e introdução de ar ao sistema.	29
Figura 3.8: Separação do flotado e concentrado.....	29
Figura 4.1 Curva analítica para 75% de éter-diamina e 25% de éter-monoamina pelo método de verde de bromocresol.....	45
Figura 4.2 Quantidade de éter-amina extraída em relação às faixas granulométricas no flotado líquido	48
Figura 4.3 Quantidade de éter-amina extraída em relação às faixas granulométricas no flotado sólido.	49
Figura 4.4 Quantidade de éter-amina extraída em relação às faixas granulométricas no concentrado líquido.	50
Figura 4.5 Quantidade de éter-amina extraída em relação às faixas granulométricas no concentrado sólido.....	50
Figura 4.6. Curva de Calibração para Nitrato.....	54
Figura 4.7. Curva de calibração para Nitrito	55
Figura 4.8. Curva de calibração para Amônia.	56
Figura 4.9. Placa de petri com crescimento de colônias redondas e com aspecto leitoso...	58
Figura 4.10. Tubo de ensaio com amostra turva.....	59
Figura 4.11. Tubo de ensaio com amostra incolor com produção de biomassa.....	59

Figura 4.12. Gráfico biodegradação a 27°C com adição de éter-amina	60
Figura 4.13. Gráfico biodegradação a 27°C com adição de éter-amina e minério de ferro.	61
Figura 4.14. Gráfico biodegradação a 27°C com adição de éter-amina e Sulfato Ferroso.	61
Figura 4.15. Gráfico de biodegradação a 35°C com agitação.....	62
Figura 4.16. Gráfico de biodegradação a 35°C com agitação.....	63
Figura 4.17 Gráfico de biodegradação a 30°C com agitação.	63
Figura 4.18. Gráfico de biodegradação a 30°C com agitação.....	64
Figura 4.19. Eletroforese em gel de agarose mostrando os fragmentos amplificados pela técnica de PCR.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Mineralogia dos diferentes tipos composicionais de formações ferríferas.....	5
Tabela 2.2. Escalas Granulométricas.....	15
Tabela 2.3. Distribuição relativa de NH_4^+ e NH_3 em função do pH.....	19
Tabela 2.4. Padrões de nitrogênio amoniacal total em função do pH.	19
Tabela 3.1 Composição do meio de cultura sólido.....	36
Tabela 3.2 Concentrações e volumes dos reagentes utilizados na reação de PCR.....	41
Tabela 4.1. Análise química do minério de ferro.	42
Tabela 4.2 Especificações para os principais produtos do concentrador de uma grande mineradora de MG.	43
Tabela 4.3. Análise granulométrica do minério de ferro.	43
Tabela 4.4 Teor de ferro e sílica em função da granulometria.	44
Tabela 4.5 Extração de éter – amina com água destilada nas amostras sólidas do minério de ferro bruto.	46
Tabela 4.6. Rendimento na extração de éter-amina do minério de ferro bruto.	46
Tabela 4.7 Quantidade de amina extraída em função da granulometria.	47
Tabela 4.8 Teor de ferro e sílica em função da granulometria.	51
Tabela 4.9. Análise química do minério de ferro uma grande mineradora de MG.	52
Tabela 4.10. Teor de Fe e recuperação de Fe nas amostras das diversas granulometrias. ..	53
Tabela 4.11. Análise de amônia, nitrato e nitrito em padrão de éter – amina (25mg L^{-1})..	56
Tabela 4.12. Concentração de Amônia, Nitrato e Nitrito nos rejeitos.....	57

LISTA DE NOTAÇÕES

Ácido clorídrico – (HCl)

Amônia – NH_3

Amônio – (NH_4^+)

Associação Brasileira de Normas e Técnicas – ABNT

Calcopirita – (CuFeS_2)

Cloreto de Estanho II – (SnCl_2)

Cloreto de Titânio III – (TiCl_3)

Companhia Vale do Rio Doce – VALE

Conselho de Política Ambiental – COPAM

Departamento de Ciências Exatas e Biológicas da UFOP – ICEB

Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto – DEGEO

Dicromato de Potássio – $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$

Equipamentos de proteção individual – EPI

Estado de Minas Gerais – MG

Éter-diamina – Flotigam F 2835

Éter-monoamina – Flotigam EDA-3B

Hidróxido de Sódio – (NaOH)

Hipoclorito de sódio – R2

Instituto Nacional de câncer – INCA

Íon férrico – (Fe^{+3})

Íon ferroso – (Fe^{+2})

Método PCR – polimerase chain reaction ou reação em cadeia da polimerase

Mistura ácida – $(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$.

Monossacarídeo α -D-glucose – $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$

Nitratos – (NO_3^-)

Nitrito – (NO_2^-)

Nitrogênio – N

Organização Mundial de Saúde – OMS

Potencial hidrogeniônico – pH

Quadrilátero Ferrífero – QF

Solução de Hidróxido de sódio, tartarato de sódio e potássio – R1

Solução de Timol, Isopropanol e nitroprussiato – R3

Sulfato Ferroso – (FeSO₄.7H₂O)

Rotações por minuto – rpm

Universidade de São Paulo – USP

Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP

RESUMO

As éter-aminas graxas são muito utilizadas na flotação de minério de ferro e, após a utilização, elas são descartadas para barragens de rejeitos. As éter-aminas possuem um alto custo e seu descarte no meio ambiente pode gerar grandes impactos ambientais, assim tem-se realizado estudos para remover e quantificar estas substâncias presentes no resíduo gerado.

A partir dos resultados é possível afirmar que a quantificação de éter-amina pelo método do verde de bromocresol, em todas as frações da flotação (+0,149 a - 0,044 mm), é viável. A extração das aminas da fase sólida em clorofórmio com agitação foi eficiente, porém se torna inviável em escala industrial. Nas frações compreendidas entre (-0,053 +0,044) e (- 0,044 mm), o teor de éter-amina foi elevado no concentrado sólido, indicando que para tais tamanhos poderia se utilizar uma menor quantidade de éter-amina e uma quantidade maior de depressor (amido), em estudos futuros. Na fração de (-0,149 + 0,105mm) o flotado líquido apresentou as maiores concentrações de éter-amina, mas a baixa recuperação de ferro nessa faixa granulométrica torna inviável sua utilização em larga escala quando se pensa em tratamento de minério.

Para as análises de nitrato, nitrito e amônia os resultados mostraram valores muito baixos comparando com as concentrações máximas permitidas na Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º1, de 05 de Maio de 2008. Estes resultados indicam que, provavelmente, as éter-aminas se decompõe em outros compostos nitrogenados ou servem de fonte de nitrogênio para os microorganismos.

Nos estudos realizados sobre a biodegradação das éter-aminas, foram comprovados que o ferro exerce papel fundamental, fornecendo os minerais essenciais para o crescimento bacteriano. O monitoramento da biodegradabilidade das éter-aminas mostraram que, em amostras reais com concentrações de éter-amina de 10mgL^{-1} após 3 horas, sob agitação e a 35°C , cerca de 100% da éter-amina foi consumida. Em relação aos testes realizados com concentração de 10mgL^{-1} à temperatura de 30°C , cerca de 85% de éter-amina foi consumida em 6 horas, sob agitação, revelando a grande influência da temperatura na velocidade de degradação da éter-amina.

Palavras-chave: Flotação catiônica reversa, reciclagem, biodegradação de éter-aminas

ABSTRACT

Fatty ether amines are widely used in the flotation of iron ore and usually they are discarded to tailings dams. The ether amines have a high cost and its disposal in the environment can create substantial environmental impacts. Studies have been carried out in order to quantify and to remove these substances from the waste.

The results presented here showed that the measurement of ether amines by the bromocresol green method in all fractions of the flotation (+0149 to - 0044 mm) is feasible. The extraction of amines on solid phase with agitation in chloroform was efficient, but it is not applied for industrial scale. In between fractions (-0053 + 0044) and (- 0044 mm), the content of ether amine was high in concentrated solid, indicating that for such sizes smaller amount of ether amine and larger amount of depressor (starch) should be used. The highest concentrations of ether-amine were recovered from the floated fraction of (-0149 + 0105 mm), but the recovery of iron in the band size was low which makes its use impractical in large scale of ore processing.

The concentration of nitrate, nitrite and ammonia were low, below to the maximum concentrations allowed in Minas Gerais state legislation (COPAM/CERH, 2008). These results suggest that the ether amines are decomposed into other nitrogen compounds or serve as a nitrogen source for microorganisms.

For the biodegradation test of ether-amines, the results showed that iron play a key role on ether-amines degradation, probably as an essential mineral for bacterial growth. Monitoring the biodegradation of ether-amines showed that in real samples with 10mgL^{-1} of ether amine incubated at 35°C and under agitation, the ether-amine was completely consumed. For tests performed with concentration of 10mgL^{-1} at 30°C , about 85% of ether-amine was consumed in 6 hours. Agitation and temperature showed a strong influence on the rate of ether-amine degradation.

Key-words: Cationic reverse flotation, recycling, ether amines, biodegradation

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

A mineração é um dos setores básicos da economia do país, contribuindo de forma decisiva para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, sendo fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade equânime, desde que seja operada com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável.

A História do Brasil tem íntima relação com a busca e o aproveitamento dos seus recursos minerais, que sempre contribuíram com importantes insumos para a economia nacional, fazendo parte da ocupação territorial e da história nacional.

O minério itabirítico originário do Estado de Minas Gerais é composto, sobretudo, por partículas de quartzo e de hematita. As partículas de quartzo são indesejáveis nas técnicas siderúrgicas subseqüentes e, por conseguinte, o minério necessita ser processado para que ocorra a retirada dessas partículas. Deste procedimento, ocorrem dois produtos: um concentrado de minério de ferro, e um rejeito, que é depositado em barragens.

A variedade de produtos químicos utilizados nas diversas etapas do beneficiamento de minérios cresceu com a necessidade de aumentar a eficiência dos processos e, dentre estes, ressaltam-se os produtos orgânicos, que são utilizados em elevadas concentrações, como depressores, dispersantes, floculantes, coletores, espumantes, auxiliares de filtração, dentre outros. A remoção destes produtos permite aumentar a percentagem de água de recirculação e diminuir a contaminação nas barragens de rejeito.

No processo de concentração de minério de ferro é utilizada a técnica de flotação reversa, onde há separação da sílica do minério de ferro. Neste processo são utilizados como coletores e espumantes alguns reagentes orgânicos, como as aminas alifáticas (primárias, secundárias e terciárias), que reduzem a taxa de absorção de oxigênio, diminuindo a velocidade de autodepuração dos rios. As éter-aminas possuem um alto custo e seu descarte no meio ambiente pode gerar grandes impactos ambientais, assim tem-se realizado estudos para remover e quantificar estas substâncias presentes no resíduo gerado.

Durante o procedimento de beneficiamento do minério de ferro, parte do material não possui utilidade para a empresa, assim é chamado de rejeito, sendo dispostos de modo a garantir que o efluente industrial não seja lançado em corpos hídricos. Além de ser depósito de rejeitos, a barragem também permite o aumento da recirculação de água no processo, suavizado a necessidade de captação de água.

A possível reciclagem das éter-aminas, presentes nos efluentes e resíduos da flotação, pode vir a reduzir o impacto ambiental, assim como diminuir os custos deste importante insumo.

Outro aspecto interessante é o estudo da biodegradação das éter-aminas, no meio ambiente. Neste contexto, é importante determinar quais os compostos gerados com a biodegradação e qual(s) os microorganismos que estão associados ao processo.

Estudos de quantificação de éter-aminas do processo industrial, analisadas em laboratório, onde também foi realizada esta dissertação, de duas mineradoras do Estado de Minas Gerais (MG), mostraram que a concentração de éter-amina no flotado líquido varia de 5 a 45mgL⁻¹ dependendo da mineradora e/ou da unidade de flotação. Estes valores reforçam a idéia de estudos de viabilidade de reciclagem das aminas, pois com a expectativa para os próximos anos de elevação no consumo de éter-amina devido, principalmente, às metas crescentes de produção e à redução dos teores de ferro nos minérios (BATISTELI, 2007), esta reciclagem então pode evitar o descarte de éter - aminas para as barragens de rejeitos.

O presente trabalho tem por objetivo quantificar as aminas residuais geradas no processo flotação do minério de ferro, para quantificação das éter-aminas, foi utilizado o método do verde de bromocresol (ARAUJO, 2007). Os efluentes e resíduos gerados contêm ainda significativas concentrações de minério de ferro, além de compostos orgânicos constituídos de uma composição variável de aminas alifáticas, É importante, portanto, caracterizar este rejeito industrial para verificar os possíveis danos que tal material possa levar ao ambiente, além de estudar a possibilidade de reciclar este importante insumo industrial.

1.2 Objetivos

Objetivo geral do presente projeto é estudar o rejeito gerado na flotação do minério de ferro, com vistas a reciclagem das éter-aminas, de acordo com a granulometria do minério.

1.3 Objetivos Específicos

- Aprimorar as metodologias, já desenvolvidas em laboratório, de quantificação das éter-aminas presentes no resíduo da flotação do minério de ferro, através da espectrofotometria;
- Continuar o estudo da viabilidade de reciclagem das éter-aminas.
- Fazer um estudo da variação da granulometria do minério a ser flotado, para verificar se ligação química sílica-amina, sofre influência.
- Estudar a biodegradação das éter-aminas junto ao rejeito de flotação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordada uma revisão da literatura relativa aos tópicos pertinentes ao presente estudo. Serão abordados alguns trabalhos realizados sobre quantificação, reciclagem e biodegradação de éter-amina. Este insumo é descartado em barragens de rejeito, sendo proveniente do processo de flotação catiônica reversa de minérios de ferro, tema que representa a linha principal desta pesquisa.

2.1 Beneficiamento do Minério de Ferro

Mineral é um corpo natural sólido e cristalino formado em resultado da interação de processos físico-químicos em ambientes geológicos. Cada mineral é classificado e denominado não apenas com base na sua composição química, mas também na estrutura cristalina dos materiais que o compõem. Os minerais dos quais são extraídos metais e outros produtos com vantagem econômica são chamados minérios, isto é, são economicamente auto-sustentáveis para a sua prospecção e exploração industrial, como nos processos de mineração (FARIAS, 2002).

A mineração é um termo que abrange os processos, atividades e indústrias cujo objetivo é a extração de substâncias minerais a partir de depósitos ou massas minerais. Como atividade industrial, a mineração é indispensável para a manutenção do nível de vida e avanço das sociedades modernas em que vivemos. Pode-se sem qualquer tipo de dúvida dizer que sem a mineração a civilização atual, tal como a conhecemos, pura e simplesmente não existiria.

2.2 Caracterização do Minério de Ferro em Minas Gerais

O Quadrilátero Ferrífero (QF) se estende por uma área aproximada de 7.000 km², na porção central de MG, e representa uma região geologicamente importante do Pré-Cambriano brasileiro, devido a suas riquezas minerais, principalmente ouro, ferro e manganês.

Segundo DORR II (1969), o QF de Minas Gerais foi assim denominado por Gonzaga de Campos, devido aos vastos depósitos de minério de Ferro que ocorrem numa área limitada aproximadamente pelas linhas que ligam Itabira, Rio Piracicaba, Mariana, Congonhas do Campo, Casa Branca e Itaúna.

No QF, em Minas Gerais, os minérios associados à Formação Cauê (Supergrupo Minas) são divididos em duas categorias principais: minério itabirítico e minério hematítico de alto grau (ROSIÈRE, 1983). A formação Cauê na área do empreendimento é constituída predominantemente por itabiritos (fácies óxido e anfibolito), minério misto e localmente hematita compacta. Verifica - se também a ocorrência de minério de manganês associado a essa unidade na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Mineralogia dos diferentes tipos composicionais de formações ferríferas.

Tipos de Formação Ferrífera	Componentes Mineralógicos Principais	Componentes Acessórios
Itabirito Comum	Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2	$CaMg(CO_3)_2Al_2SiO_5$, MnO , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$,
Itabirito dolomítico	Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $CaMg(CO_3)_2$,	$K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Al,Fe)Si_3O_{10}$, $3MgOSiO_2H_2O$, $Ca_2(Mg_2Fe)_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$, SiO_2 , $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$
Itabirito anfibolítico	Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $Fe^{+3}Mg^{+2}O_4$, $3MgOSiO_2H_2O$, $Ca_2(Mg_2Fe)_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$, SiO_2 .	CO_3^{-2} , $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, $CaMg(CO_3)_2$, $(NaFe(SiO_3)_2)$, $K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Al,Fe)Si_3O_{10}$, Mg-riebeckita,
Hematita - filito	Fe_2O_3	SiO_2
Filito piritoso	$Fe^{2+}(S_2)^{2-}$, CO_3^{-2} .	

Fonte: ROSIÈRE (2000).

Os vários elementos que constituem o Quadrilátero Ferrífero não estão regulamente distribuídos, mas ocorrem na forma de uma mistura de minerais com a predominância de alguns elementos maiores na sua estrutura. As irregularidades na distribuição elementar são geradas por processos geológicos e climáticos, resultando em alguns casos numa grande concentração de minerais em determinados locais (DUTRA, 2002).

De acordo com DUTRA (2002), essas concentrações são definidas como jazidas minerais quando apresentam dimensões e características que permitam sua exploração econômica. Porém poucos minérios brutos são passíveis de utilização direta como produto

final. Na maioria dos casos necessitam de um determinado tratamento, utilizando-se essencialmente de processos físicos, sem alterar a estrutura química dos minerais presentes.

Assim, o beneficiamento de minério de ferro é aplicado quando não se consegue utilizar o mineral – minério de forma que ele é recolhido na natureza (DUTRA, 2002). Isto quer dizer que várias operações são realizadas aos bens minerais para transformar sua forma ou composição visando sua melhor aplicação ou aproveitamento. A operação mais utilizada em mineradoras é a flotação catiônica reversa, que consiste em deprimir o minério de ferro, isto é concentrá – lo, enquanto a sílica é retirada por meio de coletores catiônicos (BATISTELI, 2007). No Estado de Minas Gerais, muitas mineradoras utilizam para flotar o quartzo a éter – amina (coletor catiônico) e para deprimir a hematita utiliza – se o amido de milho.

2.3 Fundamento e Aplicação do Processo de Flotação

A flotação é uma técnica de separação de misturas que consiste na introdução de bolhas de ar a uma suspensão de partículas. Com isso, verifica-se que as partículas aderem às bolhas, formando uma espuma que pode ser removida da solução e separando seus componentes de maneira efetiva. O importante nesse processo é que ele representa exatamente o inverso daquele que deveria ocorrer espontaneamente: a sedimentação das partículas. A ocorrência do fenômeno se deve à tensão superficial do meio de dispersão e ao ângulo de contato formado entre a bolha e as partículas (DESOUSA *et al*, 2003).

A tensão superficial é a responsável pela formação das bolhas e pode ser entendida como uma espécie de película que envolve os líquidos. A justificativa para esse fenômeno está no fato de que as moléculas situadas no interior de um líquido são, em média, sujeitas à força de atração igual em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas na superfície de separação líquido-ar, estão submetidas à força de atração não balanceada ou não equilibrada, o que resulta numa força preferencial em direção ao interior do líquido (Figura 2.1). O maior número possível de moléculas se deslocará da superfície para o interior do líquido e a superfície tenderá a contrair-se (JAFELICCI JR. *et al*, 2008).

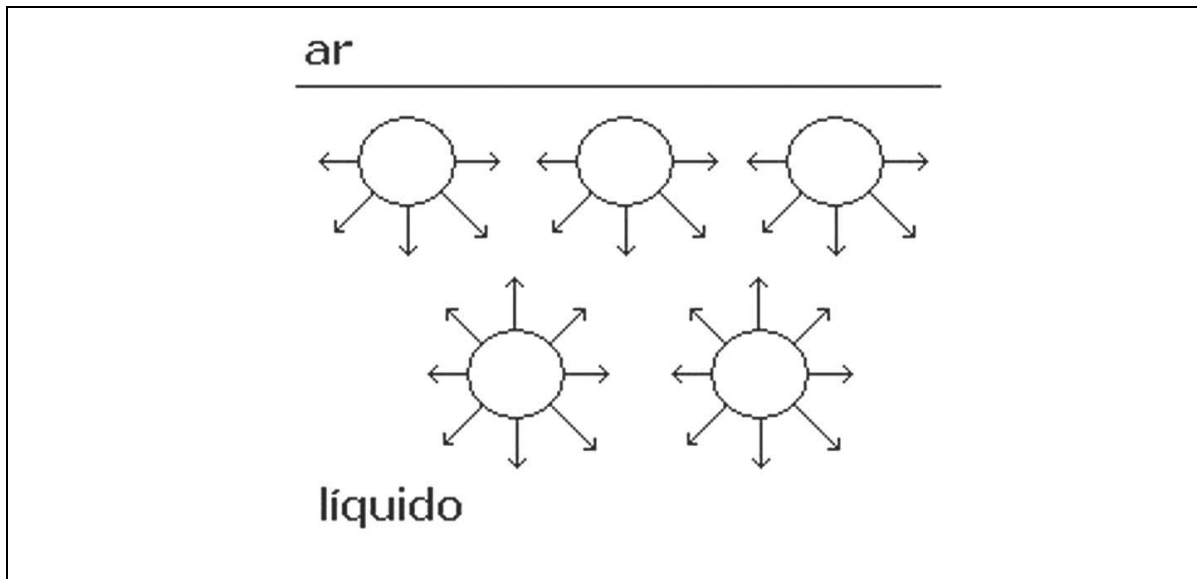


Figura 2.1: Diagrama esquemático comparando as forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido.

Fonte: (JAFELICCI JR. *et al*, 2008).

O ângulo formado entre as superfícies (Figura 2.2 e 2.3), conhecido como ângulo de contato (θ), pode ser usado como uma medida da hidrofobicidade/hidrofilicidade do sólido. Esse ângulo permite a quantificação dos vários graus de afinidade intermediários entre esses dois casos extremos.

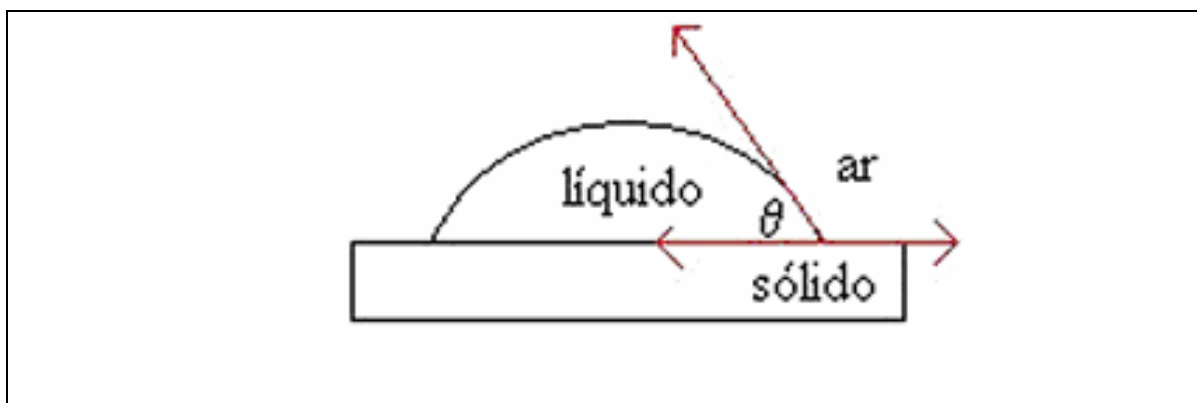


Figura 2.2. Superfícies hidrofílicas que apresentam ângulo de contato menor que 90° .

Fonte: (JAFELICCI JR. *et al*, 2008).

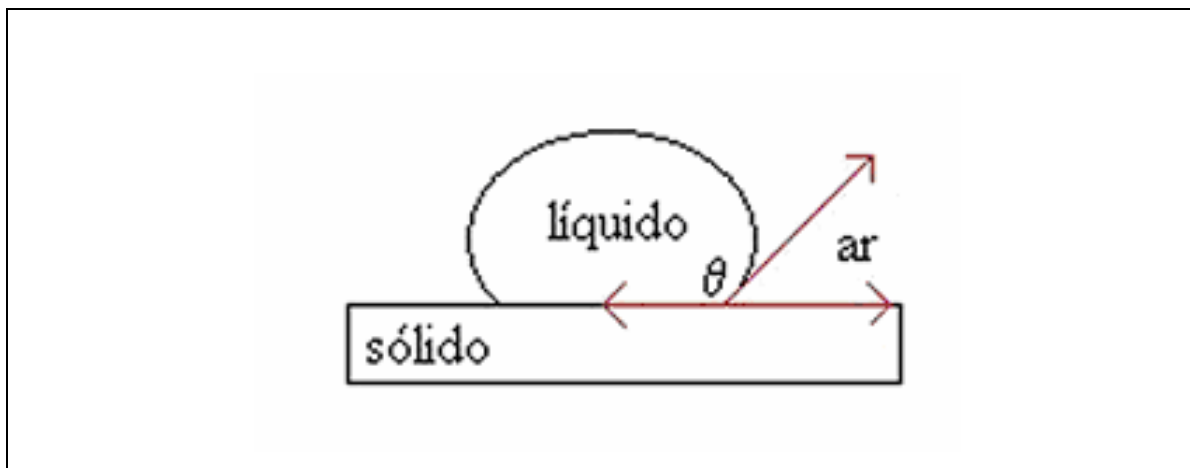


Figura 2.3. Superfícies hidrofóbicas que apresentam ângulo de contato maior que 90° .

Fonte: (JAFELICCI JR. *et al*, 2008).

No processo de flotação algumas partículas aderem às bolhas de ar preferencialmente em relação a outras, pois a superfície dessas partículas é hidrofóbica, fazendo com que a tensão superficial da água expulse a partícula do líquido e promova a adesão da partícula na superfície da bolha de ar. O que não ocorre com os outros componentes hidrofílicos com ângulos de contato pequenos presentes no sistema, que preferem permanecer no meio líquido em vez de aderir à superfície da bolha de ar (VENDITTI, 2004).

Para uma adesão satisfatória, são necessários ângulos de contato de pelo menos 50° a 75° , enquanto que, para uma boa adesão às bolhas, o ângulo de contato deve ser preferencialmente superior a 90° . E como esse ângulo pode rapidamente ser modificado por fatores, tais como substâncias gordurosas na superfície e materiais tenso-ativos, torna-se possível também controlar as condições para a flotação, tendo em vista que nem sempre a partícula desejada é hidrofílica.

Além da natureza físico-química da superfície, o tamanho da partícula também é fator limitante do processo, pois para ser arrastada, a partícula deverá ter dimensões próximas das coloidais. Colóides são sistemas dispersos constituídos de partículas com pelo menos uma dimensão entre 1 a 1000nm. Partículas que têm esse tamanho em uma dimensão (forma de disco) ou em duas dimensões (forma de agulha), mas que são muito maiores em outras dimensões, também se comportam como colóides.

Essa flexibilidade permite que vários sistemas sejam classificados como coloidais e possibilita o emprego da flotação como técnica de separação de misturas em vários processos industriais.

2.3.1 Aplicação da flotação em processos industriais

As primeiras patentes relacionadas ao método de flotação surgiram no século XIX. Em 1860 na Inglaterra, Hayness patenteou a flotação em óleo (*bulk oil flotation*), porém, esse processo não teve aplicação industrial imediata na época (BATISTELI, 2007). De acordo com JAFELICCI JR *et al.* (2008), em 1886, Carrie Everson, estudando química e metalurgia, por meio da experimentação, descobriu a possibilidade da ocorrência da flotação e registrou a patente do processo. No entanto, as patentes mais disputadas, que envolveram grandes somas de dinheiro referem-se à aplicação do processo inicialmente na separação mineral e na extração do cobre a partir da calcopirita (CuFeS_2). Nesse processo, o mineral é pulverizado e combinado com óleo, água e detergentes. As partículas de sulfetos esmagadas e moídas são molhadas por óleo, mas não por água. Então o ar é borbulhado através da mistura; o sulfeto mineral recoberto de óleo adere à bolha de ar e flutua na superfície com a espuma formada; e o resíduo não desejado, pobre em cobre, chamado de ganga, deposita-se na parte inferior. A remoção da espuma é bastante simples e a separação das partículas bastante eficiente (ATKINS e JONES, 2001).

Os processos de flotação com óleos foram renunciados com o aparecimento da flotação em espuma, em função da redução do consumo de óleo, o qual foi substituído por outros reagentes químicos, capazes de tornar os minerais mais seletivos (REIS, 2004).

No Brasil, o processo de flotação surgiu nos anos cinquenta, sendo empregada inicialmente no tratamento de minério de chumbo, na cidade de Panelas, próxima à divisa do Paraná com São Paulo (DE ARAUJO e PERES, 1995). Atualmente no Brasil utiliza-se o método de flotação para o tratamento de minerais de ferro, fosfato, nióbio, ouro, cobre, zinco oxidado, chumbo-zinco, grafita, carvão, potássio, níquel, fluorita, magnesita, feldspato, barita, talco, tungstênio e resíduo hidrometalúrgico contendo prata (JAFELICCI JR. *et al.*, 2008).

A aplicação na separação de minerais é o emprego mais convencional da flotação, seguido de seu uso na recuperação de corantes em indústrias de papel, tratamento de água e esgoto. Pesquisas recentes ampliaram o uso da flotação em processos tais como despoluição de rios, separação de plástico e até mesmo separação de microrganismos (JAFELICCI JR. *et al.*, 2008).

A flotação por ar disperso utilizado nos projetos de despoluição, como nos lagos dos parques do Ibirapuera e da Aclimação, no município de São Paulo, e nos córregos que

abastecem esses lagos, engloba as etapas de separação do lixo trazido pelas chuvas; introdução de substâncias na água que reduzem a acidez e iniciam o processo de coagulação dos poluentes; injeção de oxigênio por baixo do tanque que arrasta as partículas sólidas para a superfície, onde uma draga coleta todo o lodo formado no processo e o encaminha para as estações de tratamento de esgoto (SABESP, 2006).

2.3.2 Flotação de Minério de Ferro

Com a redução das reservas de alto teor em minério de ferro, os processos de concentração tornaram-se indispensáveis para as empresas produtoras, necessitando de produtos finais com uma qualidade mais elevada. A primeira planta de flotação de minério de ferro foi implantada em 1954. A concentração de minérios de ferro de baixo teor iniciou-se com a flotação aniônica direta dos minerais de ferro, usando-se sulfonato de petróleo em conjunto com óleo combustível, ácidos graxos e hidroxamatos como coletores. Esse método é pouco utilizado atualmente, tendo sido substituído, com sucesso, pela flotação catiônica reversa, a partir dos anos sessenta (BATISTELI, 2007).

Na década de 60, implementou-se o processo de flotação aniônica reversa, utilizando íons de cálcio para a ativação da sílica, que era flotada em condições básicas por ácido graxo. Neste processo ocorre a depressão da hematita, esta ficando no fundo da célula de flotação, sendo os reagentes utilizados o amido em forma de gel e a dextrina (REIS, 2004).

A técnica da flotação catiônica reversa consiste em flotar o quartzo e deprimir a hematita, em um processo de separação que utiliza as diferentes características de superfície dos minerais. Nesse processo, as partículas minerais sólidas heterogêneas são imersas num meio fluido, frequentemente a água, pelo qual se faz passar um fluxo gasoso, usualmente o ar (BATISTELI, 2007).

A seletividade da técnica de flotação é fundamentada no processo em que a interface sólido/líquido de distintas espécies minerais pode apresentar diferentes graus de hidrofiliabilidade. Segundo BATISTELI (2007), a hidrofiliabilidade de uma partícula está associada à “molhabilidade” da partícula pela água, ou seja, partículas mais hidrofílicas possuem maior afinidade por água.

A separação entre partículas hidrofóbicas e partículas hidrofílicas é aceitável fazendo-se cruzar um fluxo de ar através de uma suspensão aquosa contendo as duas

espécies. As partículas hidrofóbicas seriam carregadas pelo ar e aquelas hidrofílicas permaneceriam em suspensão.

Para que o processo seja viável, é necessária a obtenção de um concentrado com um alto teor de mineral de interesse acompanhado de uma boa recuperação do mesmo. Todavia, sabe-se que, normalmente, quanto maior o teor do concentrado, menor a recuperação do mineral de interesse.

No processo de flotação catiônica reversa do minério de ferro, o quartzo é removido pelo ar, pois a hematita é mais abundante, o que dificulta sua remoção na espuma (CHAVES, 2001).

Muitas mineradoras utilizam coletores catiônicos (éter-amina e éter-diamina) para flotar o quartzo e amido para deprimir o minério. Esses reagentes serão discutidos no próximo item.

2.4 Reagentes Utilizados na Flotação Catiônica Reversa do Minério de Ferro

Os compostos de aminas têm sido utilizados na flotação de minerais desde o final dos anos 30. No Brasil, esses produtos estão entre os principais reagentes utilizados pela indústria mineradora. Dentre os compostos de aminas utilizados destacam-se as éter – aminas, que são muito utilizadas na flotação de minério de ferro. Na Figura 2.4 pode - se observar o percentual de gastos correspondente a alguns insumos necessários ao processo de uma grande mineradora do estado de Minas Gerais (BATISTELI, 2007). As éter – aminas possuem um elevado custo, porém são de grande importância no processo de concentração de minério de ferro.

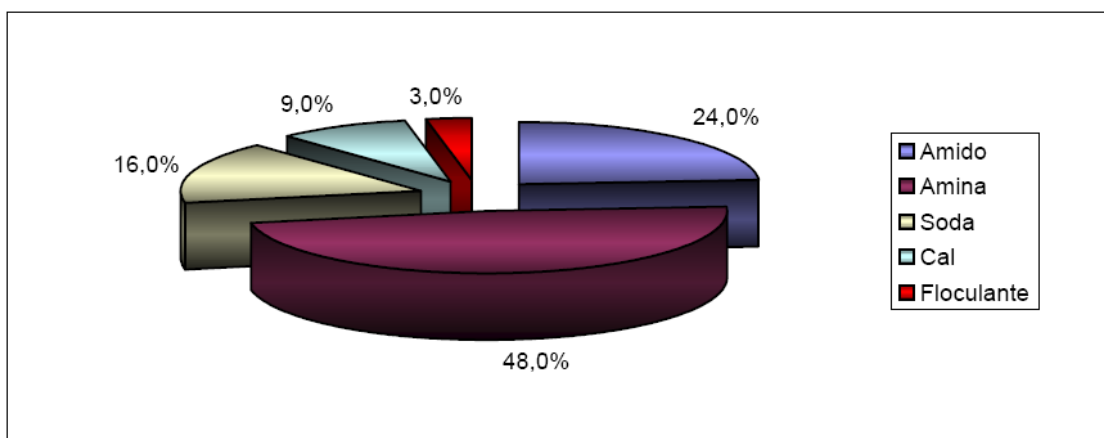


Figura 2.4 – Percentual de desembolso por insumo de uma grande mineradora de MG.

Fonte: (BATISTELI, 2007).

Apenas em uma grande mineradora de MG, com dados de 2005, consumiu-se cerca de 1500 toneladas de éter-amina em um ano, sendo o preço estimado para este insumo de R\$8,00/Kg (informação verbal)¹, o que representou aproximadamente 48% dos gastos totais com reagentes, para esta empresa (BATISTELI, 2007).

As aminas graxas são compostos que contém um ou mais átomos de nitrogênio ligados a um grupo alquil de 6 ou mais átomos de carbono, observados nas Figuras 2.5 e 2.6. As cadeias carbônicas podem variar no tamanho e grau de insaturação, as quais dependem da matéria prima utilizada, além disso, as mesmas constituem a porção hidrofóbica das aminas. As principais fontes dessas cadeias carbônicas são os ácidos graxos, derivados de óleos vegetais e gorduras animais (ARAUJO, 2007). Tanto o coletor quanto o depressor possuem uma cadeia carbônica que apresenta uma parte polar hidrofílica, e outra parte apolar, hidrofóbica (CHAVES, 2001). A éter-amina, na presença de amido, adsorve o quartzo sobre sua superfície, tornando-o hidrofóbico o que promove a flotação. A sílica é considerada inútil no processo de beneficiamento do minério de ferro, sendo coletados através de bolhas de ar e posteriormente descartados para barragens de rejeito.

¹ Notícia obtida em conversa com funcionário de uma mineradora do Estado de Minas Gerais em 02/02/2009.

Os coletores catiônicos são sempre adquiridos através de marcas comerciais. Nos ensaios de flotação de bancada e na identificação de microorganismos, do presente estudo foram utilizadas as éter – aminas, produzidas pela Empresa Clariant®. Nesse trabalho foram utilizados a éter – amina Flotigan EDA 3B e a éter – diamina Flotigan 2835, que podem ser visualizadas nas Figuras 2.5 e 2.6.

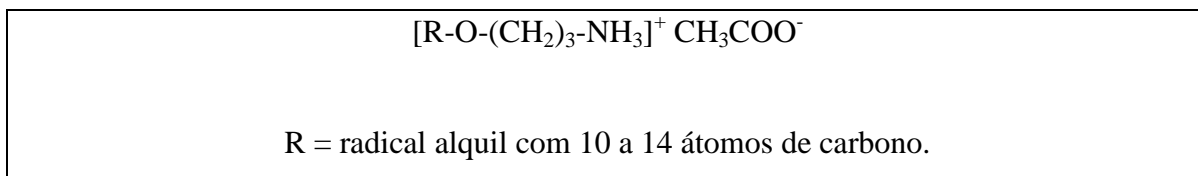


Figura 2.5. Composição química Flotigan EDA 3B.

Fonte: (ARAUJO, 2007).

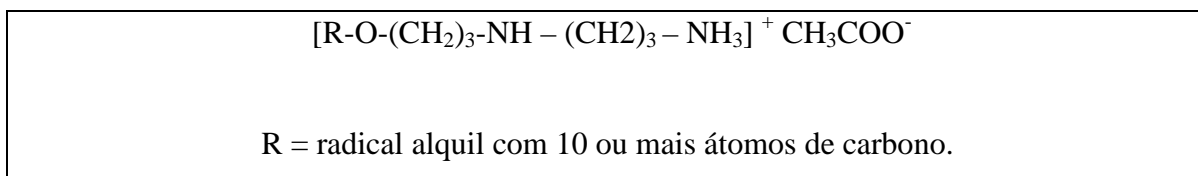
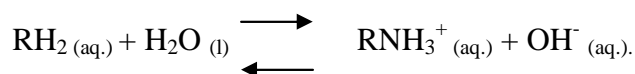


Figura 2.6. Composição química Flotigan 2835.

Fonte: (ARAUJO, 2007).

A solução de éter–amina (25% monoamina e 75% diamina em massa) é utilizada como coletor catiônico para sílica por uma mineradora do Estado de MG. Sua ionização é descrita na equação 2.1. Esse processo ocorre em solução aquosa por protonação.



(Equação 2.1)

Fonte: ARAUJO, 2007

Em condições naturais, tanto as partículas de hematita quanto as de quartzo possuem afinidade pela água. Devido a este fato, durante o processo de flotação, o amido deve ser adicionado antes do coletor, pois este confere a hematita forte propriedade hidrofílica.

O componente básico do amido é o monossacarídeo α -D-glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Este amido, ao ser utilizado em flotação, necessita passar por um processo denominado de

gelatinização, que consiste em adicionar uma solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) ao amido (CHAVES, 2001). Este processo favorece a capacidade que os grânulos de amido têm de absorver água quando molhados ou expostos à umidade. Essa solução de NaOH auxilia também na flotação elevando o potencial hidrogeniônico (pH) do meio, uma vez que o pH ótimo para o processo de flotação está na faixa de 9,5 a 10,5, em que a superfície do quartzo é altamente negativa e incide a maior diferença das cargas superficiais entre a hematita e o quartzo (BATISTELI, 2007)

Após a utilização dos compostos de aminas no processo de flotação, as mesmas são descartadas para as barragens de rejeito. Estima-se que aproximadamente 5500 toneladas de derivados de amina sejam utilizados anualmente no Brasil em processos de flotação (NEDER, 2005). Houve um grande aumento do consumo de éter-amina entre 2005 e meados de 2008, porém o caos no sistema financeiro internacional atual está refletindo na situação das indústrias automobilísticas, da de construção civil e de eletroeletrônicos que utilizam o aço como insumo (LEITÃO, 2009). A Companhia Vale do Rio Doce (Vale) anunciou um corte na produção do minério de ferro em volume equivalente a 30 milhões de toneladas métricas anuais. O objetivo, segundo a empresa, é adequar-se ao cenário de desaceleração do crescimento da economia global (VALE, 2009).

2.5 Método do Verde de Bromocresol

Os métodos colorimétricos, envolvendo o uso de corantes orgânicos, foram utilizados intensamente para análise qualitativa e quantitativa de surfactantes e sais de amônio (MUKERJEE, 1956, AUERBACH, 1943). O princípio do método do verde do bromocresol consiste na formação de um sal de amônio quaternário, entre a éter-amina e o corante, em clorofórmio.

Para determinados corantes ácidos as aminas graxas formam compostos corados de adição que contrariamente ao corante de partida, são solúveis em solventes orgânicos, como por exemplo, o clorofórmio. Assim, se a um sistema de duas fases, clorofórmio e solução aquosa de verde de bromocresol, tamponada em pH=5, coloca-se uma solução diluída de sal amínico e se agita, o clorofórmio se tingirá de amarelo.

Portanto o grau de coloração do clorofórmio depende da concentração da amina presente na amostra analisada. Dessa forma, através da comparação com as curvas padrões,

é possível determinar fotometricamente a intensidade da tonalidade de amarelo fazendo uma quantificação indireta da éter-amina presente na amostra.

2.6 Análise Granulométrica

Granulometria significa medir a dimensão de partículas de diferentes tamanhos por meio de escalas convencionais que tem aberturas padronizadas pelos quais os grãos de minério de ferro possam passar ou não (SANTOS, 2008).

Na Tabela 2.2 estão relacionadas as faixas granulométricas nas escalas Tyler e Richard.

Tabela 2.2. Escalas Granulométricas utilizadas

<i>Escala Tyler</i>		<i>Escala Richards</i>		
Mesh (#)	mm	Mesh (#)	mm	Polegadas
100	0,148	100	0,149	0,0059
150	0,1046	150	0,105	0,0041
200	0,074	200	0,074	0,0029
270	0,053	270	0,053	0,0021
325	-	325	0,044	0,0017

Fonte: (SANTOS, 2008).

A análise granulométrica de partículas sólidas compreende a determinação do tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho (LIMA *et al*, 2001). A análise é feita através de peneiras de diferentes aberturas e que são padronizadas internacionalmente. Cada peneira tem um número de aberturas por polegada linear denominado “mesh”. Logo, quanto maior o “mesh”, maior o número de aberturas e, conseqüentemente, mais fino deverá ser o grão para que passe por ela. Assim, para materiais grosseiros, usam-se peneiras de baixo “mesh” e para finos usam-se peneiras com maior “mesh” (BROCCHI, 2001). Usa-se a simbologia (+) para designar que o material ficou retido na peneira e (-) para o material que passou da mesma.

Existem diversas técnicas de análise granulométrica, que se aplicam a faixas granulométricas bem definidas. A escolha da técnica adequada para se efetuar a análise granulométrica de um determinado material vai depender do tamanho das partículas presentes (LIMA, 2001).

2.7 Toxicologia de Compostos Nitrogenados

As éter-aminas são compostos nitrogenados e a importância da quantificação deste insumo está nos impactos ambientais e na saúde do homem.

2.7.1 Aminas

Ainda é precária a legislação no Brasil a respeito de aminas em efluentes de mineração, não havendo legislação específica sobre este insumo. De acordo com a Portaria 518/ Ministério da Saúde (2004) os padrões de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde estão descritas abaixo:

- Nitrato: 10mgL^{-1} em N.
- Nitrito: $1,0\text{mgL}^{-1}$ em N.
- Nitrogênio amoniacal: $1,5\text{mgL}^{-1}$ em NH_3 .

Em relação à disposição de amina em corpos hídricos, a Resolução Conama 357 (2005) estabelece limites individuais para cada substância em cada classe. Segundo essa resolução os padrões para amônia livre são:

- Águas de classe I e II – $0,02\text{mgL}^{-1}$
- Águas de classe III – $1,0\text{mgL}^{-1}$

É necessária a verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido (RESOLUÇÃO CONAMA 357, 2005).

2.7.2 Nitratos (NO_3^-)

Nitrogênio inorgânico pode existir no estado livre como gás, nitrito, nitrato e amônia. Nas águas subterrâneas os nitratos ocorrem em teores em geral abaixo de 5mgL^{-1} . Nitritos e amônia são ausentes, pois são rapidamente convertidos a nitrato pelas bactérias. Segundo o padrão de potabilidade da Organização Mundial de Saúde (OMS), uma água não deve ter mais do que 10mgL^{-1} de NO_3^- (UFPA, 2008)

No sistema digestivo o nitrato é transformado em nitrosaminas, que são substâncias carcinógenas. Crianças com menos de três meses de idade possuem, em seu aparelho digestivo, bactérias que reduzem o nitrato a nitrito. Este se liga muito fortemente a moléculas de hemoglobina, impedindo-as de transportarem oxigênio para as células do organismo. A deficiência em oxigênio leva a danos neurológicos permanentes, dificuldade de respiração e em casos mais sérios à morte por asfixia. Aos seis meses de idade a concentração de ácido hidrolórico aumenta no estômago, matando as bactérias reductoras de nitrato.

Das formas bioquimicamente interconvertíveis do ciclo do nitrogênio, as que têm maior interesse no estudo de águas e de águas residuárias são o nitrito, a amônia e o nitrogênio orgânico.

O nitrato ocorre em quantidades pequenas em águas superficiais, e pode atingir níveis elevados em águas subterrâneas. Segundo REIS (2004) águas de abastecimento contendo quantidades excessivas de nitrato podem ser causadoras de metahemoglobinemia em crianças, tornando-as apáticas, sonolentas e pele apresentando uma coloração azulada, e seu consumo está também relacionada com a incidência do Câncer de Estômago (INCA, 2008).

Analicamente os nitratos podem ser determinados pelo método do eletrodo ou por métodos espectrofotométricos, como por exemplo, o espectrofotométrico no ultravioleta no visível com redução prévia com zinco, O método espectrofotométrico no ultravioleta em geral é limitado devido ser influenciado pela presença de substâncias orgânicas.

2.7.3 Nitrito (NO_2^-)

No meio ambiente, o nitrito encontra-se em pequenas proporções. Em conjunto com os nitratos, os nitritos são utilizados para conservar carnes, mantendo a cor e inibindo o crescimento de microrganismos, no entanto os nitritos podem formar nitrosaminas que são cancerígenas (REIS, 2004).

O nitrito é tóxico para os seres humanos e animais, sendo comumente produzido em ambientes anaeróbios por diversos microrganismos. O íon nitrito, quando presente em águas de abastecimento humano, age na forma mais agravante na saúde em comparação com os íons nitrato. Já em corpos hídricos se encontrados em determinadas concentrações são tóxicos para os peixes.

Para determinação de nitritos utiliza-se ácido sulfanílico em meio ácido para formação de um azo-composto. Este azo-composto sofre um acoplamento azóico com a alfa-naftilamina, formando um composto altamente conjugado. Esta conjugação permite ao composto ter uma cor característica, rosa, que permite a quantificação deste por espectrofotometria.

2.7.4 Amônio (NH₄⁺)

O cation amônio é um íon poliatômico carregado positivamente com fórmula química NH₄⁺, sendo formado por protonação do amoníaco (NH₃). De acordo com REIS (2004), a relação do pH com a distribuição relativa de NH₄⁺ e NH₃ pode ser observado na tabela 2.3.

Tabela 2.3. Distribuição relativa de NH₄⁺ e NH₃ em função do pH.

<i>pH</i>	<i>% de íon amônio (NH₄⁺)</i>	<i>% de amoníaco (NH₃)</i>
6,0	100	0
7,0	99	1
8,0	96	4
9,0	75	25
10,0	22	78
11,0	4	96

Fonte: (Reis, 2004).

A amônia é encontrada na água na forma de NH₃ (amônia) e de NH₄⁺ (amônio), o primeiro é altamente tóxico, ocorrendo em água com pH acima de 8,0. Com pH neutro a concentração de NH₃ é relativamente baixa.

De acordo a Deliberação Normativa Conjunta COPAM²/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008 os padrões para nitrogênio amoniacal total são:

Tabela 2.4. Padrões de nitrogênio amoniacal total em função do pH.

	<i>pH ≤ 7,5</i>	<i>7,5 < pH ≤ 8,0</i>	<i>8,0 < pH ≤ 8,5</i>	<i>pH > 8,5</i>
Águas de classe I e II	3,7mgL ⁻¹	2,0mgL ⁻¹	1,0mgL ⁻¹	0,5mgL ⁻¹
Águas de classe III	13,3mgL ⁻¹	5,6mgL ⁻¹	2,2mgL ⁻¹	1,0mgL ⁻¹

Fonte: COPAM (2008).

Concentração de amônia total em torno de $6,0\text{mgL}^{-1}$ pode ocasionar alguns problemas aos peixes, principalmente com baixos níveis de oxigênio.

O método usual para determinação de Amônia é o de Nessler, porém nesse trabalho foi utilizado o método do Amônio – método do Indofenol.

Em meio alcalino, na presença de tartarato de sódio e potássio, ocorre à reação de amônia com hipoclorito formando a Monocloroamina. A Monocloroamina, em presença de nitroprussiato de sódio, reage com o Timol formando o Indofenol. O composto absorve no comprimento de onda de 690nm.

²COPAM: Conselho de Política Ambiental

2.8 Biodegradabilidade, Toxicidade e Manuseio de Éter-amina

A preocupação com o impacto ambiental das atividades mineradoras sempre foi um tema bastante abordado pela indústria (NEDER, 2005). O uso de produtos químicos em processos de flotação se insere nesse contexto, pois a maior parte dos compostos usados na etapa de concentração, como as éter-aminas, são descartadas para barragens de rejeitos, onde após um período são degradadas (CHAVES, 2001). Estudo anterior mostrou que o processo de degradação, nas barragens de rejeito, ocorre através de microorganismos (ARAUJO, 2007).

De acordo com ARAUJO (2007), foi identificada em amostras provenientes da barragem de rejeitos a bactéria como responsável pela degradação, a *Serratia marcescens bizio 1823^{AL}*, e nas amostras da flotação em bancada, a *Enterobacter cloacae*. Os estudos realizados sobre o comportamento das bactérias mostraram que o minério de ferro exerce papel fundamental fornecendo os minerais essenciais para o seu crescimento. Os testes de biodegradação realizados com a *Serratia marcescens bizio 1823^{AL}* revelaram a grande influência da temperatura e da concentração na velocidade de degradação das éter-aminas EDA 3B (ARAUJO, 2007).

Alguns estudos sobre a degradação de aminas graxas por microorganismos têm sido realizados. YOSHIMURA *et al.* (1980) estudou a degradação de várias aminas graxas e utilizou a bactéria *Pseudomonas sp.* Através do monitoramento da demanda bioquímica de oxigênio observou-se então a suscetibilidade de aminas graxas para biodegradação (YOSHIMURA *et al.*, 1980). VAN GINKEL *et al.* (1995), também estudaram a biodegradação da dodecilamina pela *Pseudomonas sp.*, em 7 dias houve a degradação cerca de 80% da amina pela bactéria. Outra bactéria utilizada em estudos de biodegradação foi a *Bacillus polymyxa*, a qual mostrou ser capaz de biodegradar a dodecilamina, a bactéria estaria retirando do meio o carbono e o nitrogênio requeridos para o seu crescimento, gerando no meio polissacarídeo, proteínas e ácidos graxos durante o metabolismo (DEO e NATARAJAN, 1998).

Em estudos realizados com *Tenebrio molitor* e ratos albinos, linhagem Wistar, em relação à toxicidade das aminas, a absorção desse insumo por via oral pelo organismo é baixa e a DL_{50}^3 é maior que a indicada pela ABNT para resíduos de classe I. Os efeitos toxicológicos da amina apontam que quando a amina é absorvida pelo organismo, pode ocasionar leucopenia (CHAVES, 2001).

Praticamente todos os derivados de amina são classificados como perigosos, podendo gerar irritação nos olhos e a pele. Emitem vapores amoniacais e se inalados, podem ocasionar náuseas ou vômitos, e deve-se redobrar o cuidado no caso de ingestão acidental (NEDER, 2005). O manuseio da amina deve ser feito com toda segurança possível, sendo indispensável o uso de equipamentos de proteção individual (EPI).

³DL₅₀: Dose letal de uma substância química suficiente para matar 50% de um grupo de animais da mesma espécie, quando administrada pela mesma via.

3 METODOLOGIA

A amostra de minério utilizada para os testes em bancada foram coletadas do underflow do hidrociclone que alimenta a flotação convencional de uma mineradora do Estado de MG. A partir de um lote de 100Kg de minério de ferro foram realizadas homogeneizações, sucessivos quarteamentos e peneiramento a seco, para obtenção de amostras de 1150g para os ensaios de flotação de cada faixa granulométrica.

3.1 Análise Granulométrica

A distribuição de granulometria foi determinada por meio do peneiramento a seco. Esse processo foi realizado no laboratório de Tratamento de Minério localizado no prédio do Departamento de Geologia (DEGEO) da UFOP. A separação granulométrica foi realizada através da série Tyler de peneiras. Foram utilizadas peneiras com abertura variando de - 0,149 a + 0,044mm. Em cada peneiramento foram utilizados 300g de minério de ferro, no tempo de 15 minutos.

3.2 Caracterização das Éter-aminas

Os coletores utilizados para os testes foram a éter-monoamina Flotigam EDA 3B e éter-diamina Flotigam 2835, ambas produzidas e distribuídas pela empresa Clariant®.

3.3 Metodologias Aplicadas para Quantificação das Éter-aminas

3.3.1 Método do Verde de Bromocresol

Foram utilizados padrões de 5, 10, 25, 40 e 50mgL⁻¹ de solução éter-monoamina (Flotigam EDA-3B) e éter-diamina (Flotigam F 2835) em uma mistura de 75,0% e 25,0% em massa, respectivamente.

Colocou-se em um funil de separação 25mL de clorofórmio, adicionou-se 10mL de solução de verde de bromocresol e acrescentou 10mL da amostra a ser quantificada. Agitou-se o funil. Retirou-se o solvente orgânico, já com a coloração amarelada para posterior leitura.

O aparelho para leitura de absorvância utilizada foi o espectrofotômetro Biospectro modelo 2500UV, com comprimento de onda de 405nm, e cubeta de vidro de 10mm. O branco para leitura foi feito com água destilada, substituindo as amostras.

3.4 Ensaios de Flotação e Extração das Éter-aminas nas Diversas Frações

Cada fração granulométrica, bem como o minério sem peneiramento, foram submetidos a flotações realizadas em laboratório.

Os experimentos foram realizados em uma célula de flotação da marca Denver com uma cuba de 2 litros a 1200 rotações por minuto (rpm).

As etapas da flotação em bancada são descritas de acordo com o fluxograma da Figura 3.1.

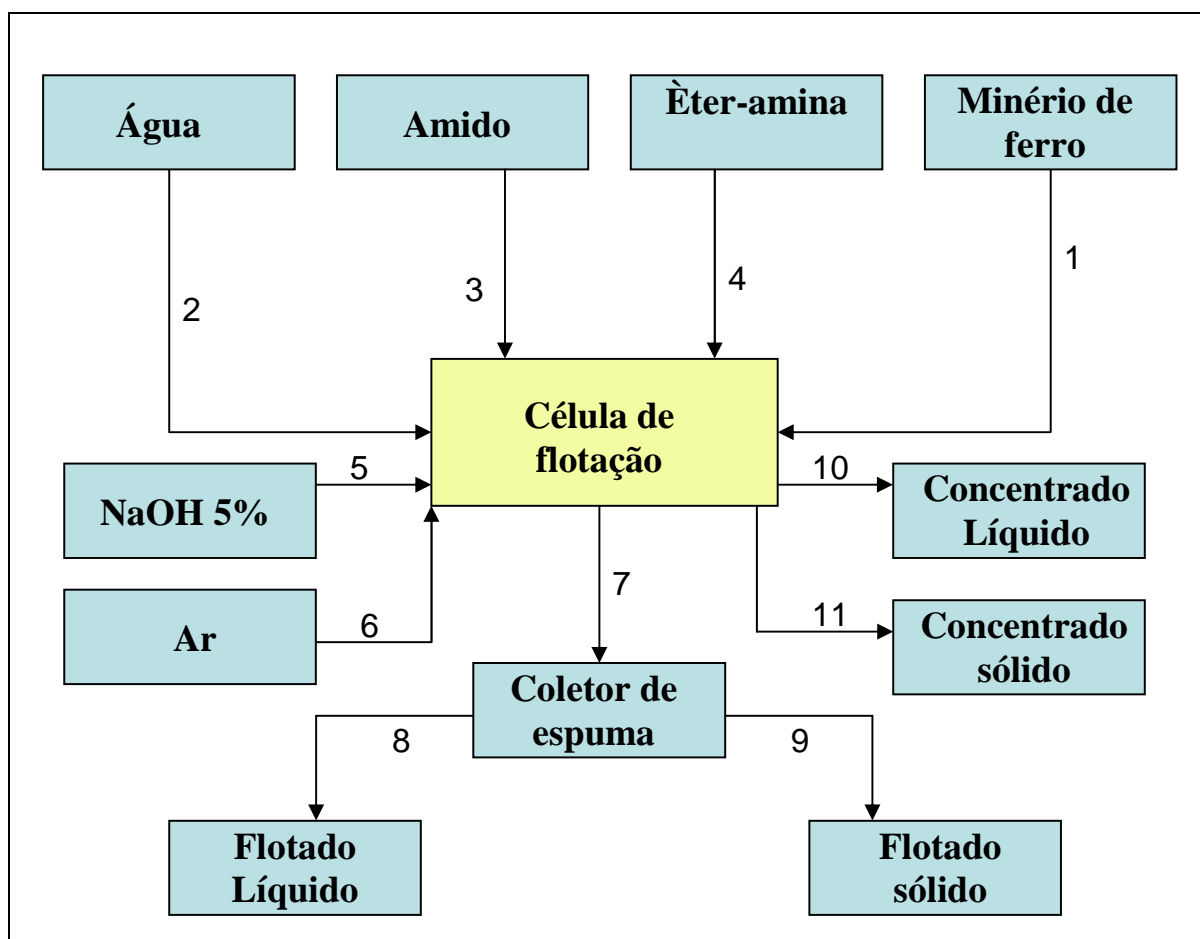


Figura 3.1. Fluxograma simplificado da flotação de minério de ferro em bancada.

Etapa 1: Colocou-se 1150g da amostra de minério de ferro na célula de flotação;

Etapa 2: Adicionou-se 1400mL de água (Figura 3.2), com posterior agitação por 1 minuto (Figura 3.3), em 1200rpm (Figura 3.4);

Etapa 3: Adicionou-se o depressor (amido gelatinizado), com posterior agitação por 5 minutos, a fim de promover o condicionamento do amido adicionado (Figura 3.5);

Etapa 4: Adicionou-se 4,6ml do coletor, uma mistura de 75% em massa de éter-monoamina (Flotigam EDA-3B) e 25% em massa de éter-diamina (Flotigam F 2835) (Figura 3.6);

Etapa 5: Ajustou-se o pH para 10,5, com posterior agitação da célula por 1 minuto;

Etapa 6: Iniciou-se a flotação com agitação e a introdução de ar ao sistema, com término da flotação depois de decorridos 5 minutos (Figura 3.7);

Etapa 7: Separou-se o flotado do concentrado (Figura 3.8);

Etapa 8: Flotado líquido com medição de volume, centrifugado para posterior análise pelo método do verde de bromocresol;

Etapa 9: Flotado sólido com medição de peso, secagem para posterior análise pelo método verde de bromocresol;

Etapa 10: Concentrado líquido com medição de volume, centrifugado para posterior análise pelo método verde de bromocresol.

Etapa 11: Concentrado sólido com medição de peso, secagem para posterior análise pelo método verde de bromocresol.



Figura 3.2: Adição de água ao minério de ferro na célula de flotação.



Figura 3.3: Agitação do minério de ferro por 1 minuto no processo de flotação.



Figura 3.4: Rotações por minuto na célula de flotação (1200 rpm).



Figura 3.5: Adição do depressor no processo de flotação.



Figura 3.6: Adição do coletor no processo de flotação.



Figura 3.7: Início da flotação com agitação e introdução de ar ao sistema.



Figura 3.8: Separação do flotado e concentrado.

3.5 Extração de Éter-amina nas Amostras Líquidas e Sólidas

Para avaliar o rendimento de extração e quantificação do minério de acordo com a granulometria os ensaios de flotação foram realizados em triplicata.

3.5.1 Amostras líquidas

Após a flotação, o concentrado líquido e o flotado líquido foram centrifugados e não filtrados como em experimentos anteriores (ARAUJO, 2007), pois verificou – se que uma pequena fração de éter-amina estava ficando retida no papel de filtro faixa azul, durante o processo.

Submeteu-se a parte líquida do flotado e concentrado à centrifugação por 10 minutos, em velocidade de 3500rpm, para retirar os particulados em suspensão (Centrifuga: Fanem/ Excelsa Baby I/ mod.206). Posteriormente, as frações foram analisadas utilizando-se o método colorimétrico do verde de bromocresol.

3.5.2 Amostras sólidas

Inicialmente, foram realizados vários testes de extração de éter-amina da parte sólida (flotado e concentrado) em contato com água destilada, sob agitação. Em seguida foi analisada a concentração de éter-amina dessorvida, de acordo com o método do verde de bromocresol.

Para estes testes, dois parâmetros foram avaliados com massa constante de 10g:

- Variação do pH: Os testes foram realizados variando o pH de 5,0 e 7,5. A correção do pH, na mistura água/sólido, foi realizada durante a agitação, utilizando NaOH 5%.
- Variação do tempo de contato: Para cada amostra do concentrado/flotado sólido: em pH = 5, com tempo de agitação de 10 minutos, em pH= 7,5, tempo de 30 minutos.

Posteriormente, foram feitos testes das frações sólidas, com 10g da amostra seca, em 100mL de clorofórmio sob agitação manual, com auxílio de um bastão de vidro, por 10 minutos. Retirou-se uma alíquota de 25mL. Em um funil de separação, foram colocados

25mL da amostra, 10mL do verde de bromocresol e 10mL de água destilada. Agitou-se e mediu-se a absorvância.

3.6 Determinação do Teor de Ferro Total

Em todas as amostras sólidas (flotado/concentrado) obtidas nos testes de flotação em bancada, foram feitas as determinações de teor de ferro total por método de redução por Cloreto de Titânio (III) (Norma NBR ISO 9507).

A determinação do teor de ferro consiste na análise química de uma amostra de minério de ferro, e posterior oxidação do íon ferroso (Fe^{+2}) a íon férrico (Fe^{+3}) pelo dicromato de potássio na presença do indicador difenilamina.

Este tratamento da amostra foi realizado em quatro etapas: ataque ácido, redução de ferro por estanho, oxidação de estanho por titânio e oxidação de titânio por dicromato.

O procedimento adotado consistiu em pesar uma amostra com massa entre 0,3800 e 0,4000g e precisão de 0,0001g. Transferiu-se a amostra para um erlenmeyer de 250mL. Adicionou-se cerca de 10 gotas de Cloreto de Estanho (II) (SnCl_2) e 20mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Iniciou-se o aquecimento em uma placa aquecedora com a temperatura em torno de 100°C, mas atentou-se para um máximo de 120°C. Aguardou-se a digestão da amostra, promovendo a dissolução de óxido de ferro, resultando na formação de íons Fe^{+3} .

Adicionou-se gotas de SnCl_2 enquanto ocorria o ataque da amostra, sob agitação até a solução ficar amarelo pálido. Após estas etapas retirou-se da chapa aquecedora. Diluiu-se a solução presente no erlenmeyer com aproximadamente 100mL de água destilada lavando as paredes. Adicionou-se aproximadamente 10 gotas de Índigo de Carmin 1g.L^{-1} à solução que ficou azulada. Adicionou-se a solução de Cloreto de Titânio (III) (TiCl_3) gota a gota, agitando até a solução da amostra ficar descolorida. Em seguida adicionou-se gotas de TiCl_3 em excesso. Adicionou-se cinco gotas de Índigo de Carmin e agitou-se.

Resfriou-se a solução da amostra, até que esta chegou à temperatura ambiente. Logo em seguida, adicionaram-se gotas de Dicromato de Potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 1g.L^{-1} , e sob agitação constante, obteve-se uma coloração azul persistente. Pouco antes da titulação, adicionou-se 20mL da mistura ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$). Iniciou-se o processo de titulação da amostra com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,01667\text{ mol.L}^{-1}$ até a viragem do

indicador. A solução obtida apresentou uma coloração violeta. O volume gasto no processo de titulação foi registrado.

O cálculo do teor de ferro foi obtido de acordo a equação 3.1:

$$\%Fe = 0,5585 \cdot V_{\text{amostra}} / m_{\text{amostra}}$$

(Equação 3.1)

Fonte: ARAUJO, 2007

Onde:

V_{amostra} = volume, em mL, gasto de Dicromato ($0,01667 \text{ mol.L}^{-1}$) na titulação

m_{amostra} = massa total, em gramas, da amostra pesada.

Para a recuperação de ferro foi utilizada a equação da equação 3.2:

$$\% R = [1 - (m_{\text{flot}} \cdot tFe_{\text{flot}}) / (m_{\text{flot}} \cdot tFe_{\text{flot}} + m_{\text{conc}} \cdot tFe_{\text{conc}})] \cdot 100$$

(Equação 3.2)

Fonte: ARAUJO, 2007

Onde:

%R= Recuperação de ferro

m_{flot} = massa do flotado, obtido nos testes de flotação

tFe_{flot} = teor de Ferro total do flotado

m_{conc} = massa do concentrado, obtido nos testes de flotação

tFe_{conc} = teor de Ferro total do concentrado

3.7 Metodologia para Determinação de Nitrito, Nitrato e Amônia

Amostras provenientes de rejeitos de flotação gerados por uma mineradora do Estado de Minas Gerais foram analisadas para determinar se o nitrogênio derivado das éter-aminas estaria sendo convertido em nitrito, nitrato e amônia.

3.7.1 Nitrito

Na metodologia para análise de nitrito, mediu-se 50mL das amostras, adicionou-se 1,0mL de solução de ácido sulfanílico e esperou-se por quatro minutos. Adicionou-se na amostra 1,0mL de acetado de alfaftilamina e foi realizada a homogeneização (CHAVES,2001).

Esperou-se quinze minutos e em seguida leu-se a absorvância no equipamento de marca Femto 600 Plus, no comprimento de onda de 543nm. Foi preparado o branco para leitura repetindo-se o mesmo procedimento acima, porém, utilizando água destilada.

3.7.2 Nitrato

Pipetou-se 50mL da amostra e colocou-a em um béquer de 100mL. Adicionou-se 1,0mL de solução HCl 1molL^{-1} e 1,0mL de solução de ácido sulfanílico, homogeneizou-se. Acrescentou-se aproximadamente 40g de zinco granulado e 0,5g de NaCl deixando reagir por oito minutos, fazendo apenas uma agitação manual com bastão de vidro.

Filtrou-se a solução para a recuperação do zinco, em funil de Buchner sem papel de filtro, e adicionou-se 1,0mL de alfaftilamina e 1,0mL de acetado de sódio 2molL^{-1} , deixando reagir por cinco minutos. Houve desenvolvimento de uma coloração rosa. Preparou-se uma prova em branco substituindo a amostra por água destilada. Fez-se a leitura de absorvância no Femto 600 Plus no comprimento de onda de 543nm (CHAVES,2001).

3.7.3 Amônia : Método do Amônio – Método do Indofenol.

Previamente, para as análises de amônia, foram realizados testes com a amostra e clorofórmio para retirar éter-amina presente.

O método utilizado foi o do Indofenol. Pipetou-se 10,0 mL da amostra para um béquer de 50mL. Adicionou-se 1,3mL do reagente R1. Agitou o reagente R2 e adicionou-se oito gotas. A mistura foi agitada e deixada em repouso por cinco minutos.

Adicionaram-se oito gotas do reagente R3. Após cinco minutos foi realizada a leitura no espectrofotômetro Femto 600 Plus com o comprimento de onda de 690nm, contra um branco. Na preparação do branco, pipetou-se 10mL de água destilada livre de amônia e adicionou-se os reagentes R1, R2 e R3 como anteriormente (CHAVES,2001).

Onde:

R1 = Hidróxido de sódio, tartarato de sódio e potássio.

R2 = Hipoclorito de sódio.

R3 = Timol, Isopropanol, nitroprussiato.

3.8 Análise Química do Minério de Ferro

A análise química do minério de ferro bruto e nas faixas granulométricas foram realizadas por via-úmida, para o teor de ferro, e por espectrometria de plasma, para os metais que se apresentavam na forma de traços.

O aparelho utilizado para as análises dos metais traços foi o Espectrofotômetro de Emissão Atômica com Fonte Plasma, modelo Ciros CCD, marca Spectro. As amostras foram enviadas ao laboratório de Geoquímica Ambiental, localizado no DEGEO na UFOP.

3.9 Estudo de Biodegradação

Para os testes de degradação foram utilizadas amostras provenientes do processo de flotação de uma mineradora do Estado de Minas Gerais e flotação em bancada.

3.9.1 Isolamento e Crescimento de Microorganismos

Os procedimentos iniciais de isolamento e depois cultivo de microorganismos foram realizados no ICEB, laboratório de microbiologia.

O isolamento dos microorganismos foi realizado em meio de cultura sólido, descrito em WANG, *et al.* (2007) e apresentado na Tabela 3.1, acrescido de $0,8\text{gL}^{-1}$ de éter-monoamina (Flotigam EDA-3B) e éter-diamina (Flotigam F 2835) em mistura de 75,0% e 25,0% em massa, respectivamente.

Tabela 3.1 Composição do meio de cultura sólido.

<i>Condições</i>	<i>gL⁻¹</i>
KH ₂ PO ₄	0,5
Extrato de carne	1,0
Extrato de levedura	0,5
Amido	1,0
Agar-agar	12
pH	10,5

O meio de cultura sem adição de éter-amina foi esterilizado em autoclave a 120°C por 30 minutos. Foram adicionados 100mL de uma solução de $0,8\text{gL}^{-1}$ de éter-monoamina (Flotigam EDA-3B) e éter-diamina (Flotigam F 2835). Em uma capela de fluxo laminar previamente esterilizada, o meio foi transferido para placas de Petri.

3.9.2 Cultivo em Meio Sólido de Amostras Líquidas dos Processos de Flotação

As amostras líquidas provenientes de flotação em bancada foram transferidas para placas de Petri e incubadas por 72h em estufa a 27°C. As amostras líquidas oriundas do processo de flotação da mineradora do Estado de MG foram também incubadas a 27°C em estufa por 72h. Após crescimento bacteriano, as placas foram transferidas para uma geladeira.

3.9.3 Cultivo em Meio Líquido das Colônias Isoladas

Das placas de Petri contendo colônias de microorganismos já crescidas, foram extraídas colônias que foram transferidas para tubos de ensaio individuais e autoclavados com 20,0mL de meio previamente esterilizados, meio descrito na Tabela 3.1, porém sem adição de Agar-agar. Adicionou-se 5,0mL de éter-amina na concentração de 100mgL^{-1} em cada tubo. As culturas foram incubadas a 27°C , por 120h e replicadas semanalmente em meios de cultura novos.

3.9.4 Exigência Nutricional dos Microorganismos

Foram realizados testes com os microorganismos provenientes das placas de Petri adicionando ao meio de cultura apresentado na tabela 3.1, 200mg de minério de ferro e 200mg sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) previamente autoclavados, para cada tubo de ensaio com 20mL de meio e 5,0mL de éter-amina na concentração de 100mgL^{-1} .

3.9.5 Testes de Culturas Potencialmente Degradadoras de Éter-amina

Para verificar quais colônias de microorganismos obtidos estariam degradando as éter-aminas, foram realizadas análises para quantificação deste insumo pelo método do verde de bromocresol, descrito no Item 3.3.1.

3.9.6 Teste de Biodegradabilidade de Éter-amina por Microorganismos

Cerca de 200mL das culturas potencialmente degradadoras de éter-amina isoladas em tubos de ensaio, foram levadas a um frasco âmbar de 2L, na presença de uma mistura de 75% de éter-diamina (F 2835) e 25% de éter-monoamina (EDA 3B) em massa, na concentração de 8gL^{-1} . Após 7 dias em temperatura ambiente, foram iniciados os testes de biodegradabilidade da éter-amina.

Em erlenmeyer de 250mL, foram adicionados soluções de 10mg.L^{-1} e 25mg.L^{-1} de éter-amina. Foram retiradas alíquotas de 25mL do frasco âmbar para cada 100mL de solução presente no erlenmeyer.

Os testes foram realizados em triplicata, sendo levados a uma incubadora Shaker marca Solab, com variação de temperatura de 30°C e 35°C, e tempos zero a 12 horas. Após cada tempo de agitação, retiraram-se alíquotas, analisando-as pelo método do verde de bromocresol.

O controle foi feito de modo análogo, porém sem agitação e alteração da temperatura.

3.9.7 Identificação Molecular dos Microorganismos

As culturas potencialmente degradadoras de éter-amina foram selecionadas e submetidas ao processo de identificação molecular. Para a extração do DNA genômico microbiano foi utilizado o protocolo descrito em MOORE, *et al.* (2004), específico para extração de DNA de culturas puras.

Aproximadamente 2,0 mL de cultura crescida em meio líquido foi centrifugada a 12.300 rpm por 5 minutos para concentração da amostra. Para centrifugação utilizou-se a Micro Centrífuga refrigerada, marca Novatecnica (Figura 3.12). Após o descarte do sobrenadante, adicionou-se 100 µL de água ultra pura (Milli-Q) e levou-se em banho-maria a uma temperatura de 94°C por 10 minutos para a ocorrência da lise celular. Após este procedimento alíquotas da amostra de DNA foram submetidas às reações de amplificação pelo método PCR (polimerase chain reaction ou reação em cadeia da polimerase), onde ocorreu a amplificação do gene que codifica o RNA ribossomal 16S utilizado para análises de identificação.

As condições e reagentes utilizados na amplificação estão descritas na Tabela 3.2. As reações ocorreram na presença de tampão da reação (Phoneutria), primers (Bioneer), dNTP (Fermentas) e enzima Taq polimerase (Phoneutria). O par de primers utilizados foram EpsilonF (5'-GAGASTTGATCMTGGCTCAG-3') (PURDY *et al.*, 2003, EMBLEY, 1991) e 1541R (5'-AGGAGGTGATCAGCC-3') (EMBLEY, 1991). O programa de amplificação consistiu das seguintes etapas:

- 3 minutos a 94°C (desnaturação inicial);
- 30 ciclos de 60 segundos a 94°C (desnaturação), 1 minuto a 55°C (anelamento dos primers) e 1 minuto a 72°C (extensão);
- 7 minutos a 72°C (extensão final).

Tabela 3.2 Concentrações e volumes dos reagentes utilizados na reação de PCR.

<i>Reagentes</i>	<i>Concentração estoque</i>	<i>Concentração por reação</i>	<i>Volume (μL)</i>
Água ultra-pura	-	-	19,375
Tampão ⁴	10X	1X	2,5
dNTP	10 μM Total	200 μM Total	0,5
Primer 1	10 pmol/μL	200 nM	0,75
Primer 2	10 pmol/μL	200 nM	0,75
Taq Polimerase	5 u/μL	1,25 u	0,125
DNA <i>template</i>			1,0
Volume final			25

Os produtos amplificados foram submetidos a uma eletroforese em gel agarose, corados em brometo de etídio e visualizados em um transiluminador de luz UV. As imagens foram obtidas pelo sistema de documentação de géis incluindo uma câmera digital Olympus e o software de imagem Digidoc.

Os produtos de PCR foram enviados ao Setor de Seqüência de DNA (USP, 2009) do Centro de Estudos do Genoma Humano da Universidade de São Paulo para seqüenciamento.

⁴Tampão acrescido de 50 mM de MgCl₂ (concentração por reação 1,5 mM)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Minério de Ferro Estudado

O minério utilizado para o estudo foi obtido de uma mineradora do Estado de Minas Gerais sendo entregue britado e moído, para entrar no circuito de flotação. Os resultados da análise química do minério realizada por espectrometria de plasma são apresentados na Tabela 4.1. O teor de Fe_2O_3 foi obtido por via-úmida de acordo com o item 3.8 da metodologia.

Tabela 4.1. Análise química do minério de ferro.

<i>Parâmetro</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>P</i>	<i>MnO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Ti</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
Teor (% massa)	46,16	35,43	0,0285	0,0244	0,22	0,0072	<LQ	<LQ
LQ⁵	-	0,0206	0,0122	0,00446	0,021	0,00216	0,012	0,0027

As especificações do minério de ferro exigidas pelo mercado para o concentrado final, segundo Araujo (2007), podem ser observadas na Tabela 4.2. O CNS “Concentrate normal sílica” é destinado para fabricação de pelotas para alto forno, e o CLS “Concentrate low sílica” para redução direta. Comparando os dados da Tabela 4.1 com os dados das especificações (Tabela 4.2) verifica-se a necessidade de se concentrar o minério para elevar o teor de ferro e reduzir o teor de sílica, pois para fabricar pelotas de alto forno, o teor mínimo de ferro é 67,8%, e para redução direta de 67,9% de ferro.

⁵LQ = Limite de Quantificação

Tabela 4.2 Especificações para os principais produtos do concentrador de uma grande mineradora de MG.

Tipo do Produto	SiO ₂ (% em massa)	Fe (% em massa)
Concentrado CNS	1,68 ± 0,12	67,8
Concentrado CLS	1,06 ± 0,08	67,9

Fonte: Araujo (2007).

4.2 Distribuição Granulométrica do Minério de Ferro

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da análise granulométrica do minério de ferro utilizado nos ensaios de flotação de bancada. Verifica-se que cerca de 85% do minério de ferro passa na peneira de 0,149mm. Destaca-se que a maior percentagem do minério de ferro (31,47%) apresenta granulometria inferior a 0,044mm.

Tabela 4.3. Análise granulométrica do minério de ferro.

<i>Faixa Granulométrica</i> (mm)	<i>Massa</i> (g)	<i>% retida</i> <i>simples</i>	<i>% retida</i> <i>acumulada</i>	<i>% passante</i> <i>acumulada</i>
+0,149	145,22	14,56	14,56	85,44
-0,149 + 0,105	116,25	11,62	26,18	73,82
-0,105 + 0,074	148,75	14,91	41,09	58,91
-0,074 + 0,053	192,50	19,30	60,39	39,61
-0,053 + 0,044	81,25	8,14	68,53	31,47
- 0,044	313,75	31,47	100	0
total	997,72	100	-	-

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de teor de ferro em função da granulometria do minério de ferro estudado. Verifica-se, que nas menores faixas granulométricas, há um aumento do teor de ferro. Portanto a fração retida na peneira mais grossa, (+ 0,149mm), em relação ao material retido no fundo (- 0,044mm) há um aumento de cerca de 16% no teor de ferro. Isto ocorre pelo fato da maior dureza do quartzo (dureza 7 na Escala Mohs) em relação ao óxido de ferro (dureza 5 - 6 na Escala Mohs).

O teor de 59,3 % em massa de ferro, para a fração de (-0,044mm) é o que mais se aproxima do valor da especificação do minério de ferro (cerca de 67,9% em massa).

Tabela 4.4 Teor de Fe₂O₃ em função da granulometria.

<i>Faixa Granulométrica (mm)</i>	<i>Teor de Fe₂O₃ (% em massa)</i>
-0,149 + 0,105	43,37±2,9
-0,105 + 0,074	45,02±0,8
-0,074 + 0,053	44,63±2,69
-0,053 + 0,044	51,8±1,02
- 0,044	59,3±0,65

4.3 Quantificação de Éter-amina em Ensaio de Flotação do Minério Bruto

4.3.1 Curva de Calibração pelo Método do Verde de Bromocresol

A curva de calibração foi realizada por espectrofotometria com uma correlação linear de 0,99711 (Figura 4.1). A curva de calibração é linear nas concentrações de éter-amina de 1 a 50mgL⁻¹. Essa curva foi utilizada para determinações de éter-amina em todos os ensaios de flotação de bancada realizadas em laboratório.

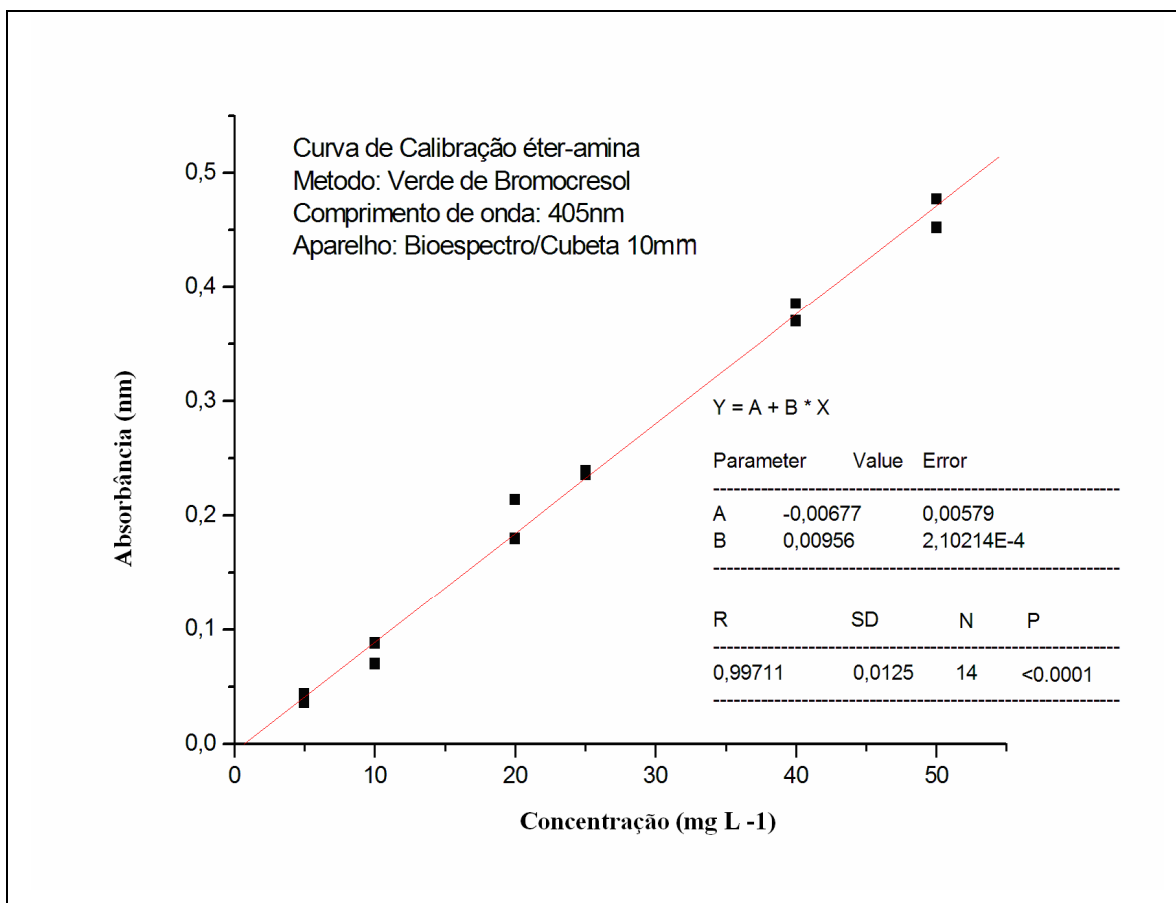


Figura 4.1 Curva analítica para 75% de éter-diamina e 25% de éter-monoamina pelo método de verde de bromocresol.

4.3.2 Quantificação pelo Método do Verde de Bromocresol

Para avaliar o rendimento na extração e quantificação de éter-amina foram realizados vários testes de flotação em bancada, sendo que em cada teste foi adicionado 46mg de éter-amina para cada 1150g de minério de ferro bruto e nas diversas faixas granulométrica durante o processo de flotação. Após a flotação, as amostras líquidas foram submetidas à centrifugação, e analisadas como as amostras sólidas.

Uma das dificuldades encontradas foi a quantificação de éter-amina nas amostras sólidas utilizando água destilada. Para isso foram realizados vários testes de extração variando pH e tempo de contato com a amostra sólida.

Nos testes a massa utilizada foi constante de 10g (flotado e concentrado). No teste 1 o pH = 5 e tempo contato com a amostra de 10 minutos. No teste 2 , pH = 7,5 e tempo de agitação 30 minutos. Os resultados são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Extração de éter – amina com água destilada nas amostras sólidas do minério de ferro bruto.

<i>Amostras</i>	<i>Flotado Líquido (mg)</i>	<i>Flotado Sólido (mg)</i>	<i>Concentrado Líquido (mg)</i>	<i>Concentrado Sólido (mg)</i>	<i>Total de amina extraída (mg)</i>
Teste 1	14 ±0,4	0,11±0,01	10 ± 1,2	0,049±0,02	24,16±1,7
Teste 2	14±0,2	0,41±0,2	8 ± 1,8	0,034±0,03	22,45±1,6

De acordo com a Tabela 4.6, mesmo alterando o pH e aumentando o tempo de contato da amostra, o valor de éter–amina nas frações sólidas são baixos, o que levou a concluir que tal metodologia de extração, para o caso das amostras sólidas, era inadequada.

Com esses resultados baixos para extração com água destilada nas amostras sólidas, foram realizados testes de extração com clorofórmio. A Tabela 4.6 apresenta os resultados das extrações. Nesses, o flotado sólido mostrou um bom resultado em relação à quantidade de éter-amina extraída. Para o flotado sólido a quantidade de éter-amina extraída foi, em média, 14mg, com um rendimento de 31%. O concentrado sólido demonstrou um resultado menor, com 10mg de éter-amina, com cerca de 22% de rendimento.

Tabela 4.6. Rendimento na extração de éter-amina do minério de ferro bruto.

	<i>Flotado Líquido</i>	<i>Flotado Sólido</i>	<i>Concentrado Líquido</i>	<i>Concentrado Sólido</i>	<i>Total de amina extraída</i>
Quantidade de amina extraída (mg)	14±0,7	14±1,2	7±0,3	10±0,2	45±1,7
Quantidade de amina extraída (%)	31,11	31,11	15,55	22,23	97,82

Nos testes de bancada, para ensaios utilizando minério bruto, observa – se que o flotado líquido apresentou maior concentração de éter-amina dentre as frações analisadas. O concentrado líquido apresentou a menor concentração dentre as frações analisadas.

Cerca de 31% da éter-amina quantificada se encontra na fração líquida do flotado, justificando então a importância da reutilização da água do flotado, porém em estudos preliminares foram demonstrados que as éter–aminas depositadas nas barragens de rejeito

são decompostas rapidamente, com 85% de decomposição em 12 dias de monitoramento (CHAVES, 2001), assim seria necessário atenuar o processo de biodegradação das éter-aminas, que será discutido posteriormente.

4.4 Avaliação da Quantidade de Éter-amina Extraída em Função da Granulometria

Para avaliar o rendimento na extração de éter-amina, em função da granulometria de faixa (-0,149 + 0,105 a - 0,044mm), foram realizados vários testes de flotação, sendo adicionado em cada teste 46 mg de éter-amina para cada 1150g de amostra.

Na tabela 4.7 têm – se os valores encontrados para os testes de flotação, realizados em triplicata, em função da granulometria. A quantidade de éter-amina extraída foi cerca de 100%. Dentre as frações de (-0,149 a + 0,074mm) o flotado líquido apresentou as maiores concentrações de éter-amina. Já nas frações de (-0,074 a - 0,044mm) o concentrado sólido foi a que apresentou uma maior concentração de éter-amina. Este fato ocorre, pois quando se diminui a faixa granulométrica, aumenta o teor de ferro e a área superficial, facilitando a ligação Fe-amina. Assim, quando há um excesso de coletor em função da concentração de sílica, pode-se induzir a ligação Fe-amina, aprisionando o excesso do coletor nas frações sólidas.

Tabela 4.7 Quantidade de amina extraída em função da granulometria.

<i>Granulometria (mm)</i>	<i>Flotado Líquido (mg)</i>	<i>Flotado Sólido (mg)</i>	<i>Concentrado Líquido (mg)</i>	<i>Concentrado Sólido (mg)</i>	<i>Total de amina extraída (mg)</i>
-0,149 +0,105	20,4±6,1	12,5±5,8	10,6±0,4	5,2±0,2	48,7±2,9
-0,105 +0,074	17,4±9,3	11,9±0,4	9,2±6,2	7,1±3,0	45,6±1,7
-0,074 +0,053	13,6±2,3	11,6±2,7	8,5±3,7	13,9±2,5	47,6±1,5
-0,053 +0,044	10,9±1,8	10,5±1,6	7,3±2,1	14,1±2,7	42,8±3,6
-0,044	10,7±0,8	8,1±2,9	6,9±1,7	15,5±3,6	41,2±4,4
Média (mg)	14,6±4,2	10,9±1,7	8,5±1,9	11,2±3,8	45,2±1,6
Média (%)	32,30	24,12	18,80	24,78	100

Cerca de 32% da éter-amina quantificada encontra – se nas frações do flotado líquido, justificando a importância em aprimorar estudos de reutilização das éter-aminas

contidas nesta fração do flotado. Em estudos realizados na Mina do Pico, localizada no estado de Minas Gerais, cerca de 46% da éter-amina utilizada é descartada na água do rejeito (OLIVEIRA, *et al.*, 1996). A grande quantidade de éter-amina ser descartada em barragens deve-se ao fato deste insumo ligar-se a sílica, assim ela é rejeitada com a ganga do minério de ferro.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 observa-se a quantidade de éter-amina extraída em porcentagens de massa em função da granulometria, para o flotado líquido e sólido, respectivamente, onde:

$$1 = -0,149 + 0,105\text{mm}$$

$$2 = -0,105 + 0,074\text{mm}$$

$$3 = -0,074 + 0,053\text{mm}$$

$$4 = -0,053 + 0,044\text{mm}$$

$$5 = -0,044\text{mm}$$

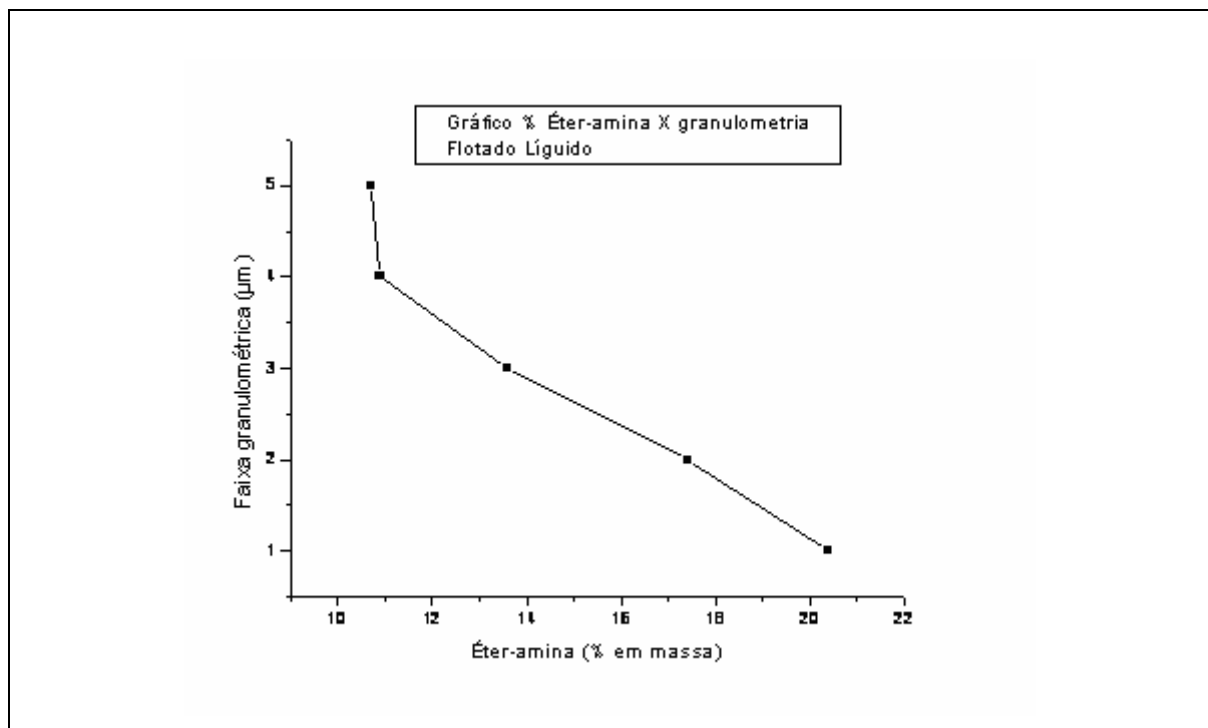


Figura 4.2 Quantidade de éter-amina extraída em relação às faixas granulométricas no flotado líquido

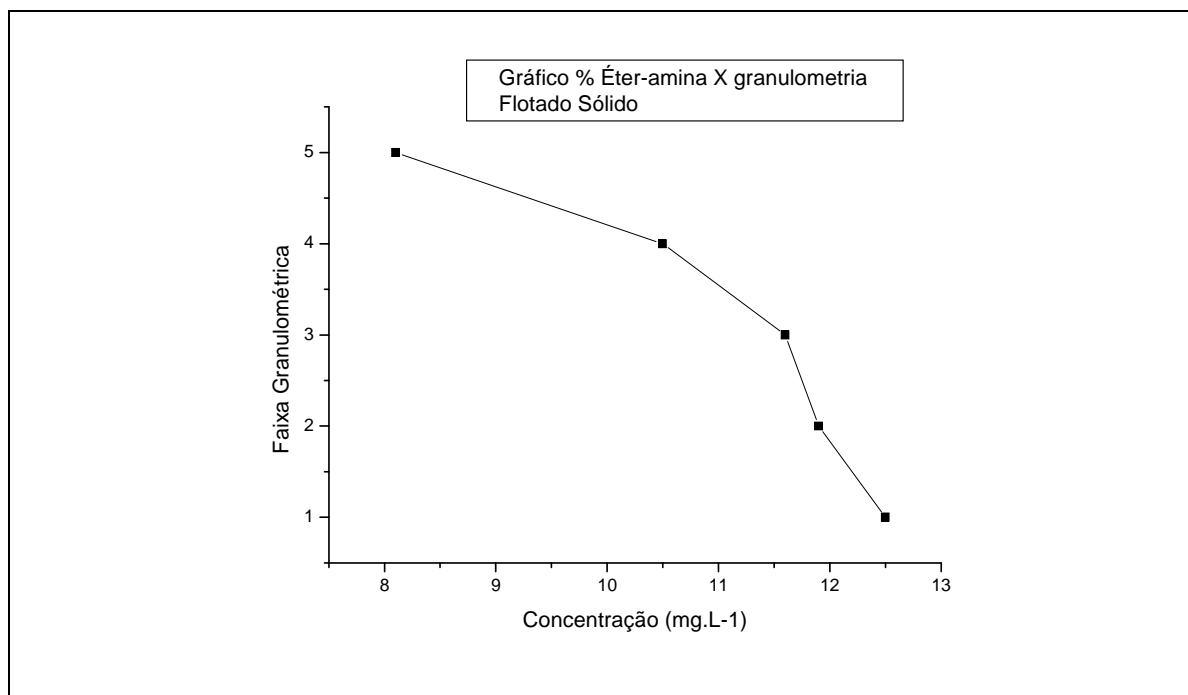


Figura 4.3 Quantidade de éter-amina extraída em relação às faixas granulométricas no flotado sólido.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram a tendência da quantidade de éter-amina, no flotado líquido diminuir com a redução do tamanho do grão, isto é, nas faixas granulométricas mais finas, e no caso do flotado sólido ocorre o inverso. Esse fato se deve a maior área superficial nas granulometrias mais finas, assim há um gasto maior de éter-amina nas faixas granulométricas menores. Analisando as frações separadamente em relação às granulometrias, cerca de 45% da éter - amina quantificada encontra - se na fração líquida do flotado da granulometria de faixa de $-0,149 + 0,105\text{mm}$. Poderia se pensar na reciclagem das éter-aminas ao realizar a flotação com minério desta faixa granulométrica, pois é onde encontra - se o maior teor de éter-amina no flotado líquido comparando com as outras faixas granulométricas. Porém deve-se levar em conta o teor de ferro, que será discutido no Item 4.5.

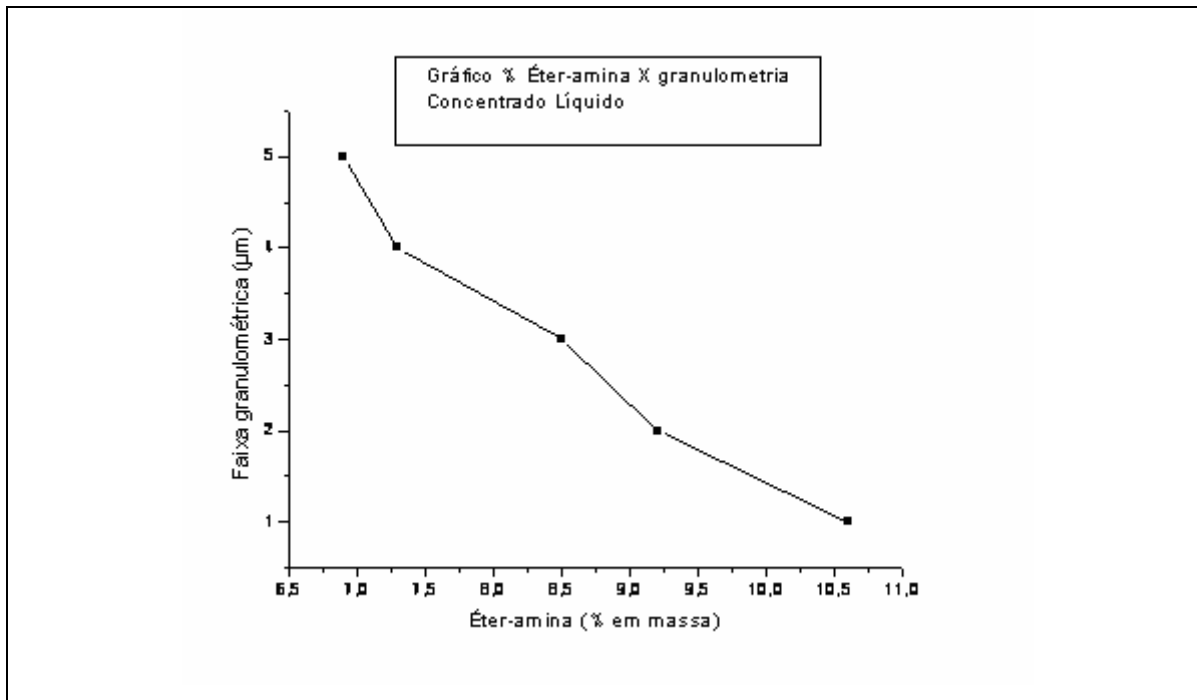


Figura 4.4 Quantidade de éter-amina extraída em relação às faixas granulométricas no concentrado líquido.

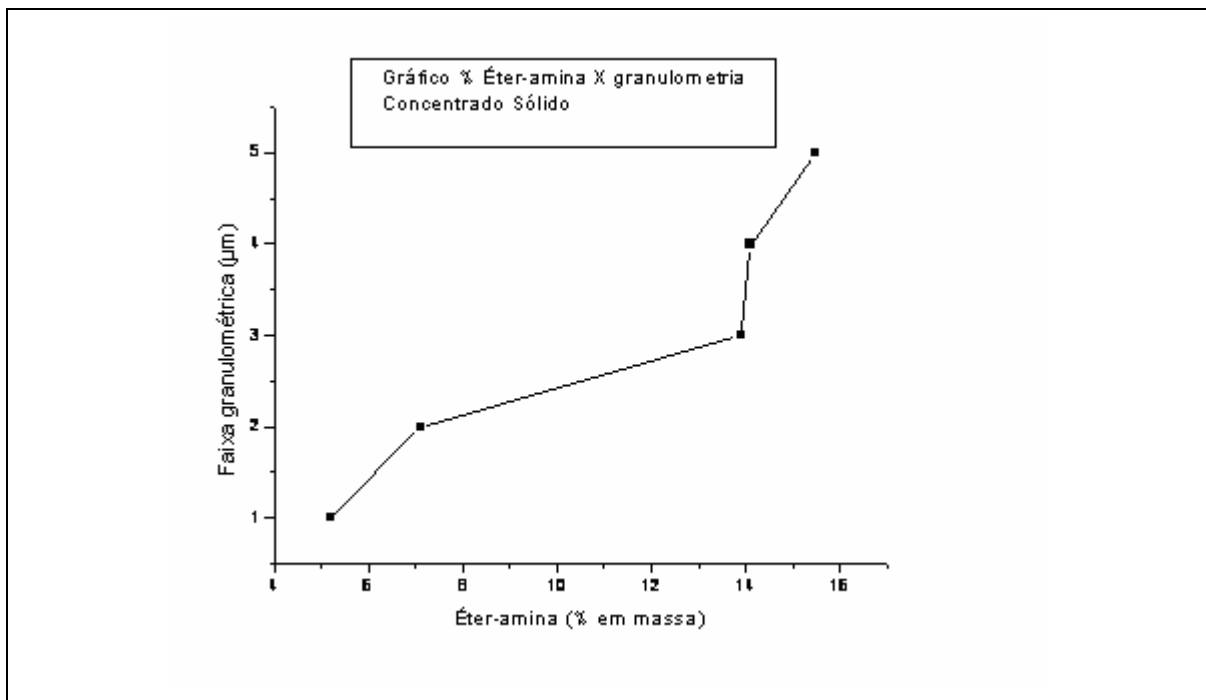


Figura 4.5 Quantidade de éter-amina extraída em relação às faixas granulométricas no concentrado sólido

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são analisados os valores de éter-amina extraídos em função da granulometria no concentrado líquido e sólido, respectivamente. Observa-se que a quantidade de éter-amina extraída no concentrado líquido diminui em função das

granulometrias mais finas, e o inverso ocorre no concentrado sólido. Na faixa granulométrica de (-0,074 +0,053mm) a (-0,044mm) encontra-se um maior teor de éter-amina na fração do concentrado sólido, em média de 30% da éter-amina está neutralizada. Assim, da fração que a éter-amina se encontra na forma iônica. Este fato se deve a forma iônica das éter-aminas, que é parcialmente solúvel e se adsorve facilmente sobre a superfície da sílica por um mecanismo de atração eletrostática, porém nas granulometrias menores o teor de ferro é elevado, assim se não houver depressor (amido) suficiente para o minério, este se adsorve ao coletor (éter-amina), sendo carregado para as frações sólidas do concentrado.

4.5 Teor de Ferro, Sílica e Recuperação de Ferro nas Diversas Faixas Granulométricas

A tabela 4.8 apresenta os resultados da análise química do minério de ferro em função da granulometria. A análise do teor de ferro foi realizada via úmida, conforme descrita no Item 3.7 da metodologia. A análise do teor de sílica, sendo a análise química da amostra realizada via-úmida, foi realizada no ICP. O restante dos elementos apresenta-se na forma de traços, conforme pode ser observado, no Item 4.1 dos resultados.

Tabela 4.8 Teor de ferro e sílica em função da granulometria.

<i>Granulometria (mm)</i>	<i>Teor em massa (Fe₂O₃%)</i>	<i>Teor em massa (SiO₂ %)</i>	<i>Total %</i>
Minério Bruto	65,99	35,43	101,4
-0,149 + 0,105	62,01	24,77	86,7
-0,105 + 0,074	64,37	40,7	105,0
-0,074 + 0,053	63,81	22,27	86,0
-0,053 + 0,044	74,06	32,55	106,6
- 0,044	84,78	15,87	100,6

O mesmo procedimento de análise, cujos resultados são apresentados na tabela 4.9, é realizado por uma mineradora do Estado de MG (BATISTELI, 2007).

Tabela 4.9. Análise química do minério de ferro uma mineradora do Estado de MG.

<i>Parâmetro</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>P</i>	<i>MnO₂</i>	<i>PPC</i>
Teor (%)	46,05	32,14	0,25	0,0029	0,30	1,68

*PPC =perda por calcinação

Como se observa pela tabela 4.8, para algumas frações granulométricas, os resultados obtidos não são satisfatórios. Com esses resultados, para a determinação da recuperação do ferro, a utilização da equação descrita no Item 3.6, não pode ser empregada, sendo utilizada a equação 4.1.

$$\% R = \frac{m_{conc.} \cdot tFe_{conc.}}{m_{amostra} \cdot tFe_{amostra}} \times 100$$

(Equação 4.1: Recuperação de ferro/Dedução simples)

Onde,

$m_{conc.}$ = massa do concentrado

$m_{amostra}$ = massa da amostra flotada

$tFe_{conc.}$ = teor de ferro no concentrado

$tFe_{amostra}$ = teor de ferro na amostra flotada

A Tabela 4.10 apresenta os resultados dos testes de flotação, bem como, a recuperação do ferro, nestes testes. A massa da amostra flotada é de 1150g.

Tabela 4.10. Teor de Fe e recuperação de Fe nas amostras das diversas granulometrias.

<i>Amostra</i>	<i>Teor de Fe (Sem flotação)</i>	<i>Massa do concentrado (mg)</i>	<i>Teor de umidade (%)</i>	<i>Teor de Fe concentrado (%)</i>	<i>Recuperação do ferro (%)</i>
MB	46,17	635,00		62,60	74,87
-0,149 + 0,105	43,4	1041,00	18,25	36,41	61,20
-0,105 + 0,074	44,01	968,00	18,61	42,73	61,50
-0,074 + 0,053	44,63	832,00	17,97	59,97	79,00
-0,053 + 0,044	51,13	725,00	19,30	66,04	65,80
-0,044	59,30	768,00	14,51	67,87	65,3

Analisando-se a Tabela 4.10 verifica-se, que a maior recuperação do ferro, ocorre na faixa granulométrica de -0,074 + 0,053 mm, sendo cerca de 5% maior do que a do minério sem o peneiramento. Este resultado sugere aprofundar este estudo, pois se realmente, nesta faixa granulométrica, a eficiência é maior, conforme indica estes estudos, poderia se pensar em atuar na planta industrial.

Testes realizados por BATISTELI (2007), com minério semelhante, forneceram recuperação de ferro em torno de 80%.

Conforme discutido no item anterior, Item 4.4, a fração de granulometria na faixa de -0,149 + 0,105mm, seria a ideal para se trabalhar, ao se pensar na reciclagem das éter-aminas. Mas a baixa recuperação de ferro, conforme mostra a tabela 4.10, conclui-se então que seria inviável sua utilização em larga escala quando se pensa em tratamento de minério.

4.6 Análise de Nitrato, Nitrito e Amônia

As medidas de nitrato, nitrito e amônia foram realizadas para avaliar se o nitrogênio derivado das éter-aminas estaria sendo convertido nessas espécies iônicas

Para a determinação de nitrato, nitrito e amônia nos rejeitos de flotação de uma mineradora de MG foi feita uma curva de calibração, descritas nas Figuras 4.6. 4.7 e 4.8, respectivamente.

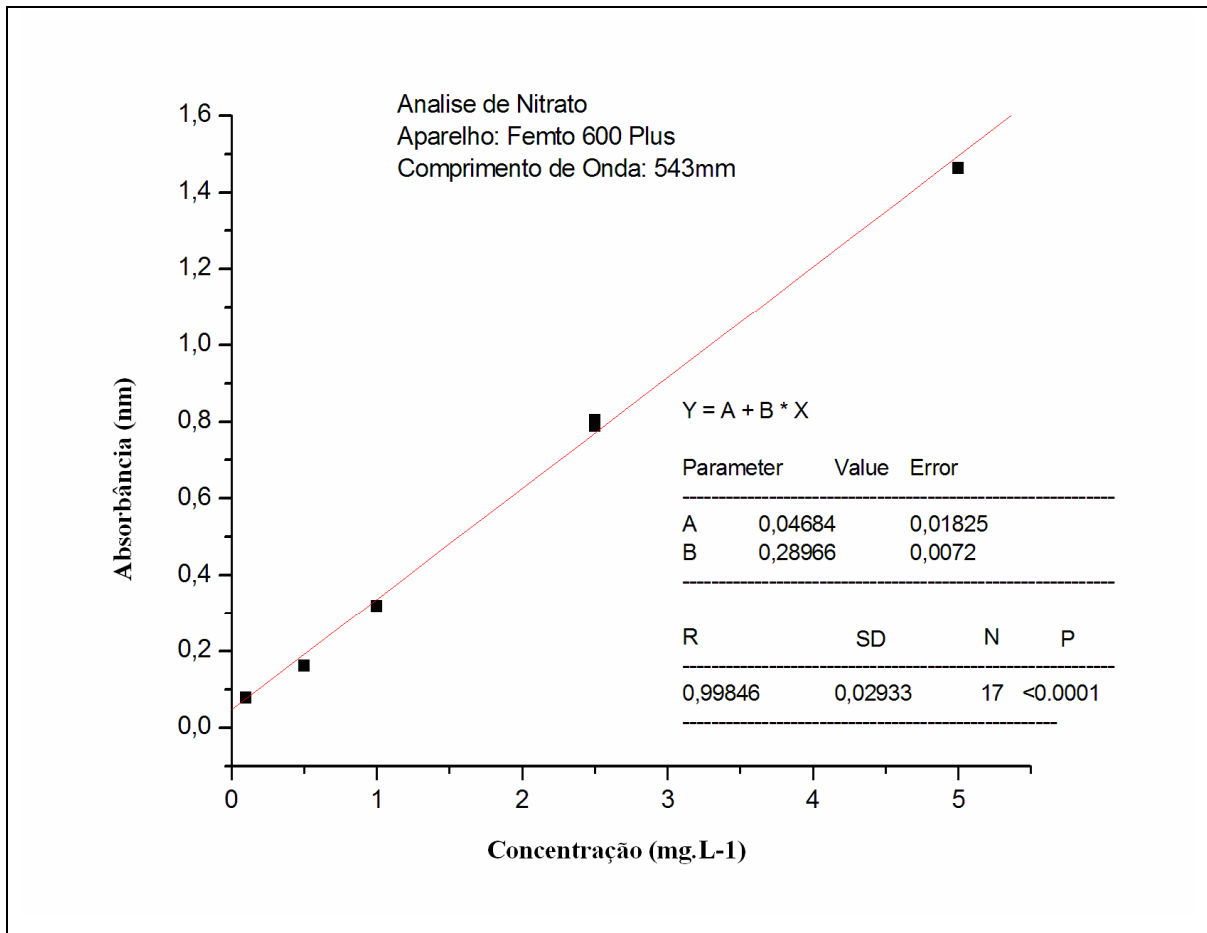


Figura 4.6. Curva de Calibração para Nitrato

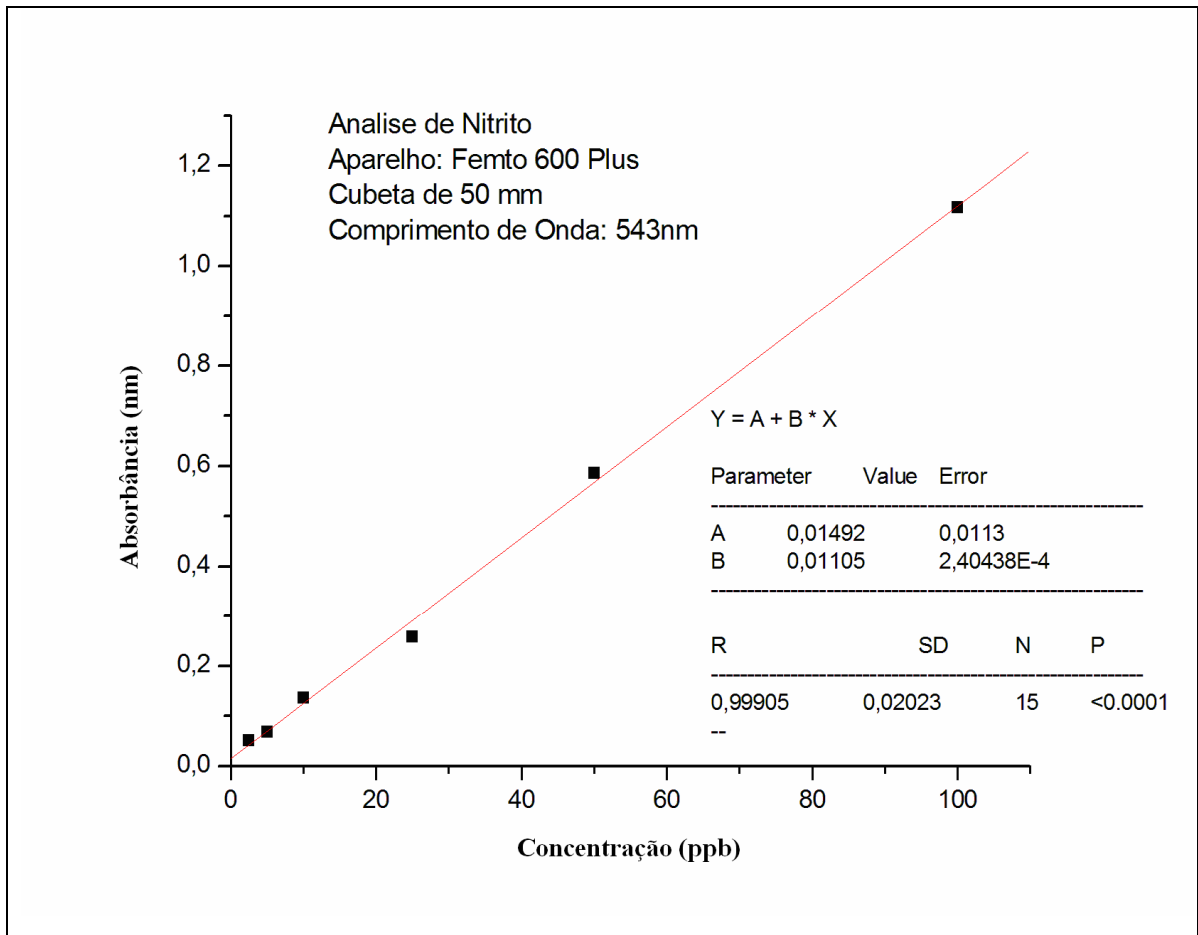


Figura 4.7. Curva de calibração para Nitrito

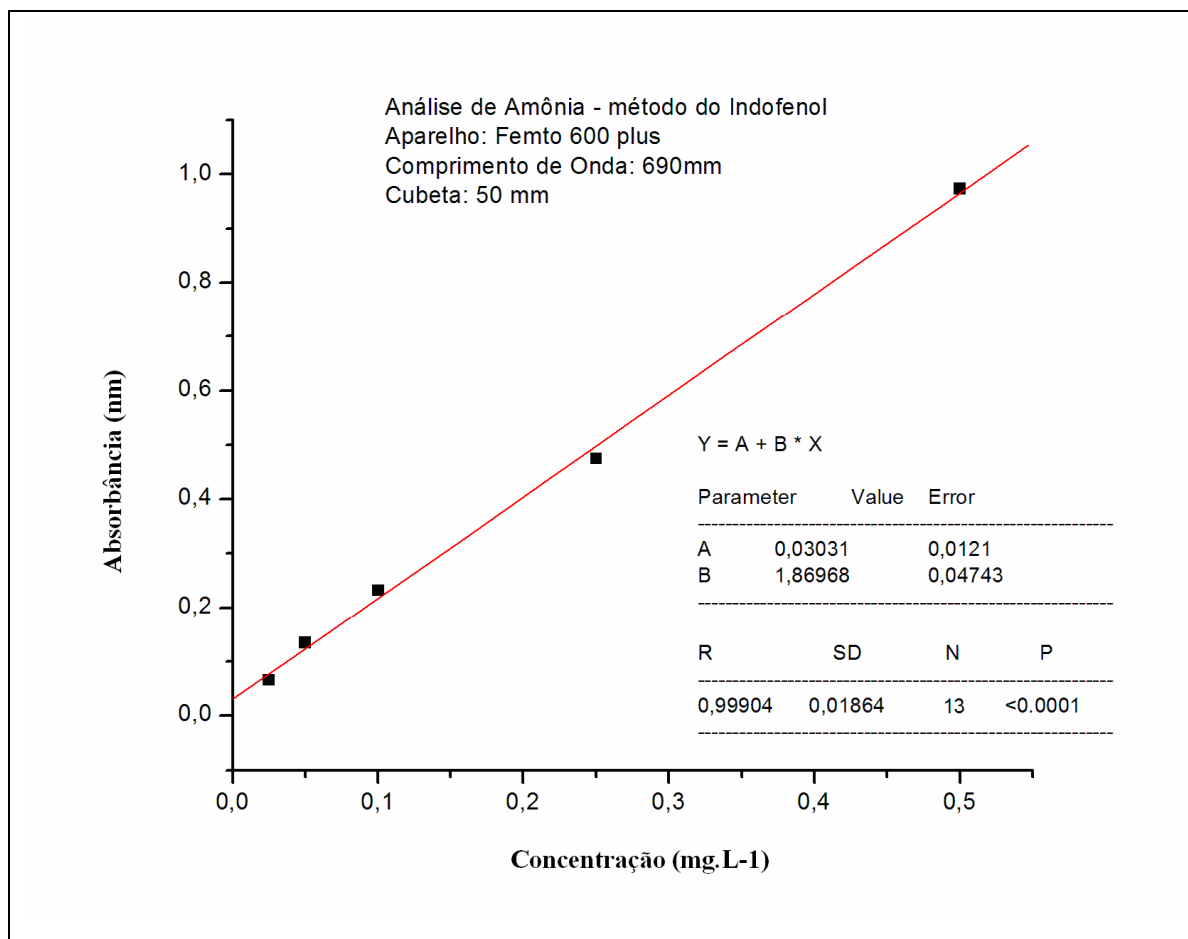


Figura 4.8. Curva de calibração para Amônia.

4.6.1 Interferência da Éter-amina na Metodologia de Amônia

A Tabela 4.11 observa-se o resultado da análise de um padrão de éter-amina em concentração de 25mgL⁻¹. Nesse padrão os resultados para nitrato e nitrito foram negativos, porém para amônia foi de 0,32mgL⁻¹. Esse valor indica que as éter-aminas interferem na metodologia utilizada para quantificação desse composto, pois este coletor possui nitrogênio em sua estrutura (BATISTELI, 2007).

Tabela 4.11. Análise de amônia, nitrato e nitrito em padrão de éter – amina (25mgL⁻¹).

Amostragem	Amônia (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Nitrito (mg L ⁻¹)
Padrão 25 mg L ⁻¹	0,32	Negativo	Negativo

Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados das análises de rejeitos de flotação gerados em uma mineradora de MG. Para amônia foi utilizado à metodologia com extração via clorofórmio, como descrito no Item 3.7.3.

Tabela 4.12. Concentração de Amônia, Nitrato e Nitrito nos rejeitos.

<i>Amostragem</i>	<i>Amônia (mg L⁻¹)</i>	<i>Nitrato (mg L⁻¹)</i>	<i>Nitrito (mg L⁻¹)</i>
Rejeito Tk Cell	0,025	2,56	0,023
Rejeito Convencional	0,005	2,53	0,018
Rejeito Finos	0,015	2,03	0,033
Rejeito Coluna	0,024	negativo	0,037

Para todos esses parâmetros analisados os valores obtidos foram baixos, comparados com as concentrações máximas permitidas para nitrato, nitrito e amônia na Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008, observados na Tabela 2.4. Deste modo não podemos afirmar que os microorganismos presentes no meio estão fixando o nitrogênio das éter-aminas convertendo-os apenas para nitratos, nitritos e amônia. É possível que outras espécies químicas nitrogenadas, que não foram monitoradas neste trabalho, possam estar sendo formadas. Isto é preocupante porque o nitrogênio pode se apresentar bem mais nocivo quando existir na forma de nitrosamina.

4.7 Isolamento e Crescimento Microbiano

Após a metodologia do Item 3.9.2, não se observou crescimento microbiano nas placas provenientes de flotação em bancada, contestando o resultado encontrado por ARAUJO (2007), que identificou a bactéria *Enterobacter cloacae*.

Nas placas, com amostra líquida oriundas de uma mineradora de MG, observou-se crescimento de colônias redondas homogêneas (Figura 4.9), pequenas e com aspecto leitoso, principalmente quando se alterou o pH do meio para 10,5. ARAUJO (2007), identificou a bactéria *Serratia marcescens bizio 1823^{AL}*, porém as amostras analisadas

foram provenientes da barragem de rejeito, e as amostras do presente trabalho foram recolhidas na planta industrial da mineradora, na saída do processo.



Figura 4.9. Placa de Petri com crescimento de colônias redondas e com aspecto leitoso.

4.7.1 Culturas Potencialmente Degradadoras de Éter-amina

Alguns tubos de ensaio após a metodologia aplicada no Item 3.9.3 apresentaram uma elevada turbidez (Figura 4.10), proveniente da éter-amina no meio de cultura, sendo que outros apresentavam – se incolores, mas com biomassa no fundo (Figura 4.11).

Foram realizados testes de biodegradação com todas as amostras provenientes dos tubos de ensaio, verificando a quantidade de éter-amina pelo método do verde de bromocresol, mas os únicos que ofereceram resultados positivos para a degradação de éter-amina foram os tubos que continham amostras incolores descritos no Item 3.9.5.



Figura 4.10. Tubo de ensaio com amostra turva.



Figura 4.11. Tubo de ensaio com amostra incolor com produção de biomassa.

4.7.2 Teste de Biodegradação com Alteração do Meio de Cultura

Nas amostras contendo éter-amina e meio de cultura líquido resultante de crescimento microbiológico, houve uma biodegradação lenta, sendo que em 7 dias apenas 38% do insumo foi degradado (Figura 4.12). Quando adicionado o minério de ferro e o Sulfato Ferroso, a biodegradação em 7 dias foi de 73% e 77%, respectivamente (figura 4.13 e 4.14)

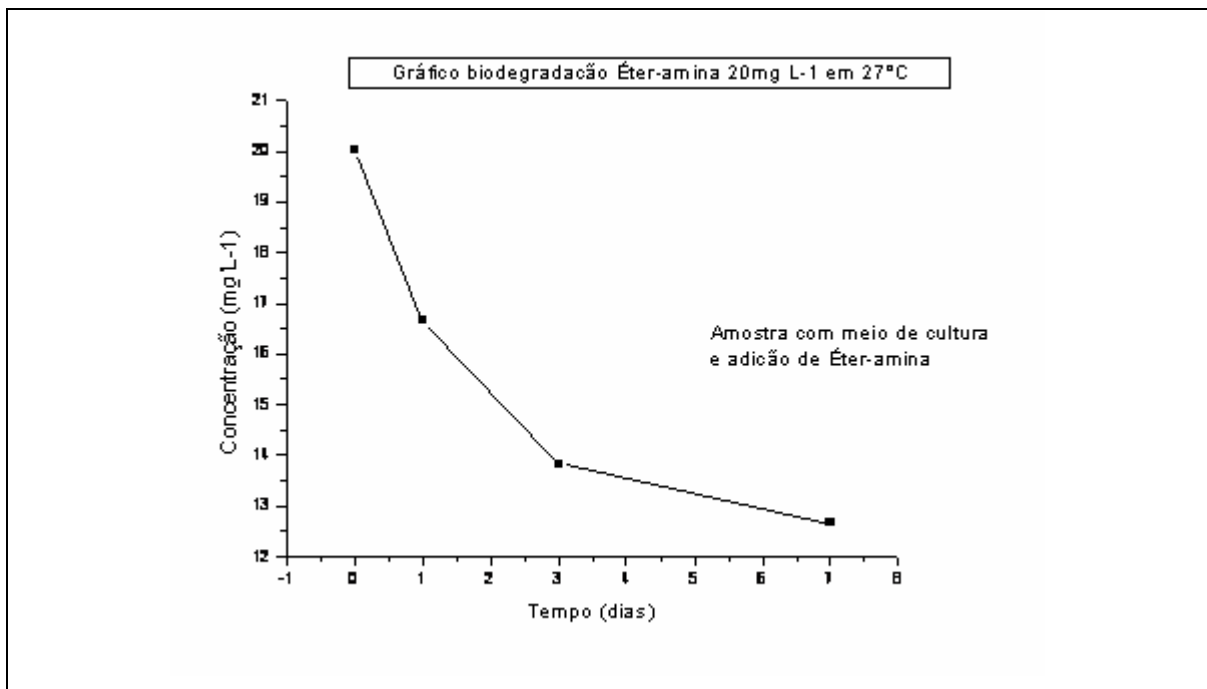


Figura 4.12. Gráfico biodegradação a 27°C com adição de éter-amina

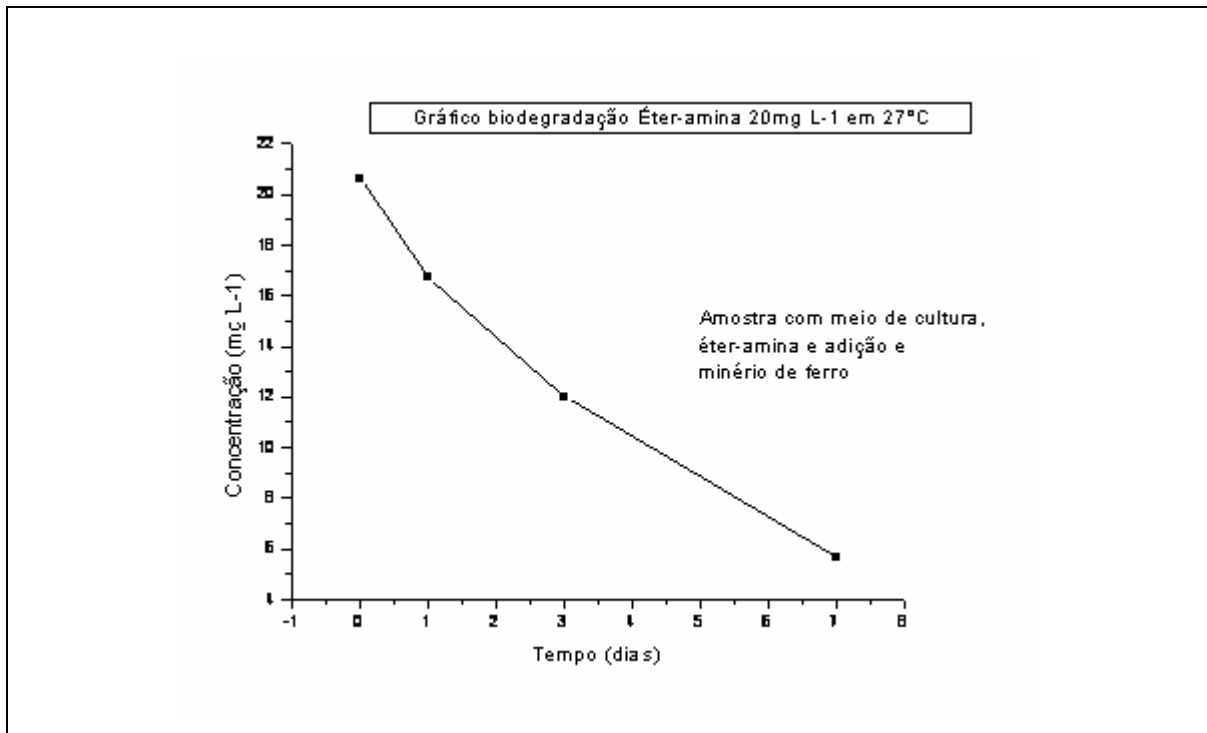


Figura 4.13. Gráfico biodegradação a 27°C com adição de éter-amina e minério de ferro.

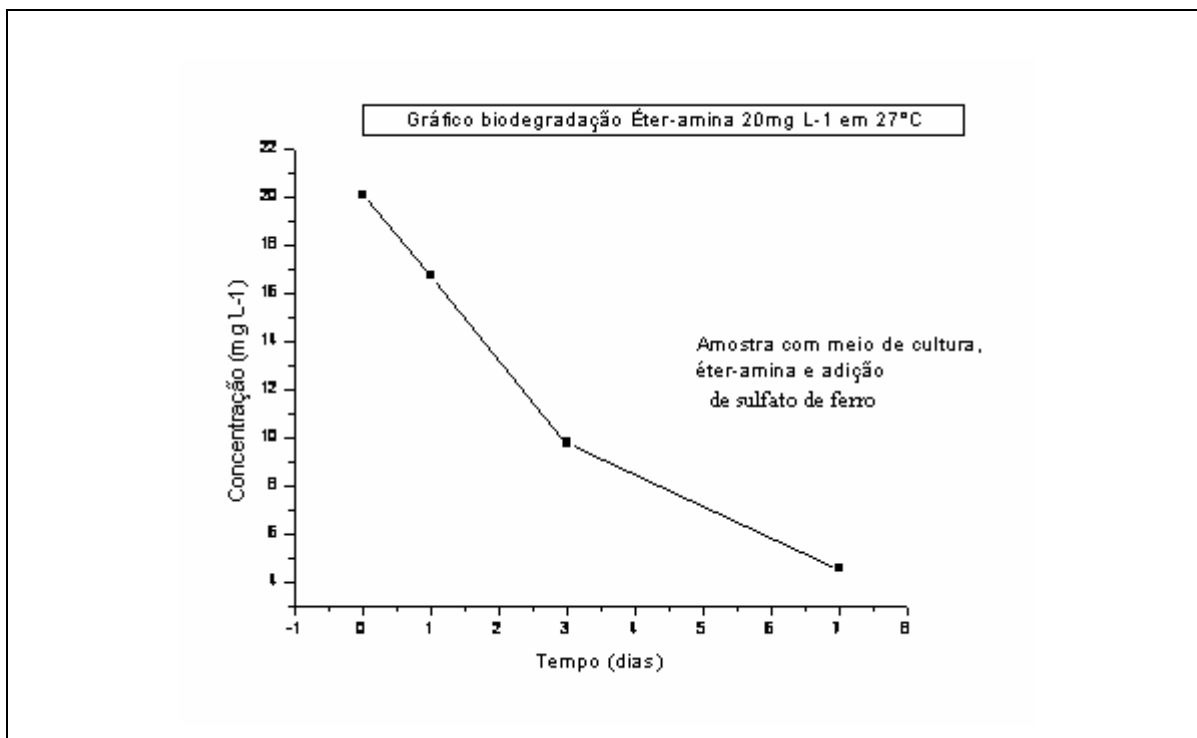


Figura 4.14. Gráfico biodegradação a 27°C com adição de éter-amina e Sulfato Ferroso.

A degradação pela ação de microorganismos foi intensificada pela presença de sais de ferro e minério de ferro, em relação à amostra com meio de cultura e éter-amina.

Esses microorganismos realizam reações catabólicas, isto é, quebram compostos mais complexos (éter-amina) em compostos mais simples através de reações químicas reguladas por enzimas que liberam energia.

Os minerais foram de suma importância, pois provavelmente fornece os minerais essenciais para a sobrevivência desses microorganismos. Porém, com adição de Sulfato Ferroso, esperava-se que a degradação fosse mais eficaz, pois nesse composto o Fe está mais solúvel e disponível, em relação ao MB, que está na forma de óxido.

4.7.3 Biodegradabilidade da Éter-amina

Este experimento de biodegradabilidade foi realizado com o objetivo de verificar o tempo em que o nitrogênio permaneceria presente na forma de éter-amina. Foram realizados testes variando a temperatura e tempo de contato da amostra descritos no Item 3.9.6. Os resultados estão presentes nas Figuras 4.15 a 4.18.

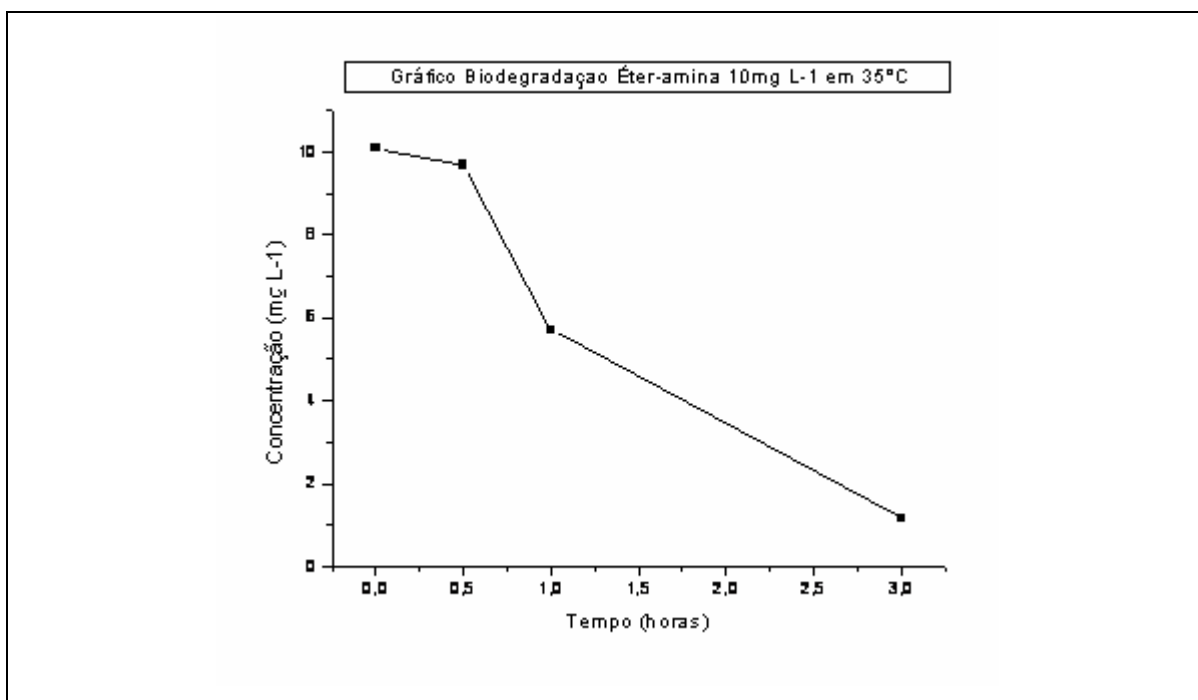


Figura 4.15. Gráfico de biodegradação a 35°C com agitação.

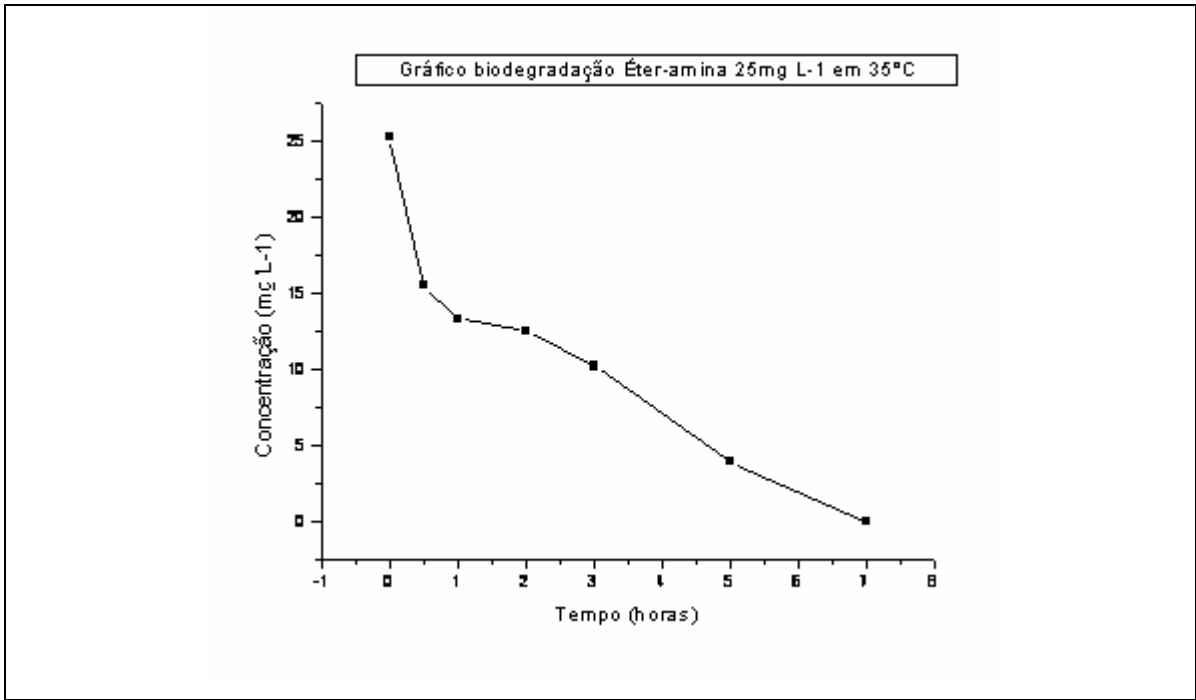


Figura 4.16. Gráfico de biodegradação a 35°C com agitação.

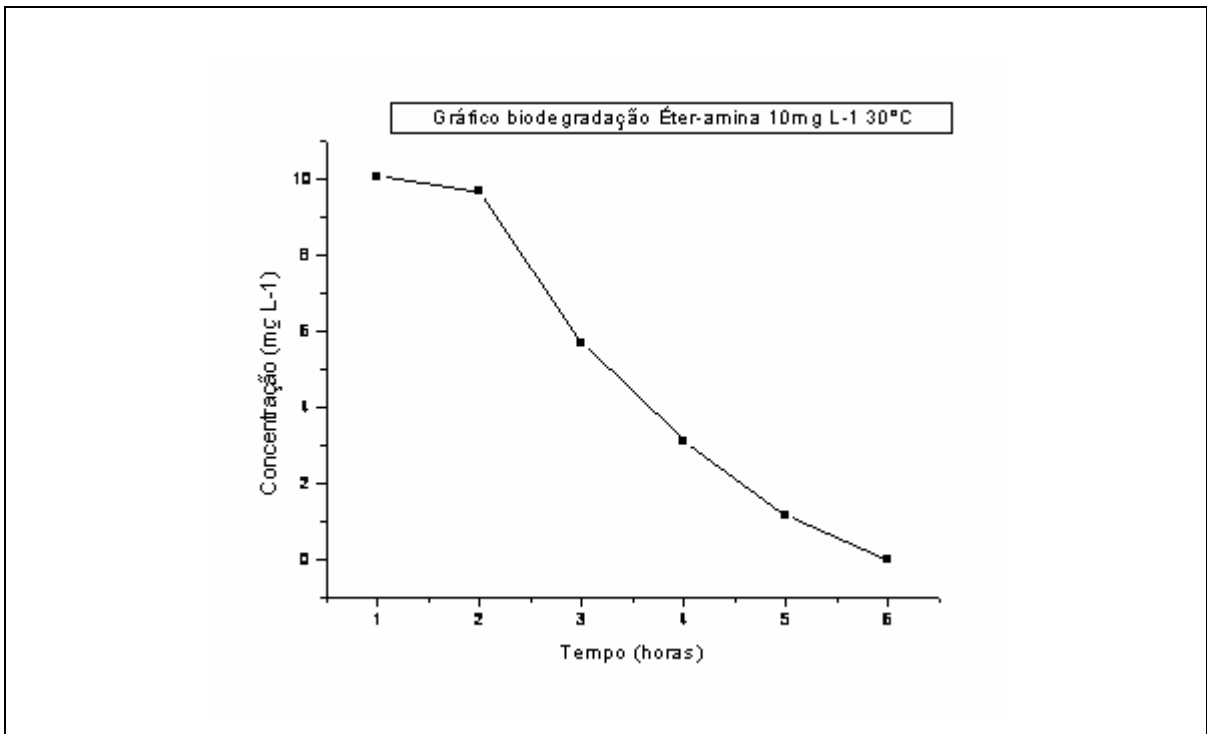


Figura 4.17 Gráfico de biodegradação a 30°C com agitação.

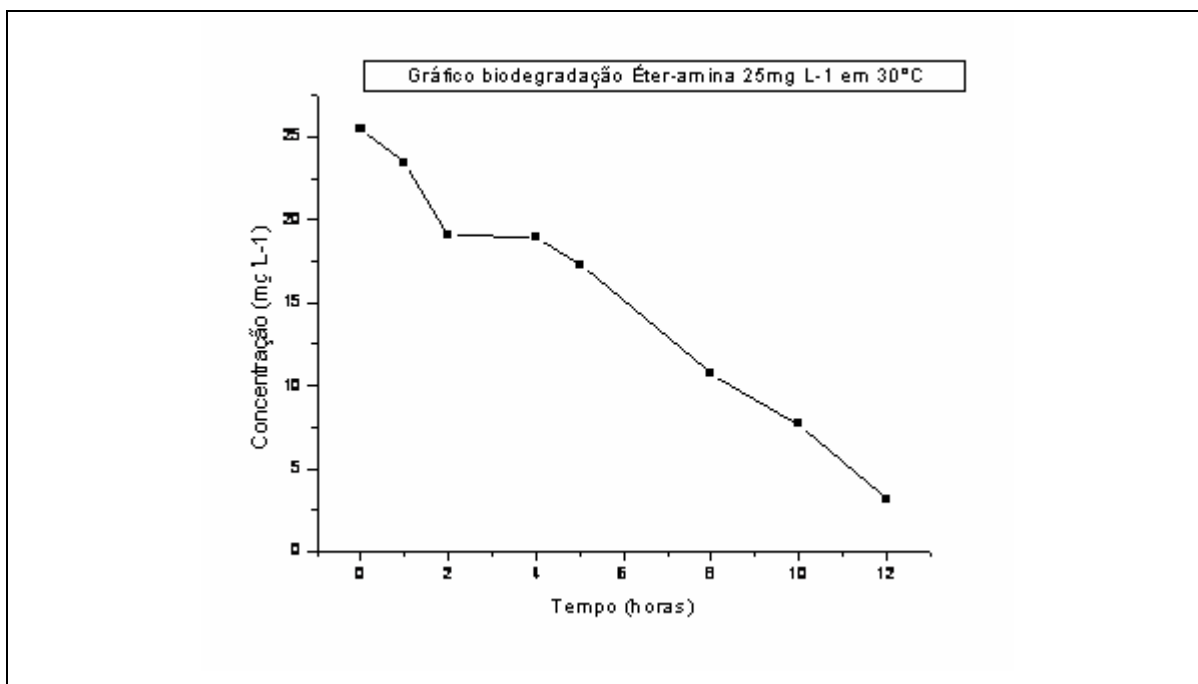


Figura 4.18. Gráfico de biodegradação a 30°C com agitação.

Observou-se que o tempo de degradação da éter-amina é muito curto nas concentrações de 10 e 25mgL⁻¹ em 35°C, esse fato se deve aos microorganismos presentes nas soluções.

Analisando a Figura 4.15, observa-se que inicialmente a concentração foi de 10,09mgL⁻¹ e que após 3 horas de agitação na temperatura de 35°C, houve uma redução de 100% da quantidade de éter-amina inicial. Para a concentração inicial de 25,52 mgL⁻¹ em 7 horas de agitação, cerca de 88% do insumo foi consumido (Figura 4.12).

Quando a temperatura foi alterada para 30°C, observou-se um tempo maior de degradação, em relação à 35°C. Na Figura 4.13 a concentração inicial era de 10,64mgL⁻¹ e em 6 horas de agitação 85% da éter-amina tinha sido consumida. Quando a concentração inicial era de 25,52mgL⁻¹ o tempo para consumo de 88% de éter-amina foi de 12 horas sob agitação (Figura 4.18).

. Este aumento de temperatura aumenta a energia de impacto da colisão a qual faz com que aumente a probabilidade de mais moléculas excederem a energia de ativação (BASSET *et al.*, 1981). Desta forma a velocidade das reações enzimáticas envolvidas no metabolismo também é acelerada.

4.7.4 Identificação dos Microorganismos

O DNA extraído da cultura do Item 3.9.7 foi utilizado para amplificação do gene RNA ribossomal 16S a fim de se obter fragmentos de DNA suficientes para a realização do seqüenciamento e posterior identificação molecular.

O resultado da amplificação pode ser visto na Figura 4.19, onde é observada a presença de quatro bandas de tamanhos moleculares diferentes. O tamanho do fragmento esperado era de 1.600 pares de base, porém fragmentos menores foram obtidos. A parte destacada pela seta na Figura 4.19 se refere à amplificação desejada, as demais são amplificações inespecíficas.

Neste caso testes devem ser conduzidos a fim de minimizar esta amplificação inespecífica, pois na presença de fragmentos menores a reação de seqüenciamento não fornecerá bons resultados. Assim, a cultura não pode ser identificada, esperando-se alcançar este objetivo em trabalhos futuros.

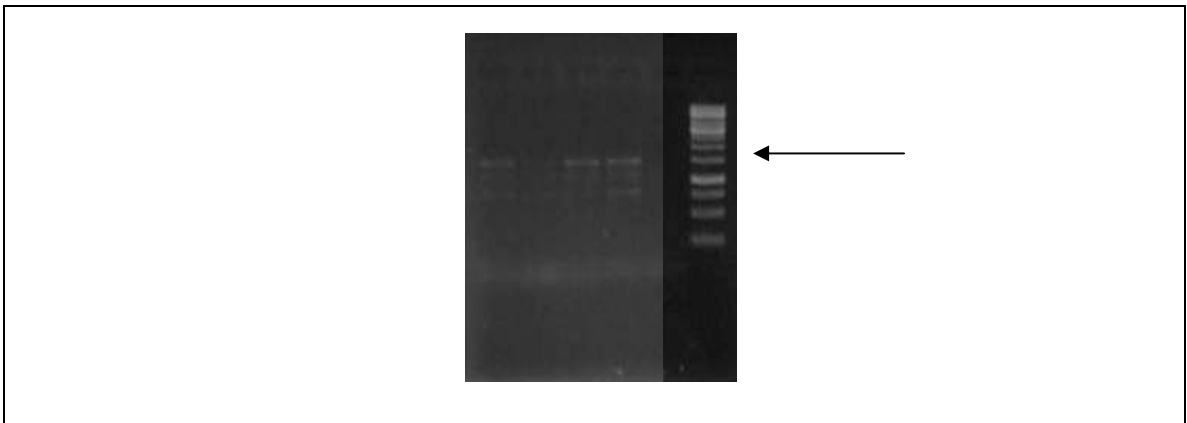


Figura 4.19. Eletroforese em gel de agarose mostrando os fragmentos amplificados pela técnica de PCR.

5 CONCLUSÕES

Inicialmente, neste trabalho, foi realizada a distribuição granulométrica do minério de ferro, verificando-se que cerca de 85% do minério de ferro passa na peneira de 0,149mm e a maior percentagem do minério de ferro apresenta granulometria inferior a 0,044mm.

Em relação aos teores de ferro nas diversas faixas granulométricas, houve um aumento de 16% na granulometria mais fina (-0,044mm) em relação à granulometria mais grossa (+0,149mm).

Na etapa dos testes de flotação em bancada, através da quantificação pelo verde de bromocresol, utilizando minério bruto, o flotado líquido apresentou maior concentração de éter-amina e o concentrado líquido a menor concentração. Com esse resultado no flotado líquido, poderia-se pensar na reutilização da água do flotado, porém de acordo com CHAVES (2001) as éter-aminas depositadas nas barragens de rejeito são decompostas rapidamente, com 85% de decomposição em 12 dias de monitoramento. As partes sólidas (flotado e concentrado) mostraram um baixo rendimento quanto à extração de éter-amina utilizando água destilada, porém, quando se alterou a metodologia para extração com clorofórmio, os resultados foram satisfatórios. O flotado sólido teve um rendimento de 30% de éter-amina extraída. O concentrado sólido demonstrou um resultado menor, com cerca de 21% de rendimento. Mesmo obtendo bons resultados nas amostras sólidas, a possibilidade de reciclagem das éter-aminas, nessa fração com a utilização do clorofórmio, é difícil devido aos possíveis custos do processo, bem como os aspectos negativos com relação a saúde dos trabalhadores e aos impactos ambientais.

Nos testes de flotação realizados para avaliar o rendimento da extração das éter-aminas em função da granulometria, a quantidade de éter-amina extraída no concentrado líquido diminui em função das granulometrias mais finas, e o inverso ocorre no concentrado sólido. Na fração de (-0,149 + 0,105mm) o flotado líquido apresentou as maiores concentrações desse insumo, mas devida a baixa recuperação de ferro nessa faixa granulométrica, conclui-se que seria inviável sua utilização em larga escala quando se pensa em tratamento de minério. Já nas frações de (-0,074 a - 0,044mm) o concentrado sólido foi a que apresentou uma maior concentração de éter-amina.

A recuperação do ferro na faixa granulométrica de (-0,074 + 0,053 mm), é 5% maior do que a do minério sem o peneiramento. Este resultado sugere aprofundar este estudo, podendo essa faixa granulométrica atuar na planta industrial.

As éter-aminas se decompõem em algumas espécies que não foram monitoradas neste estudo. Para as análises de nitrato, nitrito e amônia os resultados mostraram valores muito baixos para as amostras analisadas em comparação com as concentrações máximas permitidas na Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º1, de 05 de Maio de 2008.

Os testes de biodegradação da éter-amina por microorganismo foram intensificados adicionando minério de ferro e Sulfato Ferroso, comprovando a necessidade nutricional desse microorganismo por ferro.

Os testes de biodegradação variando a temperatura e agitando a amostra, mostraram que a velocidade das reações enzimáticas envolvidas no metabolismo é acelerada.

Os testes realizados para identificação do microorganismo, proveniente do processo de flotação em bancada, não podem ser identificados com precisão no presente trabalho.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento do presente trabalho, surgiram idéias para dar seqüência a esta dissertação. Assim, apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar a extração de éter-amina na parte sólida (concentrado e flotado), em fase aquosa com variação de pH, para eliminar a extração com clorofórmio.
- Realizar inúmeros testes de flotação, na a faixa granulométrica de $-0,074 + 0,053$ mm, para confirmar a alta recuperação do ferro.
- Identificar a possível bactéria responsável pela biodegradação do insumo éter-amina.
- Estudar a possível inativação dos microorganismos presentes nos resíduos de flotação, sendo estes a baixo custo, e de fácil procedimento, para uma eficaz reciclagem de éter-amina no processo de flotação industrial.
- Tentar fazer um modelamento cinético dos dados experimentais da biodegração. Para tal serão necessários estudos em, pelo menos, mais três temperaturas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma NBR ISO 9507

Rio de Janeiro (RJ): 2009. Disponível em:

<www.abnt.org.br/default.asp?resolucao=1280X800> . Acesso em: 21/12/2008.

ARAUJO, D.M. Reciclagem de Resíduos da Flotação de Minério de Ferro: Caracterização e Estudos da Biodegração das Aminas nas Barragens de Rejeito. 2007. 130 p. Dissertação (Doutorando em Ciências – Químicas). UFMG, Belo Horizonte - MG, 2007.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. Porto Alegre: Editora Bookman, 2001.

.

AUERBACH, M.E. Germicidal Quaternary Ammonium Salts in Dilute Solution. In: Eng. Chem. – 1943, Analytical edition. Indust. & Engin. Chem, Anal. vol. 15, p. 492, 1943.

AUERBACH, M.E. Colorimetric Assay of Quaternary Ammonium Salts. Ind. In: Eng. Chem., Anal. vol. 17, p. 739, 1944.

BARBATO, C.N.; ANDRADE, M.C.; FRANÇA, S.C.A.; LUZ, A.B da. Adsorção e quantificação de aminas em efluentes de mineração. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, 2002, Rio de Janeiro, Brasil. Anais. 2002. Disponível em:

<www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_jic_2004/05Artigo%20JIC%202004%20Carla%20napoli%20e%20adao.pdf>. Acesso em: 24/09/2007.

BASSET. J; DENNEY, R.C; JEFFERY. G.H; MENDHAM. J. Tradução: ESPINOLA.A. Análise Inorganica Quantitativa: Vogel. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1981. 690 p.

BATISTELI, G. M. B. Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro. 2007. 118 p. Dissertação (Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Minas). UFMG, Belo Horizonte – MG, 2007.

BROCCHI, E. Introdução a Engenharia Metalúrgica – IEM. Rio de Janeiro (RJ): PUC Rio, 2001. p.16. Disponível em: <www.dcomm.puc-rio.br/download/Apostila%20-%20IEM%2001.doc>. Acesso em: 06/01/2009.

CARVALHO, R.W; MARTINS, J. Análise do efeito da granulometria da sílica na flotação convencional reversa de minério de ferro. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, v.58 (3), p. 219-223, 2005.

CHAVES, L. C. Estudo de resíduos sólidos gerados na flotação de minério de ferro: Quantificação e decomposição de aminas no meio ambiente. 2001.90 p. Dissertação (Mestrando em Geodinâmica Superficial/Geoquímica Ambiental). UFOP, Ouro Preto – MG, 2001.

CHOCKALINGAM, E.; SUBRAMANIAN, S.; NATARAJAN, K.A. Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*. Hydrometallurgy, v.71, p. 249-256. 2001.

COPAM, Conselho de Política Ambiental. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008. Padrões para nitrogênio amoniacal total. 2008. Disponível em:

<www.iusnatura.com.br/news16/news03_continua_1_arquivos/COPAM1_08.pdf>.

Acesso em: 08/12/2008.

DE ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. Froth flotation: relevant facts and the Brazilian case. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. p.70.

DEO, N; NATARAJAN, K. A. Biological Removal of Some Flotation Collector reagents from Aqueous Solutions and Mineral Surfaces. Minerals Engineering, v.11 (8), p. 717-738, 1998.

DESOUZA, S. R.; OLIVEIRA, K.F; SOUZA. C.S; KILIKIAN.B.V; LALUCE.C. Yeast flotation viewed as the result of the interplay of supernatant composition and cell-wall hydrophobicity. In: Colloid and Surfaces B: Biointerfaces, Amsterdam, vol. 29 (4), 2003, p. 309-319.

DORR II, J, V, N. Physiographic, stratigraphic and structural development of Quadrilitero Ferrifero, Minas Gerais, Brazil. U.S. Geological Survey Prof. Paper, v.641A, 110 p., 1969.

DUTRA, R. Beneficiamento de minerais industriais. Núcleo de tecnologia mineral do SENAI, Paraná, 2002. 10 p. Disponível em:
<www.abceram.org.br/asp/49cbc/pdf/49cbc_senaipr_1.pdf>.
Acesso em: 03/05/2008.

EMBLEY, T.M. The linear PCR reaction: a simple and robust method for sequencing amplified rRNA genes. *Lett Appl Microbiol* v. 13, p. 171-174, 1991.

FARIAS, C. E. G. Mineração e meio ambiente no Brasil. In: Economia Mineral do Brasil – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos/CGEE, 2002, Brasília, Brasil. Anais. 2002. p.40.

Gestão Ambiental. Samarco Mineração S.A. Belo Horizonte (MG): 2006. Disponível em:<www.samarco.com/port/MEIOAMBIENTE/gestao_ambiental.asp>. Acesso em: 02/09/2007.

Gestão de Barragens de Rejeito: Samarco Mineração S.A. Belo Horizonte (MG): 2006. Disponível em: <www.samarco.com/port/MEIOAMBIENTE/barragens.asp>. Acesso em: 02/09/2007.

Gestão de Resíduos Sólidos. Samarco Mineração S.A. Belo Horizonte (MG): 2006. Disponível em: <www.samarco.com/port/MEIOAMBIENTE/residuos_solidos.asp>. Acesso em: 02/09/2007.

HOUOT, R. Beneficiation of iron ore by flotation – review of industrial and potencial applications. *International Journal of Mineral Processing*. V.10, p. 183-204, 1983.

INCA, Instituto Nacional de Câncer. Brasília (DF): 2008. Disponível em: <www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=329>. Acesso em: 29/11/2008

JAFELICCI JR, M.; MASSI, L.; SOUSA, S. R.; LALUCE, C. Fundamentos e Aplicação da Flotação como Técnica de Separação de Misturas, v.28, 2008. 4 p. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc28/05-CCD-7106.pdf>>. Acesso em: 14/08/2008.

LEITÃO. M. Demanda por minério de ferro cai 70% no Brasil. Brasília (DF): Investidor informado, 2009. Disponível em: <www.investidorinformado.com/2009/01/demanda-por-minrio-de-ferro-cai-70-no.html>. Acesso em: 28/01/2009.

LIMA, R. M. F. Adsorção de amido e de amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação. 1997. 238 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas - Tecnologia Mineral). UFMG, Belo Horizonte – MG, 1997.

LIMA, R. M. F; LUZ. J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v.54, (2), 2001.

LIMA, R. M. F; QUIRINO, L. Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo. Rem: R. Esc. Minas. Ouro Preto, v.56, (1), 2003.

LIMA, R. M. F.; BRANDÃO, P. R. G.; PERES, A. E. C. The Infrared Spectra of Amine Collectors Used in the Flotation of Iron Ores. Minerals Engineering, v.18, p. 267 – 273, 2005.

MAGALHÃES, M. P. LIMA, R.M.F. A Influência do Grau de Neutralização da Aminas na Flotação inversa do Minério de Ferro. In: Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology XVIII Encontro Nacional de Tratamentode Minérios e Metalurgia Extrativa, 2001, Rio de Janeiro, 2001. v.3. p. 131-134.

MAPA, P.S.; FERREIRA, V.M.; ABREU, R.G.A. Adição Estagiada de Amido na Flotação Mecânica da Samarco Mineração S.A. In: Southern Hemisphere Meeting on

Mineral Technology XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, 2001.

Memórias Samarco. Samarco Mineração S.A. Belo Horizonte (MG): 2006. Disponível em:<www.samarco.com/port/CONHECASAMARCO/1971.asp>.

Acesso em: 02/09/2007.

MESQUITA, L. M. S.; LINS, F.A.F.; TOREM, M.L. Biobeneficiamento mineral: Potencialidades dos microorganismos como reagentes na flotação de minério de ferro. In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 2003, Rio de Janeiro. Anais. 2003, p. 10.

MOORE, E., ARNSCHEIDT, A., KRUGER, A., STROMPL, C., MAU, M. Simplified protocols for the preparation of genomic DNA from bacterial cultures. In: Molecular Microbial Ecology Manual, v.1 (2), p. 3-18, 2004.

MUKERJEE, P. Use of Ionic Dyes in the Analysis of Ionic Surfactants and Other Ionic Organic Compounds. v.28 (5). p. 870-873, 1956.

NEDER, E. E.. O Uso das Aminas Graxas e seus Derivados na Flotação de Minérios Brasileiros. 2005. 91 p. Dissertação (Mestrando em Engenharia de Minas e de Petróleo). USP, São Paulo, 2005.

OLIVEIRA, A. P.; LUZ, A.B. Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração. Tecnologia Ambiental. CETEM/MCT: Rio de Janeiro, v.24, p.36, 2001.

OLIVEIRA, J.F., WILBERG, K.Q., BALTAR, C.A.M., SOUZA, C.C., ARAÚJO, A.C. Recuperação de amina adsorvida em quartzo ou contida na água flotado visando sua reutilização na flotação reversa de minério de ferro. In: Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, I, 1996, Ouro Preto. *Anais...* Ouro Preto: ABM, 1996, p. 375-381.

PELCZAR, M; REID, R; CHAN.E.C.S. Tradução: PEREIRA, A.M. Microbiologia volume I. São Paulo: Editora McGraw-Hill do Brasil, 1980. 1072 p.

PIRES, J.M.M; LENA, J.C de; MACHADO, C.C; PEREIRA, R.S. Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: estudo de caso da barragem de Germano. Rev. *Árvore*, Viçosa, v.27.(3),2003.

Portaria 518/2004. Portal saúde. Brasília (DF): 2004. Disponível em: <www.portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 29/11/2008.

Processo de flotação aplicado em cursos d'água. São Paulo (SP): SABESP, 2006. Disponível em:<http://www.sabesp.com.br/a_sabesp/tecnologia/flotacao.htm>. Acesso em 28/11/2008.

PURDY, K. J., NEDWELL, D. B.; EMBLEY, T. M. Analysis of the sulfate-reducing bacterial and methanogenic archaeal populations in contrasting antarctic sediments. In: *Appl Environ Microbiol* v. 69, p. 3181-3191, 2003.

REIS, O. B. Estudo preliminar sobre reciclagem das aminas utilizadas em flotacao de minério de ferro. 2004. 56 p. Dissertação (Mestrando em Recursos Hídricos). UFOP, Ouro Preto – MG, 2004.

RESOLUÇÃO CONAMA 357. Ministério do Meio Ambiente. Brasília (DF): 2005. Disponível em:<www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> . Acesso em: 29/11/2008

ROSIÈRE, C, A. A recristalização do minério de ferro da jazida do Pico de Itabirito no Quadrilátero Ferrífero, MG e suas implicações genéticas. In: Simpósio de Geologia de Minas Gerais - SBG/Núcleo Minas Gerais, 1983, Belo Horizonte, Brasil. Anais.1983. p. 173-186.

ROSIÈRE, C. A. CHEMALE, F. Jr. Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do quadrilátero ferrífero – uma visão geral e discussão. *GEONOMOS* 8 (2), Belo Horizonte, 2000. p. 27-43.

SANTOS, T, R. Tratamento de Minério em Laboratório. Ouro Preto: Publicação independente, 2008, 56 p.

TEODORO, A. L.; LEÃO, V.A. Recuperação de aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais. Rem: R. Esc. Minas, Ouro Preto, v.57 (3), p. 197-201, 2004.

TRABULSI, L.R; ALTERTHUM, F. Microbiologia. Ed.4°. São Paulo: Editora Atheneus, 2005. 718 p.

UFPA, Universidade Federal do Pará. Determinação de Nitrato em Águas. Belém (PR): 2008. Disponível em:

www.ufpa.br/ccen/quimica/laboratorio%20de%20qanalmoderna_arquivos/page0011.htm

>. Acesso em: 29/11/2008

USP, Universidade de São Paulo. Centro de Estudos do Genoma Humano. São Paulo (SP): 2009. Disponível em: www.genoma.ib.usp.br>. Acesso em: 13/02/2008.

VALE. Vale reduz produção de minério de ferro. Rio de Janeiro (RJ): O Globo, 2009. Disponível em:

www.oglobo.globo.com/economia/mat/2009/01/22/vale-reduz-producao-de-minerio-de-ferro-em-26-3-no-quarto-trimestre-754088504.asp>.

Acesso em:28/01/2009.

VAN GINKEL, C.G; POMPER, M.A.; STROO C.A; KROON, A.G.M. Biodegradation of fatty amines: utilization of the alkyl chain by isolated micro-organisms. Tenside Surf. Deterg., 32. p. 355-359,1995.

VENDITTI, R, A. A simple flotation deinking experiment for the recycling of paper. J. Chem. Educ. v. 81 (5), p. 693, 2004.

YOSHIMURA, K.; MACHIDA, S.; MASUDA, F. Biodegradation of long chain alkylamines. J. Am. Oil Chem. Soc., 99, p. 238-241, 1980.

WANG. L; BARRINGTON, S; KIM, J. Biodegradation of pentyl amine and aniline from petrochemical wastewater. J. Envir. Manag. China, v. 83, (2), p. 191-197, 2007.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)