

Determinação analítica de coagulante e de coletor catiônico e suas interações na recirculação de água de processo

Analytical determination of coagulant and cationic collector and their interactions in process water recirculation

Filipe Vasconcelos de Oliveira
Bolsista PCI, Químico

Marisa Bezerra de Mello Monte
Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

A indústria mineral enfrenta o desafio de aprimorar a eficiência hídrica, especialmente em processos como a flotação por espuma, onde há um esforço crescente para reduzir o consumo de água doce e minimizar o descarte de efluentes. Este estudo teve como objetivo desenvolver uma metodologia que permita quantificar a concentração de coagulante e floculante em água de processo, minimizando seus impactos como interferentes na quantificação de coagulante e de amina residual. Um método colorimétrico, que utiliza dicromato de potássio, como corante, foi adaptado para a quantificação do floculante catiônico. A partir dos dados experimentais obtidos com soluções sintéticas, uma equação foi desenvolvida, aumentando assim, a precisão e permitindo maior controle sobre a composição da água recirculada. A metodologia experimental demonstrou eficácia para quantificar a concentração de coagulante presente na água de recirculação de processos, permitindo uma análise expedita do coagulante e minimizando as interferências nas determinações de amina residual.

Palavras-chave: Coagulante; Coletor catiônico; Reúso de água de processo.

Abstract

The mining industry faces the challenge of improving water efficiency, especially in processes like froth flotation, where there is an increasing effort to reduce freshwater consumption and minimize effluent disposal. This study aimed to develop a methodology to quantify the concentration of coagulant and flocculant in process water, minimizing their impact as interfering agents in the quantification of coagulant and residual amine. A colorimetric method using potassium dichromate as a dye was adapted for the quantification of the cationic flocculant. Based on experimental data obtained from synthetic solutions, an equation was developed, enhancing accuracy and allowing greater control over the composition of recycled water. The experimental methodology proved effective in quantifying the concentration of coagulant present in the recirculated process water, enabling rapid coagulant analysis and minimizing interferences in residual amine determinations.

Keywords: Coagulant; Cationic collector; Process water reuse.

1. Introdução

A indústria mineral enfrenta o desafio de aprimorar a eficiência hídrica, especialmente no processo de flotação, onde há um esforço crescente para reduzir o consumo de água doce e minimizar o descarte de efluentes. Entretanto, a prática de reciclar a água industrial intensifica a concentração iônica dos reagentes residuais, em particular, o coletor catiônico acetato de eteramina, utilizados na flotação e a presença de partículas ultrafinas o que influencia negativamente a eficiência do processo de flotação (NORTHEY, et al., 2019).

Em muitos circuitos de recuperação de água, provenientes de usina de flotação, espessadores e filtros são utilizados para sedimentação dos particulados, com auxílio do emprego de coagulantes/floculantes. O coagulante desempenha um papel crucial na sedimentação dessas partículas finas e ultrafinas, clarificando a água de reuso. Sua principal função é neutralizar cargas de partículas finas e coloidais suspensas na água, promovendo a agregação dessas partículas em flocos maiores que se sedimentam mais facilmente. Esse processo ajuda a reduzir a turbidez e facilita a remoção de impurezas, melhorando a qualidade da água reciclada e minimizando interferências químicas dos reagentes de flotação (ZHOU, et al., 1997).

O monitoramento da composição química da água reciclada garante a qualidade e segurança para o uso industrial e técnicas como a espectrofotometria, que mede a absorção de luz em comprimentos de onda específicos, são úteis para quantificar a concentração de reagentes residuais na água, tais como, coagulantes e aminas (HARRIS, 2012). O presente estudo busca desenvolver um método analítico expedito, com estimativa aproximada da concentração de coagulante na água de reuso, como uma das técnicas para monitorar a composição química da água.

2. Objetivos

Desenvolver uma metodologia que permita quantificar a concentração de coagulante em água de reuso, além de avaliar a interferência da presença de coagulantes na determinação quantitativa de amina residual, coletor catiônico usualmente aplicado durante a concentração de minério de ferro,

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e Preparação das Soluções

Três tipos funcionais de compostos orgânicos comerciais foram utilizados neste estudo: coletor catiônico, coagulante e floculante. O coletor utilizado foi o Flotigam 7100 da Clariant Brasil, o coagulante foi o ZaltaTM MC526LAD e o floculante foi o PraestoTM 2640.

As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura obtida de um purificador de água Milli-Q A10 Gradiente (Millipore, EUA). A solução padrão de dicromato de potássio foi preparada utilizando 147,1 g da amostra estoque P.A de $K_2Cr_2O_7$, em 500mL de água ultrapura sob aquecimento e agitação até a completa solubilidade da amostra, resultando na solução com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Para a determinação de amina através do método de extração por solvente, utilizou-se clorofórmio e o indicador verde de bromocresol. O indicador é uma solução tamponada em pH 5, preparada inicialmente dissolvendo 200 mg de verde de bromocresol em 50 mL de biftalato de potássio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e 22,5 mL de hidróxido de sódio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida a mistura foi transferida e avolumada para 200 mL em balão volumétrico com água deionizada.

3.2. Determinação Colorimétrica da Concentração de Coagulante em Água de Processo

Foi utilizado o espectrofotômetro HACH DR 3900 com varredura de comprimentos de onda de 190 a 1.100 nm para a determinação colorimétrica dos reagentes avaliados. O equipamento possui alta precisão óptica, com exatidão fotométrica de $\pm 0,005 A$ e precisão de comprimento de onda de $\pm 0,9 \text{ nm}$.

A determinação da concentração de coagulante na água de processo foi realizada mediante uma adaptação à metodologia descrita por Clarke (1990), na qual determina a concentração de floculante catiônico epíclorohidrina-dimetilamina.

O estudo da determinação do coagulante baseia-se na reação entre o dicromato de potássio e o nitrogênio catiônico presente na cadeia cíclica do cloreto de polidialildimetilamônio (PDADMAC). A curva de calibração para o coagulante foi construída a partir da média das absorvâncias obtidas em três curvas de calibração independentes, realizadas na faixa de concentração de 2,0 a 25,0 mg.L^{-1} .

Soluções padrão de coagulante ($2\text{-}25 \text{ mg.L}^{-1}$) foram preparadas por diluição, a partir de uma solução estoque (100 mg.L^{-1}), para cada curva. A cada solução é adicionado 0,5 mL de solução padrão de dicromato de potássio. Após o tempo de reação de aproximadamente 30 min, as absorvâncias foram medidas em triplicata no comprimento de onda de 550 nm.

3.3. Determinação Colorimétrica da Concentração de Amina em Água de Processo

O método de análise da concentração de amina na água de recirculação foi determinada por meio de uma adaptação da metodologia descrita por Monte (1990) e Araújo *et al.* (2009). A formação de um composto amarelado resultante da interação entre o corante verde de bromocresol e a eteramina, seguida de extração desse composto para a fase orgânica usando clorofórmio, permite estabelecer uma relação entre coloração amarelada do composto e à quantidade de amina presente.

A curva de calibração foi preparada a partir de uma solução estoque de Flotigam 7100, com concentração de 100 mg L^{-1} , utilizada para criar padrões de eteramina na faixa de 5 a 40 mg.L^{-1} . Cada padrão foi diluído a 10 mL com água deionizada e, em seguida, transferido para um funil de separação de 60 mL, ao qual foram adicionados 1 mL de solução tampão de verde de bromocresol e 5 mL de clorofórmio. Após agitação vigorosa por 30 segundos, é necessário o tempo de reação de 15 minutos para a completa separação das fases. A fase orgânica foi coletada e as absorvâncias medidas a 418 nm.

4. Resultados e Discussão

4.1. Interferência da Presença de Coagulante na Quantificação de Amina Residual

A interação entre o corante verde de bromocresol e a eteramina resulta na formação de um composto amarelo, cuja intensidade de cor é diretamente proporcional à concentração de amina presente. Essa relação permite a quantificação da amina, conforme pode ser observado na Figura 1 A. No entanto, a adição do coagulante à solução de amina se mostrou um interferente, para a concentração avaliada de 50 ppm, alterando a intensidade da cor amarela e comprometendo a exatidão dos resultados (Figura 1-B).

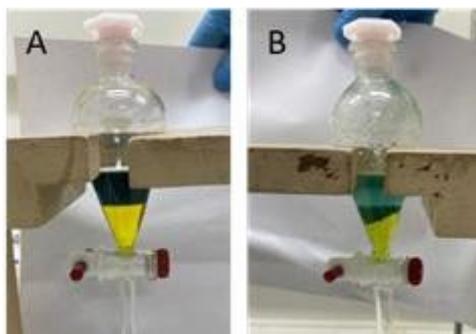


Figura 1. Processo de separação das fases pelo método de extração de amina com clorofórmio, onde (A) apresenta o resultado da técnica para uma solução de 20 ppm de amina, e (B) uma solução de amina (20 ppm) contendo 50 ppm do coagulante

4.2. Quantificação da Concentração de Coagulante em Água de Processo

Na Figura 2 é apresentado o resultado obtido a partir da construção da curva de calibração do coagulante, nas concentrações de 10 a 60 ppm, com a técnica colorimétrica do dicromato de potássio. A curva foi feita em triplicata, e a partir dos resultados obtidos, uma curva de referência foi gerada para as análises subsequentes. Conforme pode ser observado, a absorbância medida é diretamente proporcional à concentração do coagulante, quando medida no comprimento de onda de 550 nm.

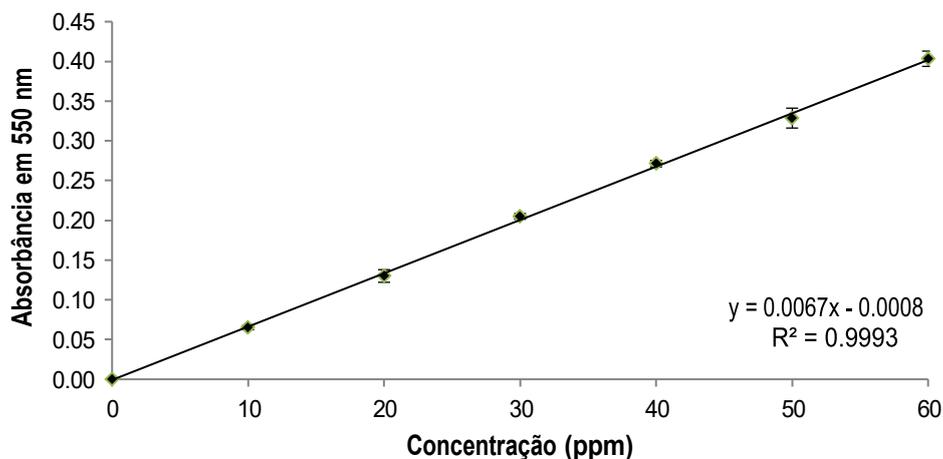


Figura 2. Curva de calibração do coagulante

4.3. Seletividade do Método de Quantificação do Coagulante

A seletividade de um método é um fator importante na escolha de sua aplicação. As águas de reuso geradas nos processos de espessamento e filtração contêm potenciais interferentes, como o coletor catiônico e o floculante. Sendo assim, foi avaliada a seletividade do método proposto com o intuito de distinguir a resposta do coagulante na presença do coletor e do floculante, utilizados na flotação catiônica reversa do minério de ferro.

A Figura 3 apresenta as curvas de absorvância em função da concentração do coletor catiônico e do floculante (a curva de calibração do coagulante é mostrada para efeitos de comparação). Conforme observado na Figura 3, a curva obtida para o floculante mostra que o mesmo não absorve no mesmo comprimento de onda do coagulante. Da mesma forma, a curva obtida para o coletor catiônico não apresentou uma relação direta entre a absorvância medida e a concentração avaliada. A técnica colorimétrica com auxílio do dicromato de potássio não se apresenta adequada para a quantificação do floculante e do coletor avaliados neste estudo. Embora a técnica não pareça eficiente para a quantificação dos mesmos, de forma isolada, ainda assim, há a necessidade de um estudo da interferência dos mesmos em soluções contendo uma mistura desses reagentes.

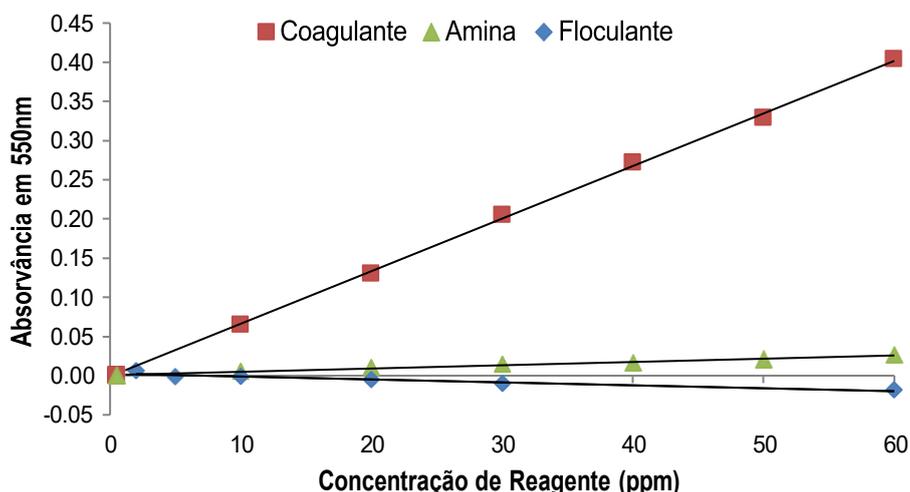


Figura 3. Curva de calibração dos reagentes no método colorimétrico do Dicromato de Potássio.

A Figura 4 apresenta os resultados da influência da presença do coletor na quantificação do coagulante. Para esse fim, foram produzidas cinco curvas de calibração do coagulante, na presença de diferentes concentrações do coletor catiônico (0 a 40 ppm). A partir dos resultados expostos, foi possível observar que a curva de calibração do coagulante sofreu uma interferência diretamente proporcional à concentração de amina no meio. Isso fica evidenciado pela diminuição do coeficiente angular das retas, resultando numa diminuição da sensibilidade, principalmente em concentrações superiores a 30 ppm de coagulante.

Uma ajuste de curvas foi necessário, de forma a encontrar uma função que melhor represente o conjunto de dados experimentais, em particular, os valores de absorvância obtidos para concentrações superiores a 30 ppm. A equação (1) utilizada levou em consideração a diferença entre os valores obtidos na ausência e na presença do coletor e os previstos pela função ajustada.

$$x = \frac{[(0,0004\alpha)+\beta-0,0009]}{0,0067} \quad (1)$$

Onde x é a concentração real do coagulante em medição, α é a concentração do coletor e β é a absorbância registrada na análise.

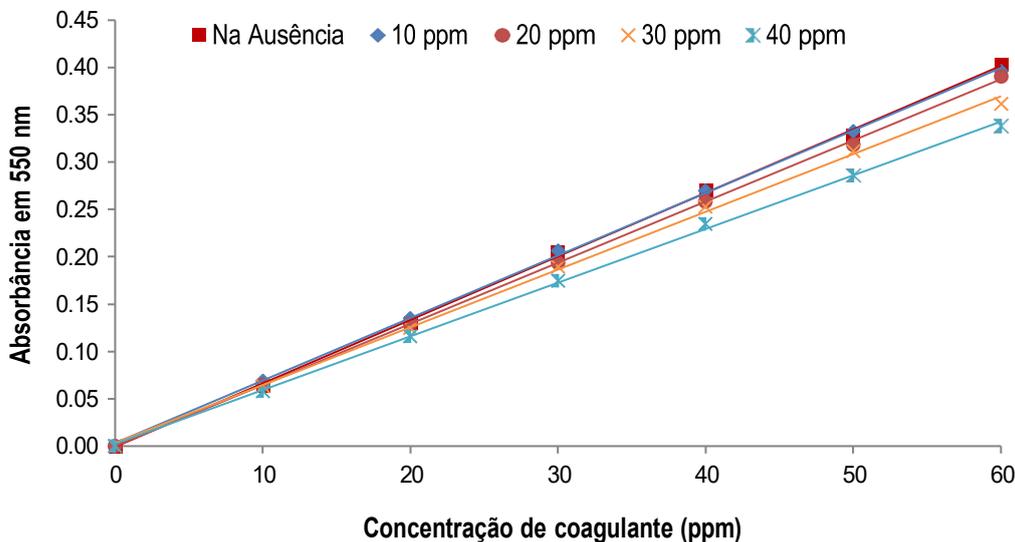


Figura 4. Curvas da concentração de coagulante em função da absorbância, na ausência e na presença de diferentes concentrações do coletor.

4.4. Aplicação das Técnicas Colorimétricas em Amostras de Água Industrial

Amostras de água de reuso, coletadas no Circuito Industrial de Conceição I, Vale, foram analisadas para a determinação das concentrações de coletor e de coagulante. As amostras eram provenientes de diferentes fluxos do circuito, sendo elas, alimentação da flotação, carga circulante do circuito de flotação e do espessador (underflow e overflow). A Tabela 1 apresenta as concentrações de coagulante determinadas para de alíquotas dessas amostras, coletadas nos diferentes fluxos do circuito industrial, aplicando-se o método colorimétrico do dicromato de potássio. Esses resultados foram comparados aos obtidos a partir da fortificação das amostras, ou seja, adicionando uma concentração fixa de coagulante (20 ppm). Além disso, a equação 1 foi aplicada para o cálculo da concentração, levando-se em consideração a interferência da presença do coletor.

Tabela 1. Quantificação de reagentes de flotação nas águas de processo em pontos estratégicos.

Pontos de Amostragem	Concentrações Residuais (ppm)			
	Coletor	Coagulante	Coagulante corrigido pela equação 1	Amostra fortificada
Alimentação da Flotação	8,9	0,00	0,00	13,38
Carga circulante	28,1	0,54	1,99	15,72
Overflow	8,8	5,77	6,21	19,94
Underflow	8,8	1,55	1,88	16,96

A aplicação da técnica colorimétrica mostrou a presença de coletor (amina) residual na água de processo, com um aumento relevante de sua concentração, em particular, na carga circulante. O uso concomitante da técnica do dicromato e ainda aplicando-se a curva de calibração construída para a amostra padrão de coagulante (Figura 2), permitiu identificar concentrações inferiores a 6 ppm, ao longo do circuito. A aplicação de uma fator de correção, pelo auxílio da equação 1, mostrou um maior incremento no resultado do valor da concentração, quando os valores de amina residual eram mais expressivos (carga circulante). A diferença observada nos valores obtidos para as amostras de água fortificada (20 ppm de coagulante) foram abaixo do esperado. Isso indica que o método ainda necessita de adequações para elevar a sua eficiência para aplicações em amostras mais complexas.

5. Conclusão

Para a quantificação do coagulante na presença do coletor catiônico, ainda são necessários mais testes para garantir uma melhor aplicabilidade do método. O floculante utilizado no processo não apresentou uma interferência significativa, sendo desconsiderado nessa etapa do estudo.

Os resultados obtidos viabilizam o acompanhamento da concentração de coagulante como uma alternativa no monitoramento da qualidade da água a ser reutilizada na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Futuras análises com diferentes concentrações de coagulante, coletor e floculante se fazem necessárias para uma maior varredura da potencial interferência.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTIC, ao CNPq pela concessão da bolsa, à pesquisadora Marisa Monte pela supervisão no projeto, aos companheiros de trabalho Cristiani Hertel, Máira Nogueira e Leonardo Bastos e, ao CETEM pela infraestrutura para a realização do projeto.

7. Referências Bibliográficas

ARAUJO, D.; YOSHIDA, M.; CARVALHO, C. Colorimetric determination of ether amine greases utilized in the flotation of iron ore. **Journal of Analytical Chemistry**, 64, p. 390-392, 2009.

CLARKE, M. C. An analytical method for the determination of cationic flocculants of the epichlorohydrin-dimethylamine condensate type. **British Polymer Journal**. n. 22, p. 47-51, 1990.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução e revisão técnica Oswaldo Esteves Barcia; Júlio Carlos Afonso. Rio de Janeiro - RJ. LTC, 8ª Edição, 2012.

MONTE, M. B. D. M. **Interação de aminas e álcoois de cadeia longa na flotação de sais de potássio**. Orientador: OLIVEIRA, J. F. D. 1990. 83 f. (Mestre) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

NORTHEY, S. A. MUDD, G. M. WERNER, T. T. HAQUE, N. YELLISHETTY, M. **Sustainable water management and improved corporate reporting in mining**. *Water Resources and Industry*, 21, 100104, 2019. United States Pharmacopeia. General Chapter, <1225> Validation of Compendial Procedures. USP31-NF 36. Rockville, MD: United States Pharmacopeia, 2024. Disponível em: http://www.uspbpep.com/usp29/v29240/usp29nf24s0_c1225.html.

ZHOU, Z., XU, Z., FINCH, J. A. (1997). Polymer adsorption on froth flotation: The use of coagulants in deinking of paper fibers. **International Journal of Mineral Processing**, 52(2-3), 183-196.