

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA CENTRO
DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**“ESTUDO DO DESEMPENHO DE POLIAMINA SOBRE A
DESESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES COLOIDAIAS RICAS
EM FERRO E SÍLICA”**

Katiane Segantini *

Dissertação apresentada
como parte dos requisitos para
obtenção do título de MESTRE(A)
PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área
de concentração: QUÍMICA
TECNOLÓGICA.

Orientador(a): Prof Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

***Solenis Especialidades Químicas Ltda.**

**São Carlos – SP
2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Katiane Segantini, realizada em 24/02/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

Profa. Dra. Flávia Letícia Silva Freitas (UNIP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Suppose that I have the power of passing through... things, so that I could penetrate my subjects, one after another, even to the number of a billion, verifying the size and distance of each by the sense of the feeling.”

From Abbott’s Flatland

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pois com sua ajuda caminhei por todo o processo da pós-graduação sempre com muita alegria.

À minha família, especialmente minha amada mãe Neusa, por sempre ser um exemplo e inspiração pra mim.

Ao meu namorado Fabio Costa, sempre muito afetuoso e compreensível para com minhas horas de ausência. Sou muito grata à Deus pela sua presença em minha vida.

À minha amiga Ana Paula Borges Betel, entomologista por paixão, que me incentivou a seguir com meu mestrado.

Aos amigos que tive oportunidade de fazer no mestrado profissional, Daniela Bócoli, Patrícia Baggio e Vítor Lagaze.

Ao meu orientador e mestre, Dr. Caio Paranhos que desde o início me permitiu pensar com criatividade, respeitando minhas idéias, sendo as incoerentes dialogadas com muita calma e cuidado e as boas apoiadas com extrema confiança.

À Monica Colalto Machado | Solenis Especialidades Químicas por ter me apoiado com a decisão do meu projeto de pesquisa.

Aos primeiros apoiadores da minha jornada, sendo eles, Aristeu Zolezi Jr e Alessandra Minalli.

Ao meu atual gestor e também meu bom amigo Dr. Edmir Carone, pelo crédito a minha formação, permitido minhas ausências do trabalho.

Ao Laboratório Analytical Services, do centro de tecnologia de Paulínia, PTC | Solenis, pelos inúmeros instrumentos disponíveis para os

experimentos, como o potencial Zeta, FT-IR, EDXRF, entre outros. Agradeço ao Vinícius Rocha, especialista em ICP-EOS que me deu apoio de alta qualidade com muitos ensaios e também à Marília que me apresentou o potencial Zeta e me auxiliou nos primeiros ensaios experimentais em 2019.

À Mariana Giroto, controle de Qualidade | Solenis, no qual reprogramou o seu expediente, para atender meu pedido emergencial para com os ensaios de LALLS.

Aos membros da minha banca examinadora, Dra. Elaine e Dra. Flávia, por serem mulheres inspiradoras e por muito terem contribuído, para o aprimoramento desta dissertação.

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.2-1 - Consumo de água em litros por tonelada de minério beneficiada	5
TABELA 5.4.4-1 - Lista dos elementos que podem ser determinados por ICP OES	33
TABELA 5.4.4-2 - Limite de detecção ($\mu\text{g/L}$) observado para o ICP OES em diferentes visões usando nebulizador de concentrado	35
TABELA 6.2-1 - Materiais utilizados na parte experimental.....	44
TABELA 6.2-2 - Equipamentos utilizados na parte experimental.....	44
TABELA 7-1 - Caracterização da composição química das amostras de rejeito de minério através de EDXRF	54
TABELA 7-2 - Composição química dos minerais encontrados nos rejeitos de minério de ferro	55
TABELA 7-3 – Composição química das amostras de rejeito de minério de ferro e bentonita comparadas com a literatura e verificação da hematita.....	56
TABELA 7-4 - Pesquisa do potencial Zeta (ζ) do quartzo em água deionizada por diferentes autores.....	66
TABELA 7-5 - Histograma da distribuição por tamanho de partícula comparado com os resultados dos elementos totais de Fe, Si e Al e (ζ).	69
TABELA 7-6 - Resultados da dosagem de melhor desempenho de polímero de poliamina comparados ao rejeito de minério e atual aplicação realizada em espessadores de rejeito.	77
TABELA A-1 - SEC análise poliamina derivada de EPI-DMA.....	90

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.3-1 - Fluxograma típico de tratamento de minério de ferro.....	6
FIGURA 4.3-2 - Espessadores de concentrado instalados na Usina de Germano - SAMARCO	8
FIGURA 4.3-3 - Espessadores de lama para deságuaamento de água instalado na Usina de Brucutu – Vale	8
FIGURA 4.4-1 - Estrutura inicial de uma barragem de disposição de rejeitos ..	10
FIGURA 4.4-2 - Histórico de tragédias brasileiras envolvendo barragens	10
FIGURA 5.1-1 – Definição de coloide	12
FIGURA 5.1-2 - Definição de Interface	13
FIGURA 5.1-3 - Dimensões coloidais	14
FIGURA 5.2-1 - Interações entre duas partículas coloidais	15
FIGURA 5.2-2 - Esquema das camadas que cercam a partícula (dupla camada)	17
FIGURA 5.3-1 - Etapas da coagulação por adsorção-neutralização de carga por varredura utilizando sulfato de alumínio.....	20
FIGURA 5.3-2 – Efeitos da diferença de aplicação de polímero pela massa molar ocasionado efeito estérico ou formação de ponte	21
FIGURA 5.4.1-1 – Relação de energia em espalhamento de luz	23
FIGURA 5.4.1-2 Turbidímetro modelo HI 98703 HANNA ®	24
FIGURA 5.4.2-1 Potencial Zeta (ζ) da hematita com sólidos de 0,95 % em função do pH.	25
FIGURA 5.4.2-2 Equipamento de medição do potencial Zeta (ζ) Mütek™ SZP-10,	27
FIGURA 5.4.2-3 Representação da célula de medição SZP-10 BTG	28
FIGURA 5.4.3-1 - Representação esquemática de aparato para LALLS	30
FIGURA 5.4.3-2 Analisador comercial de tamanho e distribuição de partícula HORIBA ®.....	31

FIGURA 5.4.4-1 – Diagrama esquemático e fotografia do plasma indutivamente acoplado (ICP).....	34
FIGURA 5.4.4-2 - ICP OES Modelo iCAP7000	36
FIGURA 5.4.5-1 - Ilustração espectrômetro analisador de fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDXRF	39
FIGURA 5.4.5-2 - EDXRF Modelo Epsilon 1 com Ampola de raios X com ânodo de prata	39
FIGURA 5.4.6-1 – Equipamento de FTIR Nicolet iS, Thermo Scientific® com modo de transmissão por ATR.....	42
FIGURA 6.3.2-1 - Vista superior do frasco de amostragem do rejeito com 70 % de teor de sólidos.....	46
FIGURA 6.3.3-1 – Preparo da suspensão coloidal através do rejeito	47
FIGURA 6.3.6-1 – Simulação <i>jarteste</i>	48
FIGURA 6.3.6-2 - Fluxograma <i>jarteste</i>	49
FIGURA 6.3.6-3 - Representação das frações encontradas na amostra após ensaio de <i>jarteste</i> sendo o sobrenadante “tratado” em a) e em b) fração de agregados, flocos.	50
FIGURA 6.3.8-1 -Determinação de potencial Zeta em uma suspensão coloidal de rejeitos a) e apresentação das peças da célula de medição b).....	51
FIGURA 7-1 – Espectro IR da amostra de rejeito de minério de ferro comparada com o espectro IR.....	57
FIGURA 7-2 - Imagem do rejeito (a), fotomicrografia (b) e imagem do minério de ferro (c).....	58
FIGURA 7-3 - Turbidez aparente após ajuste de pH (a) e após $\Delta t=60$ min (b) .	59
FIGURA 7-4 - Gráfico da turbidez em função do pH após ajuste (a) e após $\Delta t=60$ min (b).....	61
FIGURA 7-5 - Gráfico do potencial Zeta (ζ) com variação de pH.....	62
FIGURA 7-6 - Gráfico potencial Zeta (ζ) e turbidez em função da variação de pH	63
FIGURA 7-7 – Gráfico da determinação do ponto isoelétrico (PIE)	64

FIGURA 7-8 - Gráfico comparativo ζ em função do pH comparado ao da literatura	65
FIGURA 7-9 – Gráfico da concentração dos elementos totais, turbidez e (ζ) em função da variação de pH.....	67
FIGURA 7-10 - Comparativo do efeito individual de poliamina versus PAM..	72
FIGURA 7-11 - Avaliação do desempenho poliamina como coagulante adicionando PAM como floculante.....	73
FIGURA 7-12 - Avaliação da aparência na variação da concentração poliamina	74
FIGURA 7-13 - Avaliação do desempenho de coagulação em função da variação da concentração poliamina	76
FIGURA A-1 - Estrutura química da epícloridrina	85
FIGURA A-2 - Estrutura química da dimetilamina.....	86
FIGURA A-3 – Reação química da síntese polimérica de EPI + DMA.....	88

RESUMO

ESTUDO DO DESEMPENHO DE POLIAMINA SOBRE A DESESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES COLOIDAIS RICA EM FERRO E SÍLICA. A proposta deste projeto de Mestrado Profissional foi o estudo do desempenho de poliamina sobre a desestabilização de suspensões de rejeito de minério de ferro, essas consideradas suspensões coloidais rica em ferro e sílica para melhoria da coagulação do processo de espessamento de rejeitos. Otimizar e melhorar o processo de espessamento permite recuperar maior volume de água para a mina diminuindo o volume de água a serem destinadas à barragens de rejeitos.

Para este estudo, um tipo de poliamina foi escolhido para ser coagulante auxiliar ao polieletrólito aniônico comumente utilizado, sendo esse, poliacrilamida aniônica. O estudo do desempenho foi realizado na suspensão de rejeito em água destilada, simulando assim uma suspensão coloidal encontrada nos processos de espessamento de rejeito de minério de ferro. O rejeito foi caracterizado através da técnica de energia dispersiva por raios X (EDXRF) e espectroscopia da região do infravermelho (FT-IR). Para avaliação das interações entre a poliamina e a suspensão coloidal de rejeito de minério, foi realizado estudo do residual de turbidez através de um turbidímetro nefelométrico, potencial Zeta (ζ), determinação dos residuais elementares totais por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-OES) e determinação do tamanho de partícula por difração a laser (LALLS). Durante o projeto de estudo, a poliamina foi caracterizada para identificação da determinação de massa molar por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), teor de sólidos e viscosidade Brookfield. O estudo concluiu que a poliamina atua como excelente desestabilizante através da neutralização dos efeitos eletrostáticos melhorando a eficiência de remoção de turbidez a níveis de 10^1 NTU.

Palavras chave: Poliamina, Coagulação, Rejeito, Espessamento, Mineração

ABSTRACT

PERFORMANCE STUDY OF POLYAMINE ON THE DESTABILIZATION OF COLOIDAL SUSPENSIONS RICH IN IRON AND SILICA. The purpose of this Professional Master's project was to study the performance of polyamine on the destabilization of iron ore tailings suspensions, which are considered colloidal suspensions rich in iron and silica to improve the coagulation of the tailings thickening process. Optimizing and improving the thickening process allows you to recover a greater volume of water for the mine, decreasing the volume of water to be sent to tailings dams.

For this study, a type of polyamine was chosen to be an auxiliary coagulant to the commonly used anionic polyelectrolyte, which is anionic polyacrylamide. The performance study was carried out in the tailing suspension in distilled water, thus simulating a colloidal suspension found in the iron ore tailings thickening processes. The waste was characterized using the X-ray dispersive energy (EDXRF) and infrared spectroscopy (FT-IR). To evaluate the interactions between the polyamine and the colloidal suspension of ore tailings, a study of the residual turbidity was performed using a nephelometric turbidimeter, Zeta potential (ζ), determination of the total elementary residuals by induced plasma atomic emission spectroscopy (ICP -OES) and particle size determination by laser diffraction (LALLS). During the study project, the polyamine was characterized to identify the determination of molecular weight by size exclusion chromatography (SEC), solid content and Brookfield viscosity. The study concluded that the polyamine acts as an excellent destabilizer through the neutralization of electrostatic effects, improving the efficiency of removing turbidity at levels of 10^1 NTU.

Keywords: Polymers, Coagulation, Tailing, Mining.

SUMÁRIO

1 - Introdução	1
2 - Objetivo.....	2
3 - Relevância.....	3
4 - Contextualização.....	3
4.1 - Minério de ferro	3
4.2 - Demanda de água no processamento de minério	4
4.3 - Processo de beneficiamento do minério.....	6
4.4 - Rejeitos gerados na mineração do ferro	9
5 - Revisão Científica.....	12
5.1 - Princípios dos coloides.....	12
5.2 - Estabilidade de sistemas coloidais	14
5.3 - Desestabilizando um sistema coloidal - coagulação	17
5.4 - Caracterização físico-química das suspensões coloidais	22
5.4.1 - Turbidez.....	22
5.4.2 - Potencial Zeta (ζ).....	24
5.4.3 - Distribuição e tamanho de partículas	28
5.4.4 - Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	32
5.4.5 - Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF).....	36
5.4.6 - Espectroscopia de absorção da região do infravermelho	40
6 - Materiais e métodos	43
6.1 - Procedimento experimental.....	43
6.2 - Materiais e equipamentos	43

6.3 -	Métodos	45
6.3.1 -	Preparo dos polímeros poliamina e poliacrilamida (PAM).....	45
6.3.2 -	Caracterização da amostra de rejeito de minério de ferro.....	45
6.3.3 -	Preparo de suspensão coloidal utilizando rejeito de minério de ferro	46
6.3.4 -	Determinação e ajuste de pH.....	47
6.3.5 -	Determinação do tamanho e distribuição de partículas.....	47
6.3.6 -	<i>Jarteste</i> , ensaio de coagulação/floculação	48
6.3.7 -	Determinação de turbidez.....	50
6.3.8 -	Determinação do potencial Zeta (ζ)	50
6.3.9 -	Determinação de elementos metálicos residuais.....	51
7 -	Resultados e Discussão	53
8 -	Conclusão.....	78
9 -	Referências bibliográficas.....	80
A.	Apêndice A - Poliamina do tipo epíclorohidrina-dimetilamina	85

1 - Introdução

Muitos foram os brasileiros que acompanharam as grandes tragédias em decorrência ao rompimento de duas grandes barragens no estado de Minas Gerais: Mariana em 2015 e Brumadinho em 2019. No caso da tragédia de Mariana, os rejeitos que escoaram devido ao rompimento da barragem invadiram o povoado de Bento Rodrigues e este então desapareceu, restando somente ruínas após a passagem de 62 milhões de toneladas de lama, oriundas da exploração de minério de ferro, rejeitos esses que escoaram até o Rio Doce, e em seguida chegaram ao mar. Foram contabilizados 19 mortos e para a tragédia de Brumadinho, esta foi considerada a maior da história pois deixou 259 mortos e muitos processos criminais para a Vale S.A.. Todavia, é indiscutível a importância da Indústria de Mineração para o país, uma vez que a mesma atrai muitos investimentos, internos e externos, possibilitando o comércio de muitos minerais.

Após o caso de Mariana, o país vem sofrendo redução nos investimentos no setor e para sanar esta insegurança várias ações estão sendo tomadas, por exemplo em 2020 foi sancionada a Lei 14.066, que proíbe o uso de barragens do tipo à montante, essas que possuem alto risco de ruptura, no qual essa eram as configurações das barragens de Mariana e Brumadinho.

Com os estreitamentos das fiscalizações e maior risco no manejo dos rejeitos, o presente trabalho tem como objetivo estudar uma tecnologia que possa entregar para o mercado de mineração maior desempenho na tratabilidade dos rejeitos da mineração, alcançando melhor aproveitamento das águas residuárias e com isso gerar maior rendimento e mitigação dos impactos ambientais.

2 - Objetivo

O objetivo principal dessa dissertação é apresentar um estudo do desempenho de poliamina sobre a desestabilização de suspensões coloidais rica em ferro e sílica, para melhoria de desempenho de remoção de contaminantes no processo de espessamento de rejeito de minério de ferro.

O desenvolvimento desta dissertação compreendeu os seguintes objetivos específicos:

- Determinação da composição do rejeito de minério de ferro através da técnica de energia dispersiva por raios X (EDXRF) e espectro da região do infravermelho (FT-IR).
- Suspensão do rejeito de minério de ferro utilizando água destilada como fase dispersa para simulação da suspensão coloidal e quantificação dos elementos por espectroscopia de emissão óptica com plasma (ICP OES) e ensaios de turbidez com turbidímetro de bancada.
- Determinação do potencial Zeta (ζ) da suspensão coloidal alterando o pH para determinação do ponto isoelétrico (PIE).
- Determinação da distribuição do tamanho das partículas alterando o pH através da técnica de difração a laser (*Low-angle laser light scattering* -LALLS).
- Ensaio de simulação *jartest* para avaliação do desempenho da poliamina como ação coagulante através de adições de diferentes concentrações, através de estudo de potencial Zeta (ζ) quantificação dos elementos e turbidez.

3 - Relevância

O principal objetivo do espessamento de rejeito de minério de ferro é a recuperação de água e remoção de contaminantes como a sílica (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3) do ferro (Fe_2O_3), esses típicos devido ao beneficiamento de minérios do tipo itabiríticos.

Estudos preliminares de bancada mostraram que coagulantes derivados de poliamina são mais eficientes no espessamento do rejeito de minério de ferro da água quando comparado aos demais coagulantes inorgânicos clássicos de mercado como sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e sulfato de ferro por exemplo, utilizando como parâmetro a turbidez.

As mineradoras de ferro geralmente utilizam para tratamento dos rejeitos, floculação com polieletrólitos aniônicos derivados de poliacrilamida aniônica (PAM) e policloreto de alumínio (PAC) provavelmente pelo acesso a esses produtos e preço.

4 - Contextualização

4.1 - Minério de ferro

Os principais estados brasileiros produtores de ferro são Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Pará. Os minérios de ferro brasileiros são classificados em dois tipos, hematíticos e itabiríticos. “Os minérios hematíticos possuem composição mineralógica mais homogênea e com maior teor de ferro (em torno de 64,8%), sendo predominante a presença de hematita” (MAGALHÃES, 2018, p. 20). Quanto ao itabirítico, tem como predominância o minério itabirito “definido como uma rocha metamórfica de uma formação ferrífera bandada, que apresenta camadas milimétricas a centimétricas de hematita, alternadas com silicatos, geralmente de quartzo”. Minério de itabiritos

são oriundos de Itabira, região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, sendo essa uma das maiores beneficiadoras de minério de ferro do mundo (BARBOSA, 2018, p. 18).

Como o minério itabirítico é uma mistura, então é necessário beneficiamento para aumentar o teor de ferro no produto final. Em consequência do processo de espessamento do ferro, geram rejeitos com conteúdo de diferentes minerais associados e que não apresentam valor econômico. “Entre os minerais normalmente presentes nos rejeitos de minério de ferro citam-se caulinita, gibbsita e quartzo, além de hematita, magnetita e goethita (MAGALHÃES, 2018, p. 20).

4.2 - Demanda de água no processamento de minério

A atividade de mineração altera absolutamente a área minerada e suas adjacências, e estas áreas vizinhas são utilizadas exclusivamente para depósitos de estéril – termo usado em geologia para as substâncias minerais que não têm aproveitamento econômico e de rejeito – rochas ou minerais inaproveitáveis presentes no minério e que são separadas deste, total ou parcialmente, durante o beneficiamento (SILVA, 2007).

Outro aspecto importante na questão dos impactos envolve a questão do uso da água. A preocupação contempla tanto a questão da utilização racional do uso dos recursos hídricos, quanto ao tratamento das águas descartadas durante o processo de beneficiamento mineral.

Para melhor visualização da quantidade de água envolvida no processo de mineração, conforme TABELA 4.2-1 é possível observar uma média de consumo por tipo de minério (FONSECA, 2008).

TABELA 4.2-1 - Consumo de água em litros por tonelada de minério beneficiada

Mineração e extração céu aberto	
Tipo	Litros água/Tonelada
Ouro	1000
Minério de ferro	4200
Bauxita	300
Cobre	3100 - 3750

Fonte: (FONSECA, 2008)

Ao observar o consumo de água expresso na TABELA 4.2-1, na mineração de ferro encontra-se o maior volume (L) por tonelada beneficiada o que resume algo em torno de 4,2 m³. De acordo com o relatório de produção e vendas da Vale S.A, a produção de minério de ferro atingiu 84,5 Mt no quarto trimestre de 2020. Se calcularmos o consumo de água necessário para o beneficiamento deste montante, resulta-se algo em torno de 354.900 m³ e ao calcular a quantidade anual, resulta em aproximadamente 1.419.600 m³ mostrando alta demanda e dependência de água.

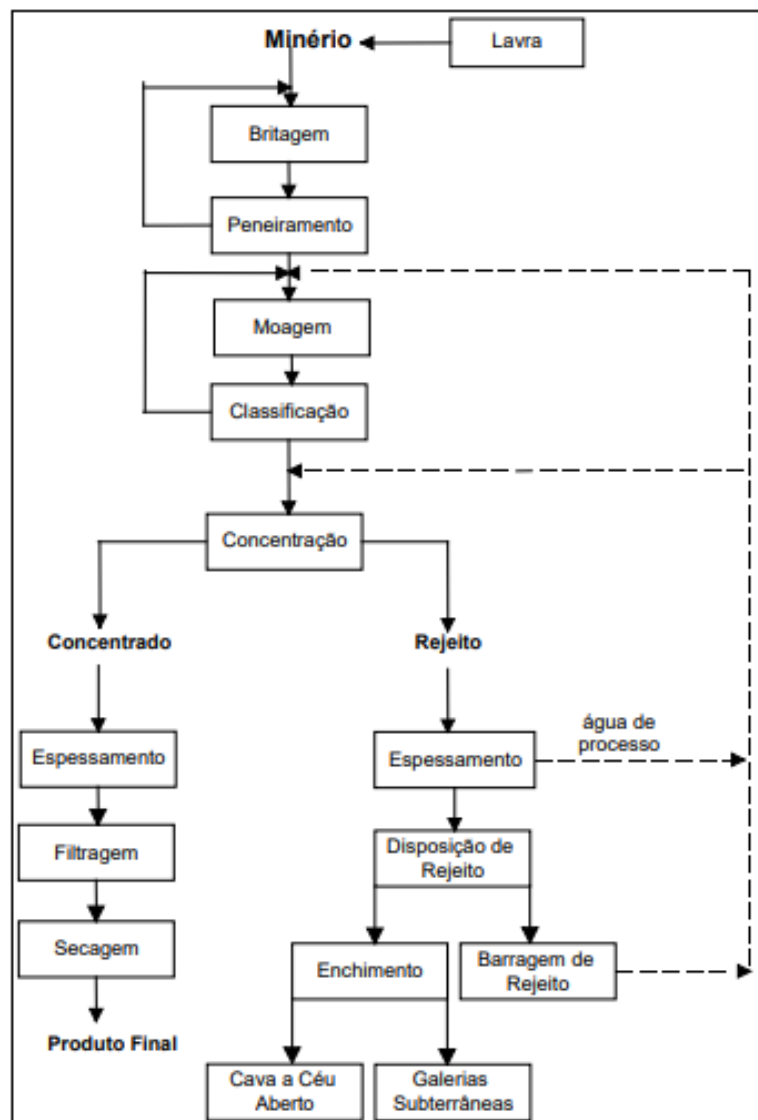
Cada vez mais as indústrias de mineração vêm se adequando aos padrões de sustentabilidade, não esquecendo que as mesmas procuram alcançar também uma imagem positiva trabalhando proativamente na criação de dispositivos para o uso adequado do recurso além da perspectiva econômica (FONSECA, 2008), logo é inviável as atividades mineradoras sem qualquer tratamento dos recursos hídricos.

4.3 - Processo de beneficiamento do minério

A fim de se determinar onde necessariamente a água é utilizada, faz-se necessária uma apresentação do processo básico de beneficiamento de um minério.

Conforme a FIGURA 4.3-1 é possível verificar o processo típico de mineração.

FIGURA 4.3-1 - Fluxograma típico de tratamento de minério de ferro



Fonte: (MAGALHÃES, 2018 *apud* LUZ e LINS, 2010)

Grande maioria dos processos de tratamento de minério envolvem processos úmidos, desde o processo de lavra, beneficiamento, etapa de concentração até o transporte via minerodutos.

A utilização ou o processamento subsequente dos produtos requer a remoção e recuperação da água contida neles. Esta operação, chamada desaguamento, além de eliminar parte da água do concentrado, também tem por objetivo reciclar parte da água contida nos rejeitos para uso na usina através de atividades de espessamento (TAVARES, 2009).

O espessamento é uma operação de aumento de sólidos. Um espessador, também conhecido como flotador, é um equipamento mecânico criado para recuperar água e adensar produtos, lamas e rejeitos a serem vendidos ou dispostos em barragens respectivamente (SOUSA, 2012). Polpas, minério fino e concentrado com consistência de lama, são alimentadas ao equipamento com porcentagens de sólidos que variam de 1 a 50%, e são espessadas até alcançar 10 a 75%. A água recuperada, comumente alcança concentração de sólidos da ordem de ppm.

Os espessadores, conforme FIGURA 4.3-2 e FIGURA 4.3-3 têm como fator principal de funcionamento a velocidade de sedimentação das partículas através da separação sólido-líquido. Podem ser metálicos ou de concreto, dotado de braços raspadores que auxiliam o transporte dos sólidos sedimentados até um orifício central de onde a polpa adensada é retirada com auxílio de uma bomba e então encaminhada ao seu destino. A água decantada é recolhida por uma calha que circunda o equipamento e a destina para uma caixa de armazenamento de água recuperada (FONSECA, 2008).

FIGURA 4.3-2 - Espessadores de concentrado instalados na Usina de Germano - SAMARCO



Fonte: (FONSECA, 2008)

FIGURA 4.3-3 - Espessadores de lama para deságuamento de água instalado na Usina de Brucutu – Vale



Fonte: Autor 2017

Quanto à eficiência dos espessadores de rejeitos, vários fatores a influenciam como: tamanho da partícula – faixa granulométrica e porcentagem de sólidos da lama, característica de superfície que pode influenciar na agregação/dispersão da lama, viscosidade do fluido e da lama influenciando a velocidade da decantação e a sedimentação bem como o uso correto de produtos químicos para a coagulação.

4.4 - Rejeitos gerados na mineração do ferro

Os rejeitos gerados durante a mineração de ferro podem ser classificados em dois tipos:

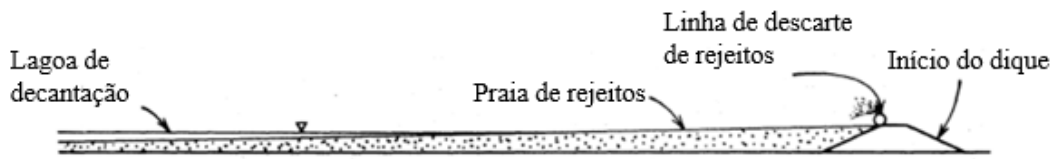
- 1º) Estéreis: todo e qualquer material não aproveitável economicamente, cuja remoção se torna necessária para a extração de minério (lavra).
 - 2º) Rejeitos: são “partículas sólidas resultantes da britagem, da moagem e, eventualmente, do tratamento químico do minério, sem nenhum valor econômico” (LOZANO, 2006, p. 7).
- Polpa de rejeitos: suspensão de rejeitos e água. Geralmente a porcentagem de água é 70%. Poderemos chamar a polpa de rejeitos de *lama de rejeitos* ao longo desse estudo, pois é o termo coloquial utilizado na indústria.

Rejeitos são transportados para locais de disposição em tubulações, por gravidade ou por bombeamento, com grande quantidade de água. Contêm elevado grau de toxicidade, além de partículas dissolvidas ou em suspensão, metais pesados e reagentes.

A disposição final dos resíduos é feita em barragens, do tipo céu aberto, subterrânea ou subaquática. O método principal de disposição de rejeitos de mineração no estado de Minas Gerais é utilizando barragens resultando em > 90 % por esse método (MAGALHÃES, 2018, p. 17).

De acordo com Lozano (2006), a estrutura inicial de uma barragem é construída levantando-se inicialmente, um dique de partida usando solo de empréstimo, o qual deve ter capacidade de retenção de rejeitos conforme FIGURA 4.4-1 (LOZANO, 2006), .

FIGURA 4.4-1 - Estrutura inicial de uma barragem de disposição de rejeitos



Fonte: (VICK, 1990, p. 72)

Os alteamentos são estágios superiores a construção de contenção. Podem ser construídos com o mesmo material do dique de partida, com estéreis, por disposição hidráulica de rejeitos ou por ciclonação dos mesmos rejeitos. Geralmente os alteamentos são classificados de acordo com a configuração podendo ser, método à montante, método jusante e método linha de centro. As configurações mais utilizadas são do tipo à montante e com isso a linha freática fica alta podendo causar rupturas (LOZANO, 2006).

Casos de ruptura como da barragem do Fundão e da barragem do Córrego do Feijão, respectivamente em Mariana (2015) e Brumadinho (2019) não são os únicos eventos trágicos envolvendo barragens. A FIGURA 4.4-2 - Histórico de tragédias brasileiras envolvendo barragens apresenta um compilado das tragédias documentadas no estado de Minas Gerais, adaptado pela cronologia e número de mortos.

FIGURA 4.4-2 - Histórico de tragédias brasileiras envolvendo barragens



Fonte: (LACAZ, PORTO e PINHEIRO, 2016). Adaptado pelo autor

Entretanto, a partir de setembro de 2020, foi decretado a Lei Nº 14.066, de 30 de setembro de 2020 e a mesma altera a Lei nº 12.334, de 20 de setembro de 2010, que estabelece a Política Nacional de Segurança em Barragens (PNSB). Em resumo, a nova lei proíbe o uso de barragens tipo à montante. Pela nova lei, as empresas que usam esse tipo de barragem têm até 25 de fevereiro de 2022 para “desmontá-las”, mas o prazo pode ser prorrogado pela Agência Nacional de Mineração (ANM) em razão da inviabilidade técnica para a execução do serviço nesse tempo. A decisão de prorrogar precisa ser referendada pelo órgão ambiental. A multa administrativa para as empresas que descumprirem a nova lei será de R\$ 2 milhões a R\$ 1 bilhão.

5 - Revisão Científica

5.1 - Princípios dos coloides

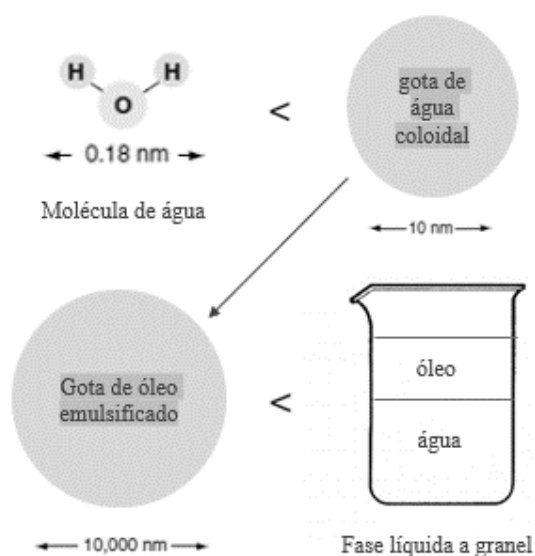
Em relação a classificação de acordo com o tamanho, *coloide* pode ser um conjunto de partículas que possui dimensão entre 10^{-9} m (1nm) e 10^{-6} m (1 μ m) (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

Para Meyers (1999), coloide é descrito como uma unidade dispersa, podendo ela ser uma “partícula, matéria, gota, bolha, molécula, outros” (MEYERS, 1999, p. 4) e para classificar um coloide é preciso realizar a comparação das unidades conforme descreve em seu livro:

Coloidal é o estado de subdivisão da unidade básica envolvida, no qual varia para maior do que o tamanho verdadeiro, exemplo solução molecular para suspensões – suspensão coloidal e essa subdivisão pode variar de 10 – 10000 nm (MEYERS, 1999, p. 2).

É possível entender explicação de (MEYERS, 1999) através da FIGURA 5.1-1.

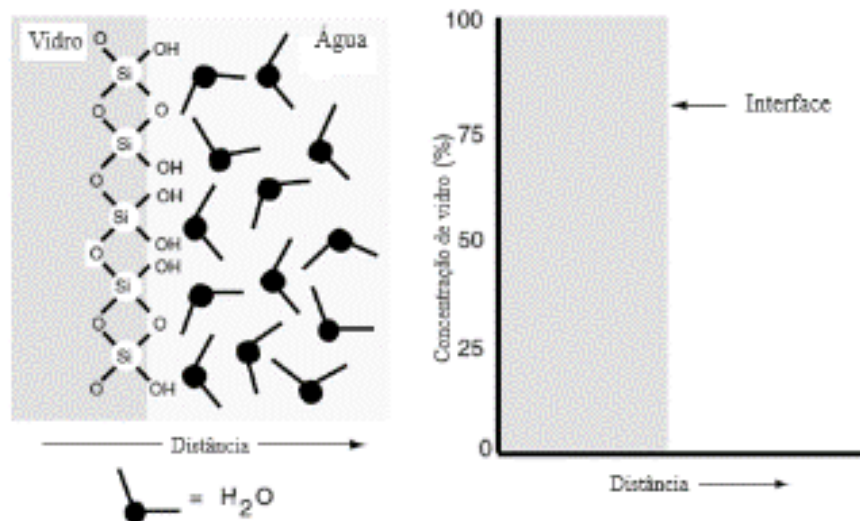
FIGURA 5.1-1 – Definição de coloide



Fonte: (MEYERS, 1999). Adaptado pelo autor.

Coloides e interfaces possuem "zonas" distintas, porém relacionadas e por isso é importante definir o que são os fenômenos interfaciais porque é na superfície da interface que ocorre a transição de uma fase para a outra, por exemplo relacionado à interação de pelo menos uma fase (sólida ou líquida) com outra fase (sólida, líquida ou gasosa). A FIGURA 5.1-2 apresenta a região de uma interface no espaço através do qual um sistema muda de uma fase (líquida ou sólida) para outra (sólida, líquido ou gás), essa mudança ocorre geralmente a uma distância de um a várias dezenas de diâmetros unitários (atômicos ou moleculares) (MEYERS, 1999).

FIGURA 5.1-2 - Definição de Interface

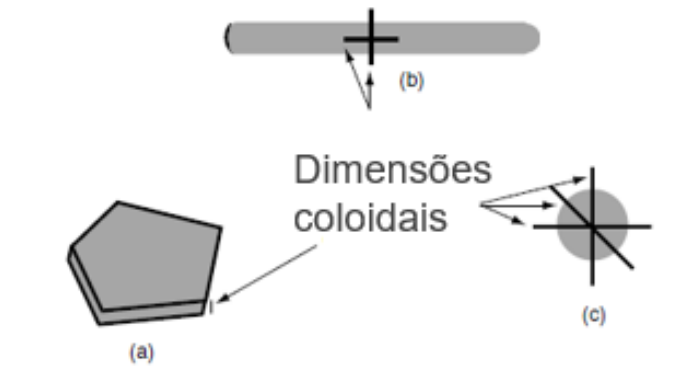


Fonte: (MEYERS, 1999). Adptado pelo autor.

Um coloide é basicamente definido por suas dimensões. Embora se o limite de tamanho de, por exemplo, 0,01 mm seja arbitrário para ser denominado com um coloide, na realidade é que muitos sistemas com dimensões maiores podem ser considerados como coloides, um exemplo clássico é a argila mas para isso pelo menos uma dimensão cai no limite faixa de tamanho. Portanto, pode ser

considerado um coloide, um sistema tem múltiplas partículas com dimensões variadas conforme apresentado na FIGURA 5.1-3 podendo ser uma dimensão na faixa como em uma placa plana (a), duas dimensões como em um cilindro (b), ou três dimensões como em uma gota ou partícula (c).

FIGURA 5.1-3 - Dimensões coloidais



Fonte: (MEYERS, 1999)

Geralmente são apresentados exemplos de coloides, de sistemas coloidais de duas fases, como por exemplo o aerossol líquido, em que a fase dispersa é o líquido e a fase de dispersão é o gás, entretanto “na prática muitos sistemas coloidais são muito mais complexos em que eles contêm uma variedade de tipos coloidais” (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997), como por exemplo uma emulsão (ou vários emulsões), um coloide de associação, espécies macromoleculares sendo então chamados de coloides complexos ou múltiplos. Os autores Hiemenz e Rajagopalan (1997) também enfatizam que os coloides mais simples podem ser bastante complexos em suas características. Então, “a dificuldade de compreender um coloide múltiplo aumenta dramaticamente com o número de componentes presentes” (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

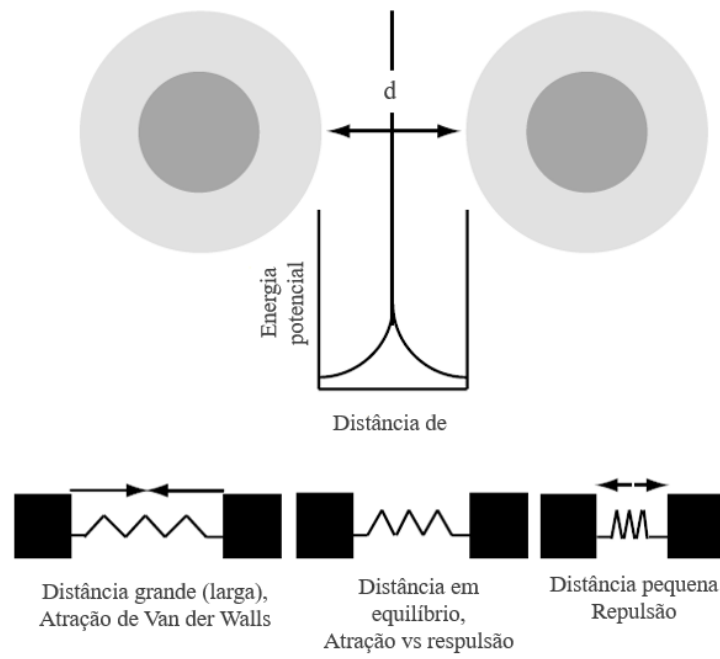
5.2 - Estabilidade de sistemas coloidais

Para explicar as interações entre duas partículas coloidais, imaginemos que as camadas podem ser visualizadas como dois blocos conectados por uma mola conforme apresentado na FIGURA 5.2-1, onde em distâncias

grandes de separação, a mola é esticada e aplica uma força resultante puxando os blocos juntos (interações atrativas de van der Waals); na aproximação, a mola é comprimida produzindo uma força repulsiva líquida empurrando os blocos separados (interações de repulsão eletrostática – dupla camada elétrica) e em algum ponto intermediário de distância, as forças atrativas e repulsivas entrarão em equilíbrio.

Portanto podemos concluir, que a energia total de interação entre os coloides é a soma resultante das energias de repulsão (dupla camada) e as de atração (van der Waals) no qual é base da teoria DLVO por Derjaguin e Landau e Verwey e Overbeek (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

FIGURA 5.2-1 - Interações entre duas partículas coloidais



Fonte: (MEYERS, 1999). Adptado pelo autor.

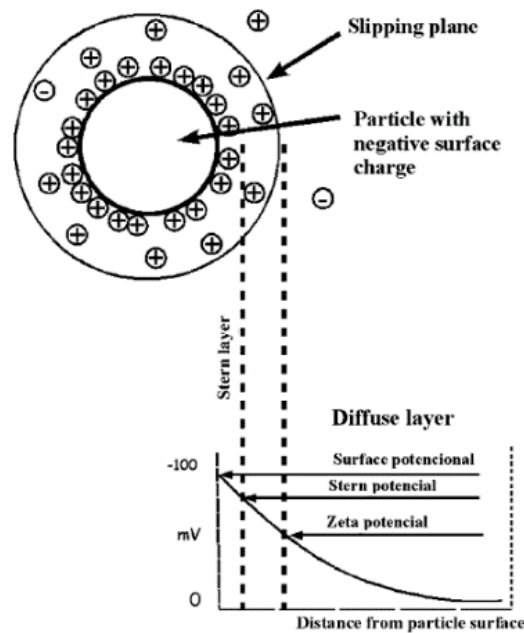
Explicar a interação repulsiva entre a dupla camada onde ocorrem as energias de ação repulsivas em torno de duas partículas esféricas é bastante complexa. Por intermédio do potencial Zeta (ζ), é possível entender as camadas que cercam a partícula (HOLOUBEK, 2007). Isso é possível porque o potencial Zeta (ζ) caracteriza o potencial no limite entre regiões fortemente ligadas e menos

fortemente associadas. Outro autor, SHAW (1975) defende o uso do potencial Zeta (ζ), discutindo que “o comportamento eletrocinético depende do potencial na superfície de cisalhamento entre a superfície carregada e a solução de eletrólito e é chamado de potencial Zeta (ζ) (SHAW, 1975). A FIGURA 5.2-2 apresenta a ilustração da discussão teórica.

Localizar plano de cisalhamento exato (que é na realidade uma região cuja viscosidade varia rapidamente) constitui outra incógnita da dupla camada elétrica. A camada líquida que envolve a partícula tem duas partes; a região interna (camada *Stern*), onde os íons são fortemente ligados por interações Coulombicas e a região externa (difusa) onde estão menos firmemente associados. Dentro desta camada difusa está um limite no qual a partícula atua como uma entidade única (HOLOUBEK, 2007).

Além de íons situados na camada de Stern conforme provavelmente uma certa quantidade de solvente será também ligada à superfície carregada, participando assim na unidade eletrocinética. É razoável, portanto supor que o plano de cisalhamento se situe um pouco mais afastado da superfície plana de *Stern*; e é também razoável supor que o potencial Zeta (ζ) será um pouco menor, em magnitude, que o potencial de *Stern* (SHAW, 1975).

FIGURA 5.2-2 - Esquema das camadas que cercam a partícula (dupla camada)



Fonte: (HOLOUBEK, 2007).

5.3 - Desestabilizando um sistema coloidal - coagulação

Quando um sistema coloidal é estável, significa que há habilidade da dispersão em resistir a coagulação (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

Alguns conceitos importantes apresentados pelos autores Hiemenz e Rajagopalan (1997) e Meyers (1999) são compilados abaixo para complementar essa sessão:

- **Coágulo:** é um agregado de partículas coloidais com uma estrutura relativamente compacta e densa, formada como resultado da incapacidade do sistema coloidal de manter seu estado disperso. Esses agregados são normalmente formados irreversivelmente; ou seja, eles não podem retornar ao estado coloidal sem uma entrada significativa de trabalho.
- **Coagulação:** o processo de formação do coágulo e com isso desestabilização de energias entre partículas coloidais.

- Coagulantes: agentes desestabilizantes que podem ser adicionados para neutralizar os efeitos eletrostáticos, para promover a agregação e aumentar a facilidade de separação. Atua na energia potencial repulsiva: dupla camada elétrica
- Floco: um agregado de partículas coloidais individuais relacionadas a um coágulo, mas geralmente com uma estrutura aberta e bastante frouxa. Os flocos às vezes podem ser formados reversivelmente e retornados ao estado disperso com entrada de energia mínima.
- Floculação: formação de agregados de flocos.
- Floculante: polieletrólito responsável por agregar os flocos.
- Sedimentação: agregados mais densos que o líquido e se depositam no fundo.

Para promover a coagulação, um agente pode ser adicionado algum reagente para desestabilizar as forças de repulsão (SOUSA, 2012). Os processos de coagulação e floculação podem ocorrer na presença de eletrólitos e polieletrólitos uma vez que as dispersões coloidais aquosas também carregadas e conforme comentado “com isso as partículas coloidais podem agregar-se irreversivelmente na presença de eletrólitos e resultar em agregados grandes e compactos (coágulos)” (SOUSA, 2012).

Segundo Sousa (2012), as condições para a coagulação e floculação são:

- Redução do potencial Zeta (ζ) próximo de zero, considerado ponto Isoelétrico no qual é o ponto máximo de estabilidade entre as forças; onde esse é o potencial elétrico entre superfície correspondente ao plano de cisalhamento e o meio líquido em suspensão o que em vias gerais é reduzir este potencial para facilitar a atração dos sólidos suspensos formando assim aglomerações.
- Introduzir agentes químicos para a formação de coágulos e aglomerados entre as partículas;

- Fornecer energia ao meio para haver maior número de choques entre as partículas, sem ocorrer quebra dos flocos.
- pH diretamente relacionado ao potencial Zeta (ζ) – ponto isoelétrico a fim de melhorar ou dificultar a sedimentação.

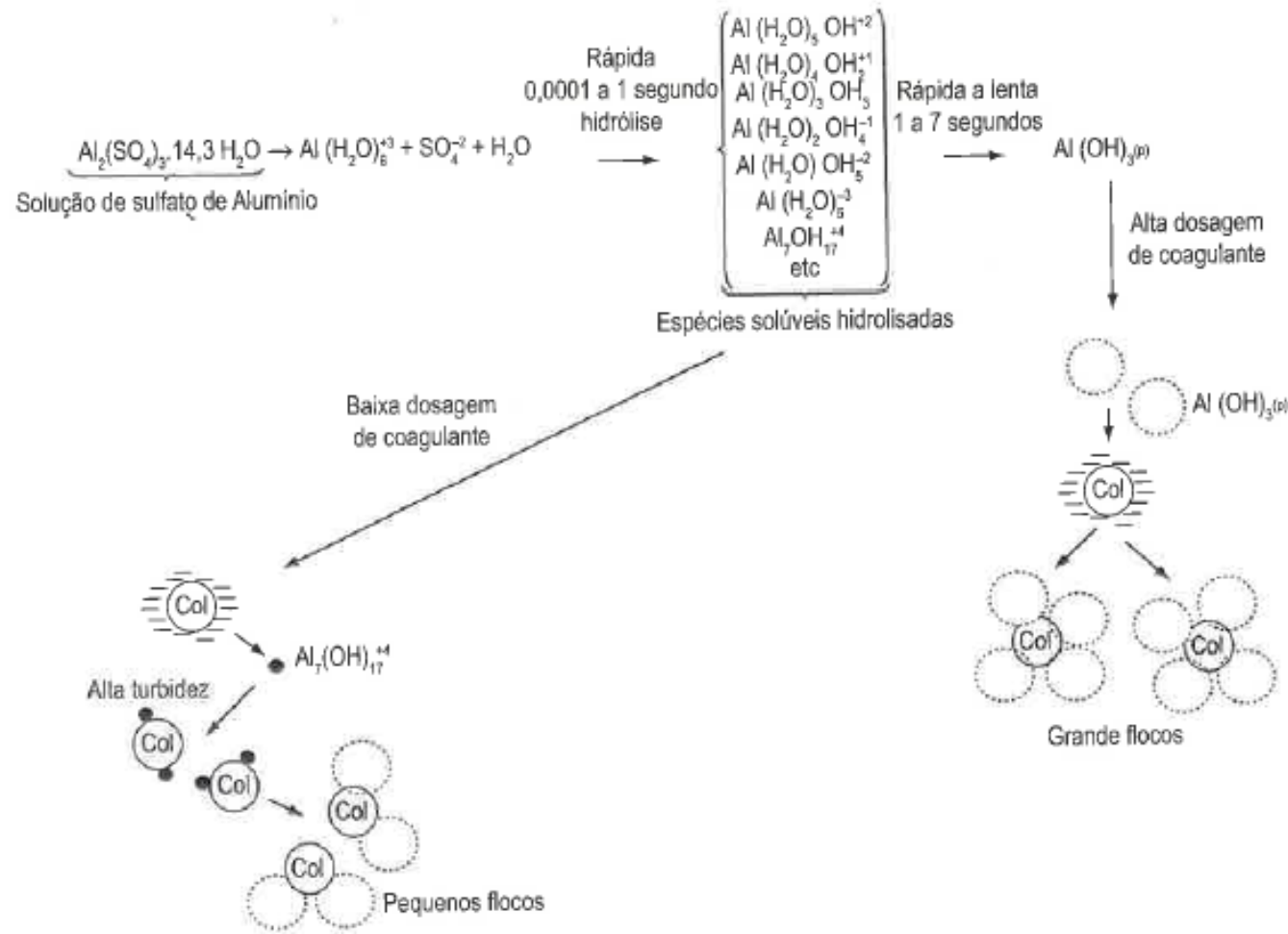
Mecanismos envolvidos na coagulação são apresentados por Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011) como compressão da camada difusa, adsorção e neutralização, varredura e formação de pontes (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011).

Uma descrição de cada uma é apresentado abaixo:

- Compressão da camada difusa: ocasiona a desestabilidade dos coloides, com adição de íons de carga contrária;
- Adsorção e neutralização: ocorre desestabilização através de reações de coagulantes com coloides, mas com uma dosagem menor que a do coagulante;
- Varredura conforme há formação de precipitados formados através de reações dos coagulantes com sólidos presentes;
- Adsorção e Formação de pontes: é típico para sistemas nos quais sejam adicionados compostos orgânicos de cadeia longa (polieletrólitos). As interações entre os sítios ativos destas macromoléculas e os coloides promove a sua aglomeração.

Os autores apresentam através da hidrólise de sulfato de alumínio os mecanismos mais prováveis da coagulação conforme FIGURA 5.3-1.

FIGURA 5.3-1 - Etapas da coagulação por adsorção-neutralização de carga por varredura utilizando sulfato de alumínio



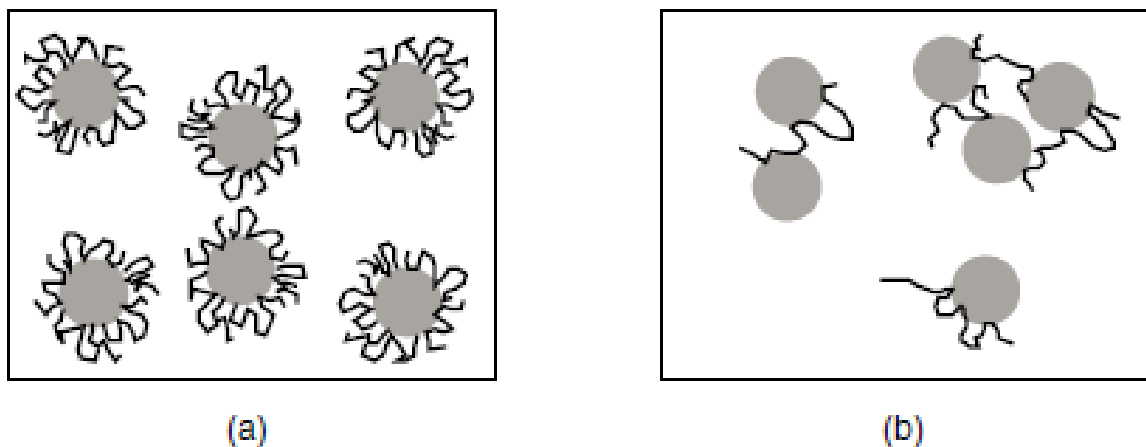
Fonte: (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011)

Outro autor aborda os mecanismos de DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN. Para Sun, Yang, *et al.* (2015), “os mecanismos de coagulação podem ser de neutralização de cargas, adsorção/pontes e varredura” (SUN, YANG, *et al.*, 2015).

Quanto a floculação, esta complementa a etapa de coagulação, uma vez que potencializa a formação de flocos que serão sedimentados com maior velocidade.

Em geral é esperado que para produtos com massa molares superiores acabe-se que o material dificulte a floculação, a razão é, claro, que cadeias mais longas implicam em laços e caudas mais longas e a formação de uma camada protetora mais espessa ao redor da partícula conforme a) da FIGURA 5.3-2 . No entanto, existem certos limites que devem ser respeitados, porque o "exagero" na massa molar pode levar ao que é denominado sensibilização e floculação em ponte, conforme apresentado em b) na figura FIGURA 5.3-2 (MEYERS, 1999).

FIGURA 5.3-2 – Efeitos da diferença de aplicação de polímero pela massa molar ocasionado efeito estérico ou formação de ponte



Fonte: (MEYERS, 1999)

Enquanto a sensibilização e a floculação em ponte podem ser perigos potenciais na formulação de coloides estericamente estabilizados, eles também

têm seus aspectos positivos. Por exemplo, a adição de pequenas quantidades de um polímero de acrilamida de elevada massa molar a água conduz à floculação de material particulado que pode ser difícil de remover de outro modo. Aplicações semelhantes são encontradas, por exemplo, no tratamento de efluentes de lavagem de carvão e na floculação de coloides de urânio contendo minerais de fosfato de cálcio. Na maioria dos casos de floculação em ponte, os flocos resultantes são relativamente abertos e rígidos, o que significa que a separação e a filtração são relativamente fáceis. Esse fato também é explorado no uso de polímeros de "melhoria" do solo, que floculam as partículas do solo formando uma estrutura aberta que permite o livre movimento da umidade e do ar em todo o solo.

5.4 - Caracterização físico-química das suspensões coloidais

5.4.1 - Turbidez

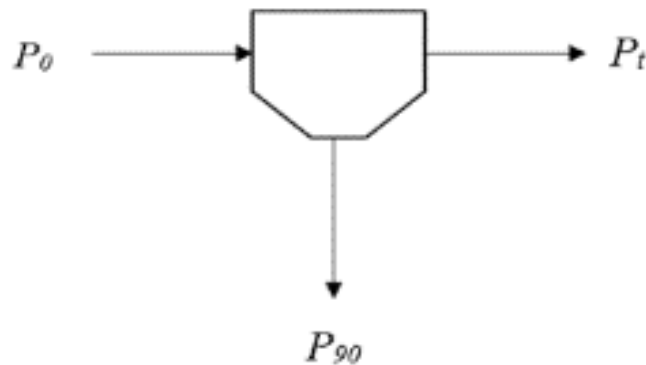
De acordo com Ewing (1972), “o vocábulo espalhamento, do espalhamento da radiação, refere-se à interação da energia radiante com a matéria engloba uma variedade de fenômenos” e essa variedade de fenômenos envolvem além do comprimento de onda, o tamanho e a forma das partículas (EWING, 1972, p. 129).

A teoria do espalhamento de Rayleigh de 1871, apresenta que o dipolo oscilante (dipolo elétrico induzido a uma frequência igual à da radiação) atua como uma fonte, irradiando com uma mesma frequência em todas as direções, embora não necessariamente de igual potência (EWING, 1972, p. 129) e essa teoria é a base fundamentada das análises de turbidez, e essa está restrita à suspensões de partículas sólidas, pois o tamanho das partículas devem ser suficientes para permitir o uso dessa teoria.

O princípio do método consiste em iluminar a amostra com um feixe intenso de potência P_0 no qual pode-se medir a potência transmitida em P_t ou pode-se determinar a potência a um determinado ângulo, (como P_{90} a 90°)

conforme a FIGURA 5.4.1-1 FIGURA 5.4.1-1 – Relação de energia em espalhamento de luz.

FIGURA 5.4.1-1 – Relação de energia em espalhamento de luz



Fonte: (EWING, 1972) adaptado pelo autor

No *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, SMWW* (APHA, 2017), métodos de análise de turbidez são apresentados no capítulo 2130, este sendo parte do 2000 *Physical And Aggregate Properties*, sessão essa específica para medições das propriedades físicas de uma amostra. Conceitualmente, aponta a turbidez como “uma expressão da propriedade óptica que faz com que a luz seja espalhada e absorvida” (APHA, 2017, p. 1) e a luz é espalhada quando encontra suspensão de partículas coloidais ou sólidas. Outros autores também descrevem o conceito de forma similar como “ a análise de turbidez é o estudo das propriedades ópticas que fazem com que a luz, através da água, seja espalhada e absorvida em vez de transmitida em linhas retas (BIN OMAR e BIN MATJAFRI, 2009, p. 8312).

As medidas em potência de linha reta são chamadas turbidimetria e são analisadas em espectrofotômetro comum ou por um fotômetro de filtro e as medidas na potência do ângulo de 90° são analisadas em equipamentos específicos e essa técnica é denominada como nefelometria (EWING, 1972).

O método mais popularmente difundido para análise de turbidez é o método nefelométrico referenciado no capítulo 2130.B (APHA, 2017) e 180.1 (EPA, 1993) especificamente pela técnica de nefelometria em turbidímetros cujo resultados são expressos como Unidade Nefelométrica de Turbidez, NTU e que possuem alta acurácia em faixas abaixo de 0,05 NTU. Neste trabalho foi utilizado o turbidímetro de bancada conforme a FIGURA 5.4.1-1.

FIGURA 5.4.1-2 Turbidímetro modelo HI 98703 HANNA ®



Fonte: HANNA ®, 2021

5.4.2 - Potencial Zeta (ζ)

O potencial Zeta (ζ) é um parâmetro fundamental que caracteriza a carga superficial de uma interface (ENGWAYU e PAWLIK, 2020), sendo geralmente utilizado para avaliar a estabilidade e a tendência à coagulação de sistemas coloidais através do estudo da magnitude das interações repulsivas entre as partículas (dupla camada elétrica - vide sessão 5.2 - Estabilidade de sistemas coloidais, p. 14).

O potencial Zeta (ζ) pode ser “mensurado por três métodos: eletroforese, eletrosmose e potencial de corrente” (STOPILHA, 2014, p. 35) e para este trabalho consideraremos a medida relacionada diretamente pela velocidade da eletroforese. Conceitualmente, “eletroforese se refere ao movimento da partícula (e qualquer material anexado a superfície da partícula)

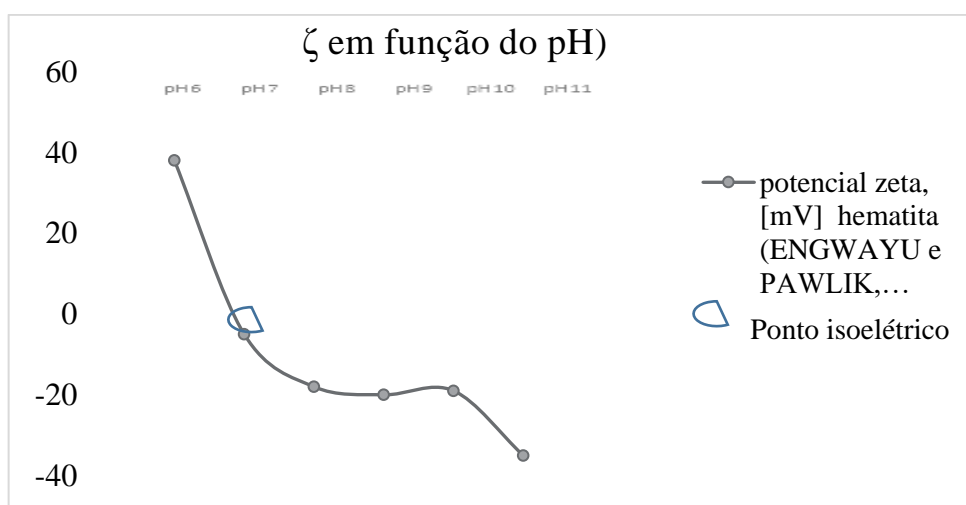
relativa para o líquido estacionário sobre influência de um campo elétrico aplicado” (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997, p. 534).

Ao observar que o coloide passa por um ponto onde a carga se aproxima do zero, significa que sua mobilidade é quase nula e com isso há um equilíbrio entre a força de repulsão da dupla camada elétrica e força atrativa de van der Waals. “O ponto onde a carga reversa é observada eletroforéticamente é denominada como ponto isoelétrico” (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997, p. 566).

O ponto isoelétrico, PIE é um importante parâmetro para entendimento do comportamento das dispersões e suspensões em estado coloidal, porquê de acordo com o PIE é possível determinar o pH ótimo de coagulação. Isso é possível porque potencial Zeta (ζ) por ser uma medida de mobilidade eletroforética pode ser alterada em função do pH.

Ao avaliar o potencial Zeta (ζ) da superfície de suspensões de hematita em função do pH (ENGWAYU e PAWLIK, 2020, p. 4) foi determinado o PIE da hematita com pH 6,7 conforme FIGURA 5.4.2-1.

FIGURA 5.4.2-1 Potencial Zeta (ζ) da hematita com sólidos de 0,95 % em função do pH.



Fonte: (ENGWAYU e PAWLIK, 2020). Adptado pelo autor

Ao avaliarmos o potencial Zeta (ζ) em função a uma faixa de pH, quando os fatores são semelhantes como no exemplo da FIGURA 5.4.2-1, é possível identificar qual(s) refletem a(s) que possuem melhor *estabilidade do sistema coloidal*, todavia determinar qual(s) pH reflete ao ponto isoelétrico, PIE isso pode maximizar ou minimizar o desempenho da coagulação.

Para Hiemenz e Rajagopalan (1997), se dois sistemas de pontencial Zeta (ζ) diferentes são comparados, o sistema que têm um grande potencial Zeta (ζ), sendo ele negativo ou positivo, é mais estável para processos de coagulação comparado ao sistema que tem baixo potencial Zeta (ζ). Isto porque as partículas com grande potencial Zeta (ζ) possuem grande energia de repulsão entre a dupla camada das partículas podendo ser sujeita, mediante a ação de agentes, a formar coágulos e as com baixo potencial Zeta (ζ) não estável, já que não há força repulsiva suficiente, ocorrendo a neutralização, e com isso, ocorre a instabilidade da dispersão (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997, p. 567).

Para Holoubek (2007) se todas as partículas têm um grande potencial Zeta (ζ) negativo ou positivo, elas se repelem e a dispersão é estável. Se as partículas têm baixo potencial Zeta, não há força para evitar que a partícula se aproxime e ocorre instabilidade de dispersão (por exemplo, agregação) (HOLOUBEK, 2007, p. 111).

Logo ao comparar potenciais Zeta (ζ) de dois sistemas com característica iguais, mas com pH diferentes, se o potencial Zeta (ζ) do sistema n° 1 for mais negativo que o potencial Zeta (ζ) do sistema n° 2, a estabilidade do sistema n°1 é maior que o sistema n°2 e com isso o sistema n°1 apresenta maior desempenho à coagulação, sendo então o ideal. O potencial Zeta (ζ) do sistema n° 2 é particularmente importante porque já que é menos negativo, sua mobilidade eletroforética é menor que o do sistema n°1 e com isso mais próximo a neutralidade, e isto significa que a energia potencial de repulsão entre as partículas é mínima não sendo adequado para melhores desempenho de coagulação.

Portanto medições de potencial Zeta por eletroforese é indicada como parâmetro de otimização de condição ótima de coagulação.

A FIGURA 5.4.2-2 apresenta um modelo de equipamento para medição do potencial Zeta (ζ) através da detecção da carga da superfície dos materiais sólidos por eletroforese e o modelo apresentado se refere ao utilizado neste presente estudo.

FIGURA 5.4.2-2 Equipamento de medição do potencial Zeta (ζ) Mütek™ SZP-10,

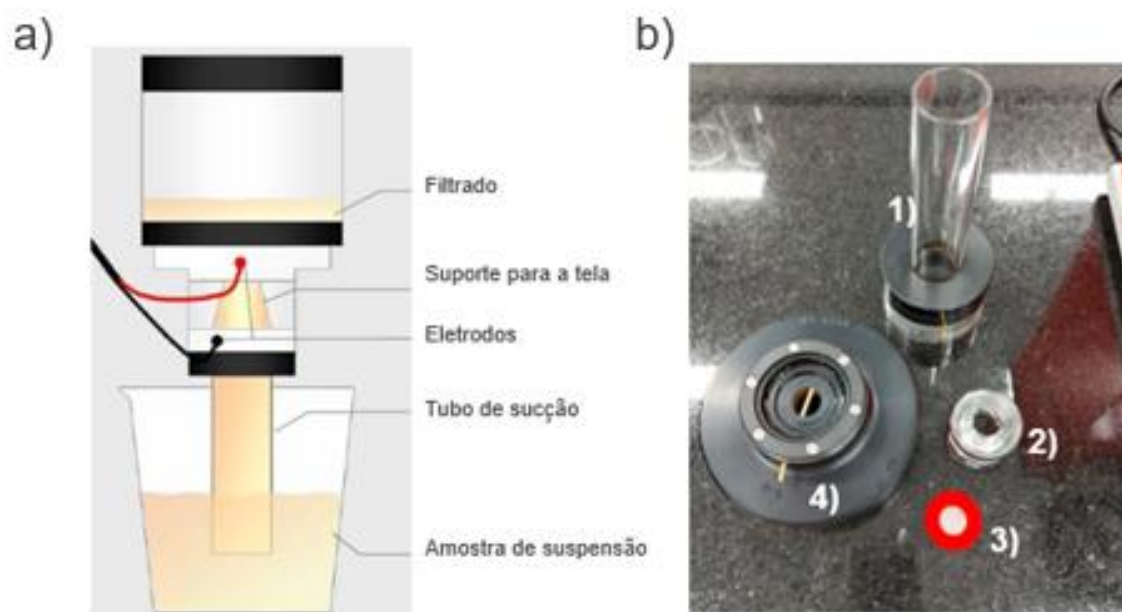


Fonte: BTG, 2021

De acordo com o manual do SZP-10, os contra íons – cargas contrárias da superfície das partículas sólidas suspensas em aproximadamente 1 % são separadas por uma tela e o potencial gerado é medido em milivolts (mV). Portanto as partículas sólidas permanecem fixas na tela onde formam um tampão enquanto os contra íons são cortados por um fluxo de líquido pulsante.

Na FIGURA 5.4.2-3 é possível visualizar a célula de medição sendo em a) célula de medição com amostra e a b) célula de medição desmontada onde 1) é o tubo de sucção da câmara de vácuo, 2) suporte para a tela, 3) Tela e 4) suporte dos eletrodos e câmara do filtrado.

FIGURA 5.4.2-3 Representação da célula de medição SZP-10 BTG



Fonte: a) Ficha técnica Mütek SZP-10, 2011 e b) autor, 2020

5.4.3 - Distribuição e tamanho de partículas

A “informação do tamanho de partícula é extremamente importante para pesquisas e processos industriais “ (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998, p. 951). Muitos são os métodos para determinação como por exemplo as técnicas de microscopia e cromatografia de capilar hidrodinâmico e a escolha da técnica depende da especificidade do tamanho da partícula e das propriedades químicas e físicas da amostra. Neste trabalho foco a importância de duas técnicas sendo elas a de espalhamento de luz dinâmico, DLS (em inglês, *Dynamic Light Scattering*) e difração a laser (em inglês *Low-Angle Laser Light Scattering*, LALLS) ou laser diffraction. LALLS foi utilizado neste presente estudo.

Se a partícula é esférica, é possível calcular a área de superfície e o volume através do diâmetro, entretanto há um dilema para as partículas tridimensionais (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998).

Enquanto a turbidez nefelométrica é uma representação do grau de turbidância, ou seja, o quão turva a amostra se apresenta devido a presença de suspensões coloidais, para se quantificar o tamanho e a distribuição por tamanho de partícula dessas suspensões utiliza-se a técnica dinâmica de espalhamento, DLS (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

A técnica de DLS envolve a “medida de espalhamento de luz de Rayleigh como resultado do movimento Browniano das partículas” (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998, p. 955), ou seja, é possível medir a taxa de difusão de partículas (HOLOUBEK, 2007, p. 104).

O movimento da difusão causa flutuações no tempo e na intensidade espalhada alongando o espalhamento de Rayleigh e como em suspensões coloidais a concentração das flutuações são dominantes, o resultado dessas flutuações são processados para derivar a distribuição de tamanho, todavia os eventos de impacto do movimento Browniano resultam em “difusão rotacional rápida para partículas pequenas e difusão mais lenta para as partículas grandes” (HOLOUBEK, 2007, p. 107).

Ao se aprofundar em como os parâmetros são derivados pelo DLS, como a intensidade do espalhamento parece flutuar aleatoriamente no tempo, contudo a variação de tempo da intensidade espalhada é analisado examinando sua autocorrelação e um autocorrelacionador digital é usado para calcular a autocorrelação. “A partir disso, um coeficiente de difusão pode ser derivado. A partir do coeficiente de difusão medido, o tamanho da partícula (raio hidrodinâmico R_H) é calculado” (HOLOUBEK, 2007, p. 107).

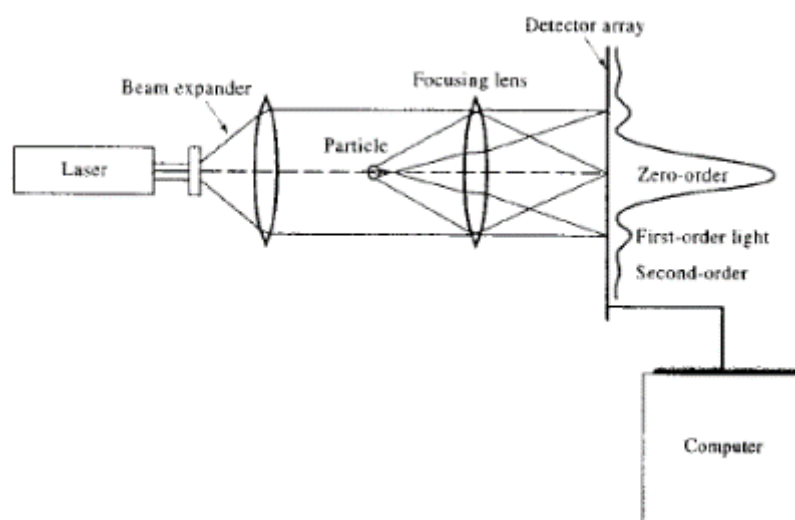
Espalhamento de luz de baixo ângulo (LALLS), é uma das técnica comumente utilizadas para determinar o tamanho de partículas e também a distribuição por tamanho de partícula, de 0,1 μm - 2000 μm (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998, p. 951).

A difração a laser é popular por causa de sua ampla faixa dinâmica, precisão, facilidade de uso e adaptabilidade a amostras em várias formas. É de

conhecimento que equipamentos de LALLS foram lançados na década de 1970. Como suspensões coloidais tendem a serem polidispersas, a difração a laser é útil para a compreensão dos tamanhos das partículas bem como da distribuição por tamanho que as partículas coloidais possuem em uma suspensão.

O princípio de funcionamento da técnica de LALLS consiste que as medições são feitas expondo a amostra a um feixe de luz e detectando os padrões angulares de luz espalhada por partículas de tamanhos diferentes. Os padrões produzidos são altamente característicos do tamanho da partícula e através de cálculos da análise dos padrões de espalhamento de luz pode-se produzir uma medida precisa e reproduzível da distribuição por tamanho. A FIGURA 5.4.3-1 representa um esquema de um equipamento de difração a laser. Quando uma partícula é incidida por um feixe de laser, a luz é espalhada em um ângulo relacionado ao tamanho da partícula. A luz espalhada é coletada por um detector e o padrão de espalhamento resultante é analisado. O padrão de dispersão de um grupo de tamanhos diferentes partículas é, dentro de certos limites, a soma dos padrões das partículas individuais (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998).

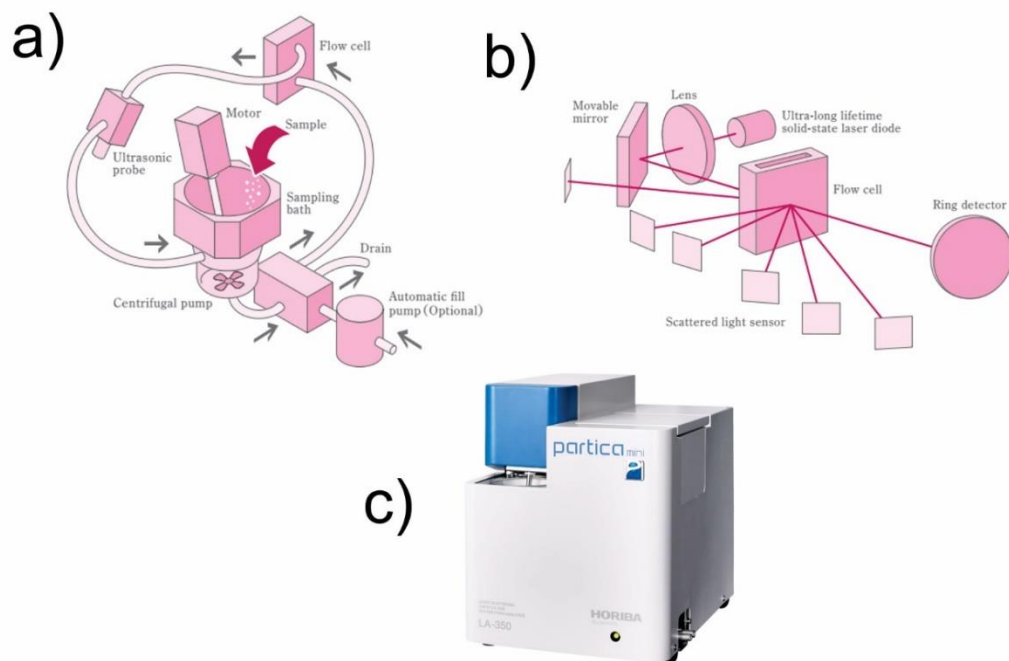
FIGURA 5.4.3-1 - Representação esquemática de aparato para LALLS



Fonte: (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998)

Atualmente são muitos os modelos de LALLS, o utilizado nesse presente estudo foi o modelo LA-350 cuja FIGURA 5.4.3-2 apresenta *b)* que tem como princípio de funcionamento a lei difração a laser e a teoria de luz espalhada de Mie, *Mie light scattering theory*, em *a)* temos o esquema do sistema de amostragem, no qual ligado ao acessório de introdução da amostra (em inglês, *sampling bath*) há uma bomba centrífuga para agitação e uma outra bomba automática que permite que a amostra recircule no sistema passando célula de fluxo e pela probe ultrasônica para a dispersão. O sistema também possui uma válvula solenóide para descarte da amostra após o fim da análise. A amostra ao passar pela célula de fluxo, conforme *b)* é bombardeada com um laser de diodo no qual a potência refratada é detectada pelos sensores de luz espalhada que por sua vez são captadas pelo detector.

FIGURA 5.4.3-2 Analisador comercial de tamanho e distribuição de partícula HORIBA ®



Fonte: Horiba Scientific (2021)

5.4.4 - Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Muitos elementos metálicos sob excitação conveniente emitem radiações de comprimento de onda característico e usando excitação elétrica, pode-se estender o método a todos os elementos metálicos e não metálicos (EWING, 1972).

Na espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, ICP (em inglês, *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*), uma amostra líquida é “vaporizada e o elemento de interesse atomizado em uma temperatura extremamente alta (~7000 °C) por um plasma de argônio, gerado e mantido por acoplamento de rádio de alta frequência, RF” (CHEREMISINOFF, 1996, p. 46) e a técnica foi desenvolvida na década de 1960, sendo considerada rápida, sensível e um método conveniente para a quantificação de metais em águas e efluentes (APHA, 2017) bem como quantificar traços de elementos em polímeros, em amostras biológicas até catalisadores (CHEREMISINOFF, 1996) e (HOU, AMAIS, *et al.*, 2016).

Comparado com outras técnicas de emissão atômica, ICP OES possui maior temperatura de atomização, ambiente mais inerte e a natural capacidade de quantificar determinações simultâneas de mais de 70 elementos conforme TABELA 5.4.4-1.

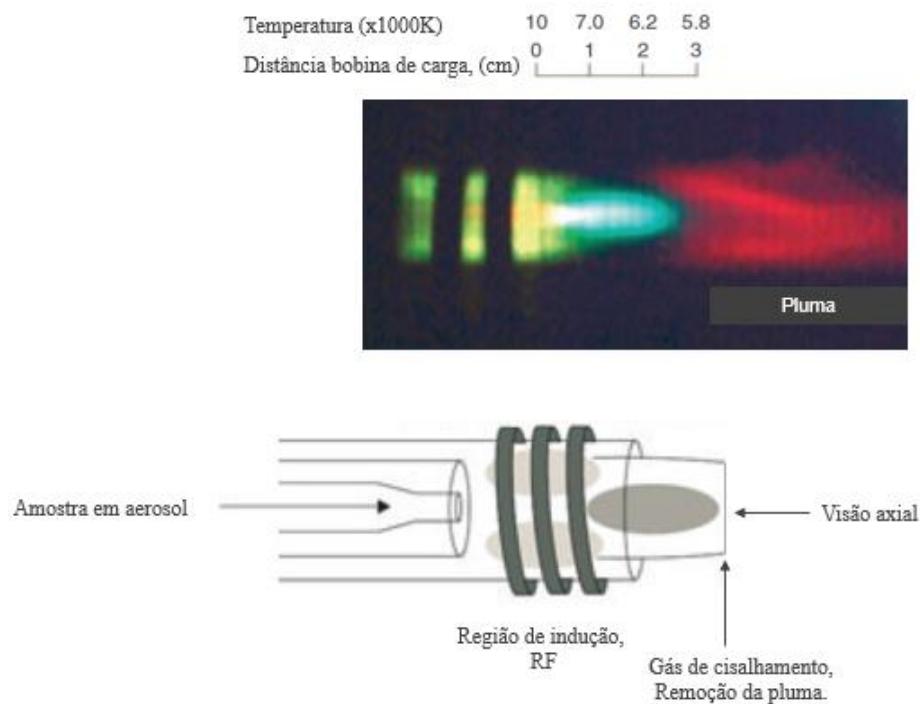
TABELA 5.4.4-1 - Lista dos elementos que podem ser determinados por ICP OES

Alcalinos e alcalinos terrosos	Lantanídeos e actinídeos	Metais de transição	Outros
Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba	Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U	Sc, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Nb, Zr, Mo, Ru, Th, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg	B, C, N, Al, Si, P, S, Cl, Ga, Ge, As, Se, Br, In, Sn, Sb, Te, I, Tl, Pb, Bi

Fonte: (HOU, AMAIS, *et al.*, 2016).

Geralmente a chama da tocha do ICP é formada por um conjunto de três tubos concêntricos de sílica fundida conforme FIGURA 5.4.4-1 (HOU, AMAIS, *et al.*, 2016, p. 2). Água refrigerada é alimentada na bobina de carga, com duas ou três voltas de cobre envolvendo a parte final da tocha e esta se conecta um gerador de rádio frequência. O fluxo de argônio externo mantém a alta temperatura do plasma protegendo as paredes da tocha e o aerossol da amostra é transportado pelo fluxo interno de argônio e este ajuda a manter a forma do plasma. Nesta bobina de carga é aplicado uma potência de RF, normalmente de 700-1500 W e a corrente dentro da bobina oscila a uma taxa correspondente à frequência do gerador de RF, que normalmente tem frequência de 27 ou 40 MHz (HOU, AMAIS, *et al.*, 2016).

FIGURA 5.4.4-1 – Diagrama esquemático e fotografia do plasma indutivamente acoplado (ICP)



Fonte: (HOU, AMAIS, *et al.*, 2016). Adptado pelo autor.

Se aprofundando um pouco mais na referência de Hou, Amais, *et al.* (2016), “com o gás argônio fluindo através da tocha, uma faísca de uma bobina de Tesla é usada para produzir elétrons e íons "sementes" no gás argônio dentro da região da bobina de carga” (HOU, AMAIS, *et al.*, 2016, p. 3). Os elétrons e íons então acelerados pelo campo magnético colidem com outros átomos de argônio, causando ionização adicional em uma forma de reação em cadeia e assim sucessivamente até que a alta temperatura do plasma é formado, e os íons carregados pelo argônio e os elétrons carregados negativamente colidem muitas e muitas vezes e estas colisões dá origem à energia transferida para a amostra. Concluindo, devido a adição de energia ao plasma via colisões induzidas por RF é então determinado o conceito de indutivo acoplamento e, por isso plasma é chamado de ICP. O ICP é sustentado dentro da tocha, enquanto é aplicado RF suficiente.

A instrumentação associada a um ICP OES sistema é relativamente simples. Uma parte dos fótons emitido pelo ICP é coletado com uma lente ou um

côncavo espelho. Esta ótica de foco forma uma imagem do ICP na abertura de entrada de um dispositivo de seleção de comprimento de onda como um monocromador. O comprimento de onda partícular de luz que sai do monocromador é convertido em um sinal elétrico por um fotodetector. O sinal é amplificado e processado pela eletrônica do detector, então exibido e armazenados por um computador pessoal. (HOU, AMAIS, *et al.*, 2016)

Conforme a FIGURA 5.4.4-1 em a), duas configurações mostram a emissão do plasma, axial e radial e ambas trazem vantagens e desvantagens. A visão radial é a mais comumente utilizada e permite maior linearidade e menos ruído, porém a axial pode trazer maior sensibilidade (HOU, AMAIS, *et al.*, 2016) conforme a TABELA 5.4.4-2 é possível entender a mudança de sensibilidade.

TABELA 5.4.4-2 - Limite de detecção ($\mu\text{g/L}$) observado para o ICP OES em diferentes visões usando nebulizador de concentrado

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Visão radial	Visão axial
Al	396,15	1	0,2
Fe	259,94	0,7	0,1
Si	288,16	10	0,8

Fonte: (HOU, AMAIS, *et al.*, 2016). Adaptado pelo autor.

Uma limitação do uso do ICP OES está relacionada a amostras sólidas no qual é necessário realizar uma extração ácida para solubilizar e então analisar os elementos. De acordo com o *Standard Methods For Water And Wastewater*, na sessão 3030, tratamento preliminar de amostras, “amostras contendo particulados e material orgânico geralmente requerem pré-tratamento da amostra antes da análise espectrofotométrica” (APHA, 2017, p. 5) e com isso apresenta em detalhes os métodos de filtração para metais suspensos e dissolvidos, 3030 B; tratamento para metais extraídos em ácidos, 3030 C; digestão, 3030 D; digestão com ácido nítrico, 3030E; digestão ácida com solução

de ácido nítrico com ácido clorídrico (água régia); digestão com ácido fluorídrico, ácido perclórico com ácido nítrico e por último método de tratamento de amostras utilizando digestão por microondas.

Na FIGURA 5.4.4-2 é apresentado o modelo de ICP OES utilizado nesse estudo.

FIGURA 5.4.4-2 - ICP OES Modelo iCAP7000



Fonte: Thermo Scientific ®, 2020

5.4.5 - Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF)

Quando um feixe de elétrons se choca com um material-alvo os elétrons geralmente perdem velocidade por interações múltiplas com os elétrons do alvo e a energia perdida se converterá em uma radiação X contínua, com um comprimento de onda mínimo e nítido λ_{\min} (frequência máxima) correspondente à energia máxima dos elétrons que não se pode exceder (EWING, 1972, p. 166).

Por conseguinte temos que “raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda curto produzido pela desaceleração de elétrons de alta energia ou por transições eletrônicas de elétrons no interior orbitais de átomos” (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998, p. 303).

O limite do comprimento de onda (em angstroms) é dado por:

$$\lambda_{min} = \frac{h.c}{V.e} = \frac{12.400}{V} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde $h = \text{constante de Planck}$

$c = \text{velocidade da radiação eletromagnética no vácuo}$

$e = \text{carga eletrônica}$

$V = \text{potencial de aceleração através da válvula de raios X, em volts.}$

**sendo $V.e$ o produto da aceleração e da carga do elétron e é a energia cinética para todos os elétrons no feixe (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998, p. 304).*

A espectroscopia de raios X, é baseada na medição de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência, e difração de radiação eletromagnética e “é um método não destrutivo de análises elementares” (CHEREMISINOFF, 1996, p. 74). Complementando, a técnica é utilizada para determinação de elementos sem danificar ou destruir a amostra ao contrário do que é necessário para o ICP que, por exemplo, é necessária a extração dos elementos em via úmida. Os elementos silício e alumínio oriundos de minerais, como argila, caulim e quartzo são facilmente quantificados pela técnica de raios X, enquanto para quantificá-los por ICP o uso de água régia e/ou ácido fluorídrico é necessário para a extração por digestão (CAI, JIANG, *et al.*, 2008).

Basicamente, as limitações do uso da técnica de raios X, depende dos efeitos espectrais, porque alguns elementos possuem linhas que se sobrepõem a outros elementos, entretanto dependendo do software do equipamento, este poderá remover e/ou corrigir esses efeitos. Os efeitos matriz também devem ser considerados, isso porque outros elementos podem ser analisados exceto o elemento de interesse e para a resolução do efeito matriz alguns pontos são

trabalhados pelos fabricantes sendo os efeitos de aprimoramento, efeitos de absorção e efeitos das amostras.

Explicando os efeitos de aprimoramento, alguns equipamentos possuem mais energia do que a energia de ligação de outros elementos presentes na amostra e, portanto, sua energia excitará esses outros elementos e estes darão um maior retorno de sinal ao detector, ou seja, "intensificando" a leitura ao invés de destacar o elemento de interesse.

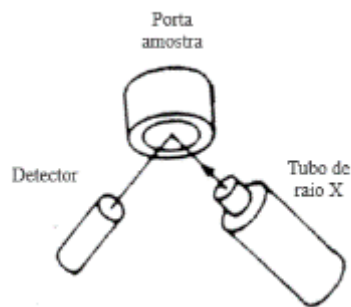
Para os efeitos de absorção, pode ser que o raio x fluorescente não alcance o detector, pois é espalhado ou absorvido por outro elemento presente na amostra, e com isso o sinal resultado detectado realmente pelo detector é muito fraco.

Por último, e também muito importante, trata-se dos efeitos da própria amostra, no qual sua superfície não é representativa de toda sua composição (tamanho de partícula, não homogeneidade, contaminação de superfície e outros) e os efeitos de superfície poderão distorcer os resultados.

Os analisadores, espectrômetros de raios X podem ser de dois tipos: detecção dispersiva por comprimento de onda, denominado WDXRF, em inglês *Wavelength Dispersive* e energia dispersiva, denominado como EDXRF, em inglês, *Energy Dispersive* (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998, p. 318). A do tipo *dispersiva por comprimento de onda* geralmente é utilizada para análise de elementos leves e para análise quantitativa de alta precisão, sendo essa mais específica. A do tipo *energia dispersiva* é mais utilizado para aplicações em geral identificando qualitativamente e semiquantitativa os elementos (CHEREMISINOFF, 1996, p. 74).

A FIGURA 5.4.5-1 apresenta uma ilustração dos componentes principais de um equipamento de EDXRF.

FIGURA 5.4.5-1 - Ilustração espectrômetro analisador de fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDXRF



Fonte: (CHEREMISINOFF, 1996). Adaptado pelo autor.

Os equipamentos de EDXRF são compactos conforme FIGURA 5.4.5-2, “porque há ausência de colimadores e de um cristal difrator, bem como a proximidade do detector para a amostra, resulta em um aumento de 100 vezes ou mais na energia alcançada pelo detector, permitindo o uso de fontes mis fracas ou tubos de raios X de baixa potência” (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998, p. 319). O EDXRF é utilizado para aplicações distintas, como por exemplo, mineração, nanomateriais, polímeros e foi utilizado nesse presente estudo.

FIGURA 5.4.5-2 - EDXRF Modelo Epsilon 1 com Ampola de raios X com ânodo de prata



Fonte: Malvern Panalytical ®, 2020.

5.4.6 - Espectroscopia de absorção da região do infravermelho

A absorção no infravermelho, em inglês *IR ou Infrared* é baseada em um mecanismo diferente do da radiação visível e ultravioleta, sendo para “o infravermelho depende do aumento de energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, resultando em uma variação no momento dipolar da matéria” (EWING, 1972, p. 100). Esta técnica se baseia no fato que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Com isso espera-se detectar grupos químicos específicos de cada molécula, tais como os grupos hidroxilas, carbonilas, insaturações e outros.

Espectros de absorção, emissão e reflexão do infravermelho para espécies moleculares podem ser racionalizadas assumindo que todas surgem de várias mudanças na energia provocadas por transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional para outro e usamos a absorção molecular para ilustrar a natureza destas transições (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998, p. 431).

Vista disso, quando a frequência específica da radiação corresponde à frequência da vibração molecular (a vibração na ligação entre átomos específicos) a molécula irá absorver a radiação infravermelha que é indicado por um pico no espectro infravermelho. As bandas da região do infravermelho estão relacionadas ao tipo de ligação entre átomos específicos na molécula e, portanto pode ser usado para determinar o tipos de materiais presentes em uma amostra.

A espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier, em inglês *Fourier Transform Infrared* foi desenvolvida pela primeira vez por astrônomos no início de 1950 para estudar o infravermelho espectros de estrelas distantes (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998, p. 204).

A absorção de radiação IR é amplamente confinada para espécies moleculares que têm pequenas diferenças de energia entre vários estados

vibracionais e rotacionais e para absorver a radiação, “uma molécula deve sofrer um mudança momento dipolar conforme ela vibra ou gira” (SKOGG, HOLLER e CROUCH, 1998, p. 431) .

O FTIR é uma técnica atraente porque é não destrutiva e pode ser realizada de forma relativamente rápida (RUTLEDGE, 1999) não somente informa as principais funções orgânicas presentes em uma amostra como por exemplo um grupo funcional de éster, ácido carboxílico mas a espectroscopia vibracional também pode ser útil no estudo de uma variedade de processos químicos do solo, moléculas ambientalmente importantes, como ácidos orgânicos, matéria orgânica do solo, fases minerais e oxiânions, bem como é uma ferramenta para determinar os mecanismos de ligação em sólidos e em superfícies (PEAK, 2005).

Embora a técnica seja utilizada mais comumente para determinações qualitativas, é possível utilizar a espectroscopia FTIR como um método analítico quantitativo já que que a absorbância infravermelha de uma vibração molecular obedece a lei de Beer-Lambert (PEAK, 2005) e a relação é a seguinte:

$$A = \epsilon bC \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

A = absorbância

ϵ = coeficiente molar de absorvidade

b = espessura da amostra (ou comprimento do caminho)

C = concentração da molécula na amostra.

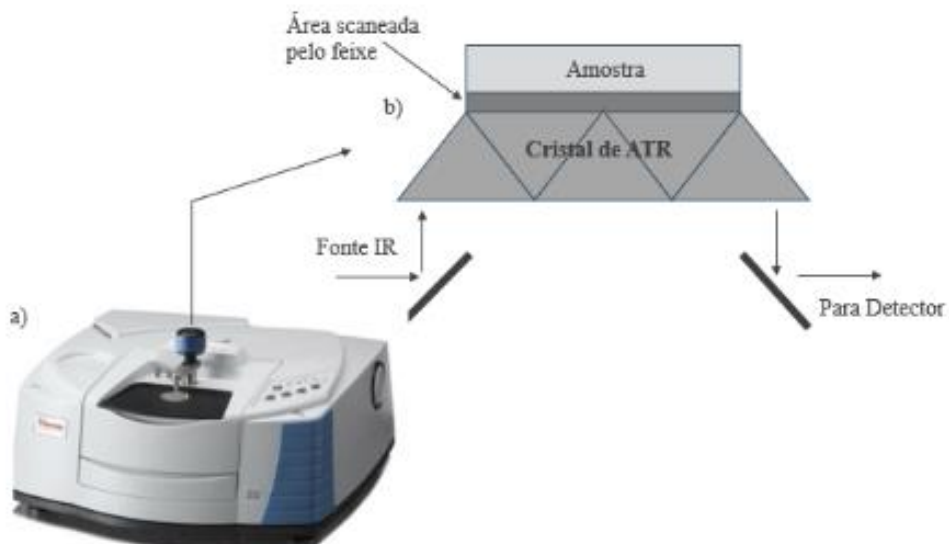
Para isso o comprimento do caminho onde ocorre a absorção da radiação devido as vibrações deve ser conhecido sendo, portanto, possível aprender a concentração coletado espectros de amostras com concentrações conhecidas por um outro método e então construir uma curva de calibração. Entretanto acaba sendo aplicado somente para amostras ditas como iguais, por

exemplo controle de qualidade e não sendo aplicável, por exemplo na investigação da composição de incrustações.

Os experimentos são simples onde as amostras são colocadas perpendicularmente ao feixe infravermelho e um detector mede a quantidade de feixe infravermelho que é transmitido através da amostra. Geralmente são utilizadas amostras de referência como padrão de avaliação dos estiramentos transmitidos e avaliado a amostra em relação a esse padrão.

Os modos das configurações de transmissões IR podem ser do tipo modo de transmissão, modo *Drift* e modo ATR, em inglês, *Transmission mode*, *Drift mode* e *ATR mode* e para este estudo foi utilizado a do tipo ATR por não necessitar de preparo de amostra complexos, sendo a leitura da amostra realizada diretamente na amostra sobre o cristal. Uma configuração típica do tipo de transmissão por ATR é mostrado na FIGURA 5.4.6-1.

FIGURA 5.4.6-1 – Equipamento de FTIR Nicolet iS, Thermo Scientific® com modo de transmissão por ATR



Fonte: (PEAK, 2005). Adaptado pelo autor.

6 - Materiais e métodos

6.1 - Procedimento experimental

Para desenvolvimento do trabalho, as seguintes etapas foram realizadas:

- Determinação da composição predominante nos sólidos da amostra real de rejeito através da técnica de energia dispersiva por raios X (EDXRF);
- Avaliação do espectro da região do infravermelho do rejeito de minério de ferro;
- Suspensão dos sólidos utilizando água destilada como fase dispersa para simulação da suspensão coloidal e quantificação dos elementos por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES) e ensaios de turbidez com turbidímetro de bancada.
- Determinação do potencial Zeta (ζ) da suspensão coloidal alterando o pH para determinação do ponto isoelétrico (PIE);
- Determinação da distribuição do tamanho das partículas alterando o pH através da técnica *Low-Angle Laser Light Scattering* (LALLS).
- Ensaio de simulação *jarteste* para avaliação do desempenho da poliamina como ação coagulante através de adições de diferentes concentrações, verificando o potencial Zeta (ζ), residuais dos elementos totais e turbidez.

6.2 - Materiais e equipamentos

A TABELA 6.2-1 apresenta os materiais utilizados no procedimento experimental desse estudo.

TABELA 6.2-1 - Materiais utilizados na parte experimental

Material	Origem
Amostra de rejeito de minério de ferro, região de Minas Gerais	Fornecedores nacionais
Amostra minério do espessador de concentrados, região de Minas Gerais	Fornecedores nacionais
Amostra bentonita, região da Paraíba	Fornecedores nacionais
Polímero de epiclorigrina-dimetilamina	Fornecedores nacionais
Polímero de poliácridamida cationica (Praestol [®] 2640)	Fabricante Solenis
Solução padrão 100 ppm multielementar para ICP	Fabricante SpecSol [®]
Solução tampão pH 7	Fabricante Quemis [®]
Solução tampão pH 10	Fabricante Quemis [®]
Solução tampão pH 4	Fabricante Quemis [®]
Solução de hidróxido de sódio 1 N	Preparado pelo autor
Solução de ácido sulfúrico 50 %	Fabricante Quemis [®]
Solução de ácido clorídrico 0,1 N	Fabricante Quemis [®]

A TABELA 6.2-2 apresenta os equipamentos utilizados no procedimento experimental desse estudo.

TABELA 6.2-2 - Equipamentos utilizados na parte experimental

Equipamentos	Fabricante
Balança analítica modelo pionner PA313P	OHAUS [®]
Turbidímetro modelo HI 98703	HANNA [®]
pHmetro modelo PH31	HACH [®]
Potencial Zeta (ζ) modelo Mütek TM SZP-10	BTG [®]
Tamanho e distribuição de partículas modelo LA-350 Partica	HORIBA [®]

ICP OES modelo iCAP 7000	Thermo Scientific®
Mufla de laboratório temperatura máxima 1200 °C	-
EDXRF modelo Epsilon1	Malvern Panalytical ®
FTIR modelo Nicolet 10 iS	Thermo Scientific®
Agitador mecânico modelo DHL	Velp ®
Béqueres de diversos volumes e outros acessórios comuns de laboratório	Variados

6.3 - Métodos

6.3.1 - Preparo dos polímeros poliamina e poliacrilamida (PAM)

Poliamina solução 1 %: Uma alíquota de 2 g do polímero poliamina + 198 g de água do tipo destilada foi pesado em balança analítica utilizando um béquer e este foi submetido em agitação a 300 RPM por 30 min.

Poliacrilamida (PAM) solução 0,2 %: Uma alíquota de 0,4 g do polímero PAM + 199,6 g de água do tipo destilada foi pesado em balança analítica utilizando um béquer e este foi submetido em agitação a 300 RPM por 60 min.

6.3.2 - Caracterização da amostra de rejeito de minério de ferro

Composição elementar amostra sólida

Uma alíquota da amostra de rejeito foi submetida a ignição em temperatura 900°C durante 60 min e as cinzas foram analisadas por EDXRF. A quantidade dos componentes é reportada como porcentagens das cinzas 900°C.

Composição orgânica

Uma alíquota da amostra de rejeito foi submetida em estufa por 8 horas a 50°C e analisada por FTIR.

FIGURA 6.3.2-1 - Vista superior do frasco de amostragem do rejeito com 70 % de teor de sólidos



Fonte: Autor, 2020

6.3.3 - Preparo de suspensão coloidal utilizando rejeito de minério de ferro

A partir do rejeito, cujo teor de sólidos era de 70 % (umidade 30 %), realizado uma dispersão em água tipo destilada para simulação da suspensão coloidal conforme *a)* da figura FIGURA 6.3.3-1 ajustando o teor de sólidos para alcançar a faixa de 0,2-1,0 % no qual é a concentração de sólidos aproximada na entrada do espessador de lamelas (rejeitos) conforme item *b)* da figura FIGURA 6.3.3-1.

O seguinte cálculo foi realizado para calcular o volume de água e massa de rejeito, considerando o preparo de solução para 100 Kg ou 100.000g:

$$C1 \times M1 = C2 \times M2 \quad \text{Eq. (3)}$$

Sendo:

$C_{1,2}$: concentração em %

M_1 : massa de rejeito em g

M_2 : massa de água em g

Logo para este estudo:

$$70 \% \times M1g = 1 \% \times 100.000g$$

$$M1 = 1428 \text{ g}$$

FIGURA 6.3.3-1 – Preparo da suspensão coloidal através do rejeito



Fonte: Autor, 2020

6.3.4 - Determinação e ajuste de pH

Através do pHmetro foi determinado o pH das suspensões inserindo o eletrodo diretamente na amostra. O pHmetro foi calibrado e o *slope* encontrado foi de 94 % e realizado uma checagem da calibração os tampões pH 7, 4 e 10 e os resultados foram 7,02; 4,00 e 10,03.

Realizado ajuste de pH da suspensão para 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 utilizando hidróxido de sódio 1 N, preparado com 40g de NaOH PA, como base e ácido sulfúrico 1 % preparado partir do de 50 % como ácido.

6.3.5 - Determinação do tamanho e distribuição de partículas

Analísado distribuição do tamanho das partículas alterando o pH através da difração a laser (LALLS).

Utilizado o índice de refração, R do carbonato de cálcio por ser o índice mais próximo para a suspensão coloidal. Para a análise foi utilizado

ultrassom além da agitação e foi realizado medições durante 6 minutos. Um histograma foi gerado para cada amostra analisada.

6.3.6 - *Jarteste*, ensaio de coagulação/floculação

Reatores estáticos ou *jarteste* são constituídos de jarro (s), paletas de agitação, motor com rotação controlada e controle de ajuste de rotação (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011, p. 229). Nesse presente estudo, foram conduzidos para determinar a melhor dose de coagulante, o efeito do pH e avaliação do comportamento da coagulação/floculação a fim de observar os efeitos do desempenho do uso da poliamina.

Devido a manipulação de alto volume, foi realizado os ensaios de *jarteste* em bateladas conforme

FIGURA 6.3.6-1, simulando o que é realizado no equipamento *jarteste*, utilizando um agitador mecânico, diferente do processo feito em equipamento específico para *jarteste* no qual é possível realizar o tratamento em múltiplos jarros (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011, p. 231).

FIGURA 6.3.6-1 – Simulação *jarteste*

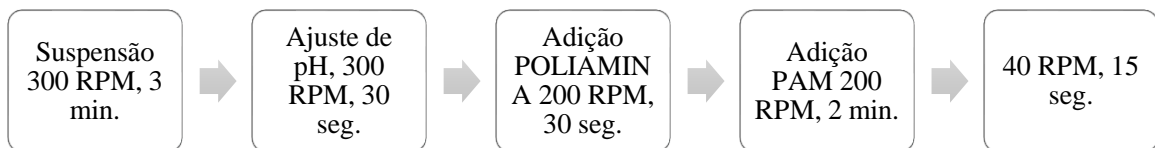


Fonte: Autor, 2020

Foi realizado teste com 5, 10, 20, 50 e 80 ppm poliamina como ação coagulante e para ação floculante foi utilizado 8 ppm de poliacrilamida (PAM) em cada dosagem realizados bateladas (por lote). Adições separadas de poliamina e poliacrilamida (PAM) foram realizadas para avaliação dos mecanismos de ação e efeitos resultantes.

As bateladas foram executadas conforme fluxograma apresentado na FIGURA 6.3.6-2 em 5 estágios.

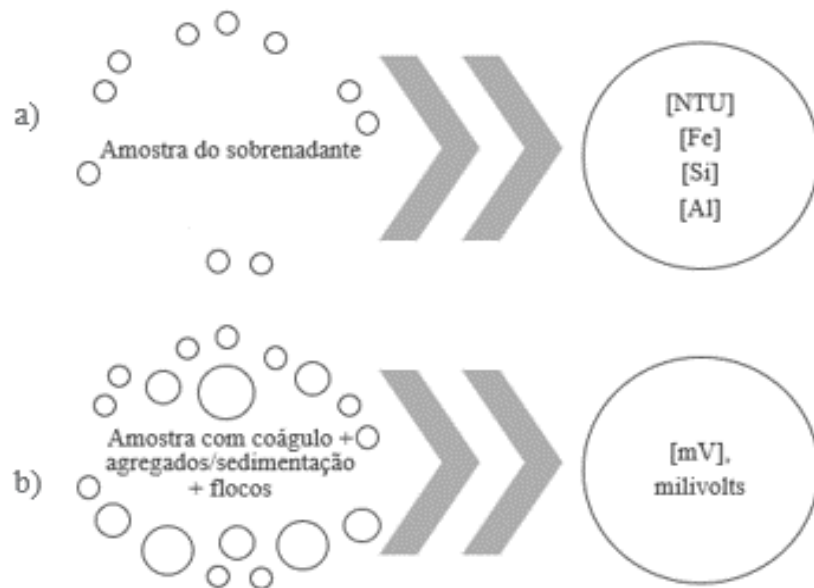
FIGURA 6.3.6-2 - Fluxograma *jar*teste



Fonte: Autor, 2020

Conforme representado na FIGURA 6.3.6-3, após o término do *jar*teste, foi analisado a turbidez e residual dos elementos totais através de uma alíquota do sobrenadante de acordo com *a*), análise do potencial Zeta (ζ) utilizando toda a amostra conforme item *b*).

FIGURA 6.3.6-3 - Representação das frações encontradas na amostra após ensaio de *jarteste* sendo o sobrenadante “tratado” em a) e em b) fração de agregados, flocos.



Fonte: Autor, 2020

6.3.7 - Determinação de turbidez

Foi utilizado turbidímetro de bancada e analisado turbidez das seguintes amostras:

- Amostra de suspensão coloidal que foram realizados os ajustes de pH imediatamente *após o ajuste*;
- Amostra de suspensão coloidal que foram realizados os ajustes de pH *após 60 min*;
- O sobrenadante das amostras dos ensaios de *jarteste* após 60 min.

6.3.8 - Determinação do potencial Zeta (ζ)

Uma alíquota de 500 mL da suspensão da amostra tal qual, das tais quais com ajuste de pH e dos tratados foram analisada no equipamento analisador de potencial Zeta de acordo com FIGURA 6.3.8-1 a).

Utilizou como configuração 60 s de tempo de sucção do vácuo e 30 s de leitura da eletroforese. Os resultados foram reportados em mV.

A cada análise, foi desconectado do equipamento a célula de medição conforme FIGURA 6.3.8-1 b) lavando com água de torneira câmara de vácuo de (1), o suporte da tela (2), a tela (3), e a conexão (4). O procedimento foi realizado para evitar entupimento da tela o que poderia contaminar a leitura seguinte gerando falso positivos ou atrapalhando a geração do vácuo.

FIGURA 6.3.8-1 -Determinação de potencial Zeta em uma suspensão coloidal de rejeitos a) e apresentação das peças da célula de medição b).



6.3.9 - Determinação de elementos metálicos residuais

Uma alíquota da amostra foi digerida em meio ácido e a mesma foi submetida em micro-ondas. Realizada análise da amostra digerida por ICP. Utilizou como referência, o método U.S EPA Method 3051a, digestão ácida por microondas para amostras de sedimentos, lodo, solos e óleos, em inglês, *Microwave Assisted Acid Digestion Of Sediments, Sludges, Soils And Oils* (EPA, 2007).

Para a preparação dos padrões calibração, foi diluído a partir do padrão de 100 ppm multielementar alíquotas para chegar na concentração de 0,1; 0,5; 2,0; 5,0 e 10 ppm de ferro, sílica e alumínio.

Estabelecido uma regressão linear da função de y em relação ao eixo dos valores das variáveis, eixo x; ou seja, função da intensidade em relação a concentração). O coeficiente angular foi calculado.

7 - Resultados e Discussão

Primeiramente foi realizado a caracterização para verificação da composição do rejeito de minério de ferro, o qual foi utilizado para o preparo da suspensão coloidal. Duas caracterizações em amostras diferentes foram realizadas em períodos diferentes, sendo a 1ª realizada em novembro de 2019 e a segunda em dezembro de 2020. O objetivo foi entender que tipo de elementos predominantes seriam disponibilizados na fase coloidal e se os elementos se repetiam ou variavam com o tempo.

A apresentação dos resultados está na TABELA 7-1, e foi encontrado concentração minoritária (1-10 %) para Al_2O_3 , majoritária (11-50 %) para SiO_2 e predominância (>50 %) para Fe_2O_3 e detectável (concentrações abaixo de 1 %) MgO , P_2O_5 , K_2O , CaO e TiO_2 . Portanto verificado que o rejeito era um material rico em sílica e ferro.

Foi calculado também o desvio padrão e o coeficiente de variação entre as amostragens e observado que para os elementos predominantes, os coeficientes estão abaixo de 20 % e para os elementos não predominantes (baixa concentração) os coeficientes são maiores. Para a explicação, há duas justificativas, primeiro as amostragens são diferentes, ou seja, de períodos distintos, e segunda, como a técnica de EDXRF é baseada em refração/reflexão e ser considerada a energia de raios X fraca, ao encontrar concentração de elementos na ordem de ppm (< 1,0 %), não há densidade eletrônica suficiente o que ocorrerá a uma reflexão dos feixes de raios X sujeita a sofrer atenuação ou dispersão. Para melhor acurácia geralmente se utiliza fluorescência por microsonda (μ -XRF) (CUNHA E SILVA, 2002).

TABELA 7-1 - Caracterização da composição química das amostras de rejeito de minério através de EDXRF

Amostras de rejeito (2019 e 2020)					
Data das coletas	Nov/19	Dez/20	Média	Desvio padrão	Cv %
MgO, %	0,45	0,62	0,53	0,08	16
Al ₂ O ₃ , %	8,65	6,00	7,33	1,33	18
SiO ₂ , %	21,66	32,00	26,83	5,17	19
P ₂ O ₅ , %	0,30	0,20	0,25	0,05	20
K ₂ O, %	0,11	0,09	0,10	0,01	13
CaO, %	0,04	0,07	0,06	0,02	32
TiO ₂ , %	0,16	0,12	0,14	0,02	14
MnO, %	1,55	1,46	1,51	0,05	3
Fe ₂ O ₃ , %	59,36	54,74	57,05	2,31	4
Soma, %	92,28	95,29	93,79	1,51	0,016
Perda ao fogo	7,60	4,50	6,05	1,55	26
Check 100 % *	99,88	99,79	99,84	-	-

(*) verificação da soma entre o total de elementos e perda ao fogo

Após os ensaios das duas amostragens, 2019 e 2020, conclui-se que independente do tempo, o rejeito de minério de ferro possui equivalência na concentração de elementos detectados.

Rejeitos de minério de ferro itabirítico podem conter muitos minerais entre eles normalmente encontra-se minerais de caulinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄; gibbsita, Al(OH)₃; goethita FeO(OH); hematita, Fe₂O₃; magnetita, Fe₃O₄ e quartzo, SiO₂. De acordo com os resultados da caracterização demonstrados na TABELA 7-2, grande parte da composição do rejeito é alumínio, sílica e ferro, podendo ser da goethita, hematita e magnetita, sendo compatível com a literatura.

TABELA 7-2 - Composição química dos minerais encontrados nos rejeitos de minério de ferro

Mineral	Fórmula Química	Composição
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	39 % de Al_2O_3
		46,5 % SiO_2
		14,0 % de H_2O
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	65,4 % de Al_2O_3 34,6 % de H_2O
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	90,0 % de Fe_2O_3 10,0 % de H_2O
Hematita	Fe_2O_3	70,0 % de Fe 30,0 % de O
Magnetita	Fe_3O_4	31,0 % de FeO
		69,0 % de Fe_2O_3
Quartzo	SiO_2	46,74 % de Si
		53,26 % de O

Fonte: (MAGALHÃES, 2018 *apud* MACHADO et al,2003)

Observado outros metais, como o magnésio, fósforo, potássio, cálcio e titânio em concentrações inferiores a 1 %. Para o magnésio a origem aproximada pode ser das rochas de gondito, ricas em sílica e magnésio encontradas na região da amostragem do rejeito (SOUZA e RIBEIRO FILHO, 1983). Quanto ao fósforo, potássio e titânio são tipicamente encontrados em argilas ou bentonitas (CALLEGARO, 2017).

Para avaliação, um estudo foi realizado entre as amostras analisadas comparando com os valores verificados na literatura conforme a TABELA 7-3.

TABELA 7-3 – Composição química das amostras de rejeito de minério de ferro e bentonita comparadas com a literatura e verificação da hematita.

	Rejeito		Hematita	Bentonita	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
MgO, %	0,53	-	0,00	0,00	-
Al ₂ O ₃ , %	7,33	3,2	0,81	22,13	13,76
SiO ₂ , %	26,83	23	0,76	54,06	64,80
P ₂ O ₅ , %	0,25	0,2	0,11	0,07	0,20
K ₂ O, %	0,10	-	0,03	0,23	0,41
CaO, %	0,06	-	0,03	1,19	0,98
TiO ₂ , %	0,14	-	0,00	0,87	0,77
MnO, %	1,51	0,6	0,14	0,58	0,60
Fe ₂ O ₃ , %	57,05	66,9	96,91	14,19	8,14
Soma, %	93,79	93,9	99,00	93,33	89,66
Perda ao fogo	6,05	6,3	1,00	7,00	5,80
Check (100 %)	99,84	100,2	100,00	100,33	95,46

(1) Média dos resultados dos ensaios das amostras dos rejeitos de ferro realizadas separadamente, em 2019 e 2020. Fonte: autor, 2020.

(2) Composição química rejeito de minério de ferro (literatura) (MAGALHÃES, 2018).

(3) Resultados dos ensaios da amostra “saída do espessador do concentrado de minério, hematita”. Fonte: autor, 2019.

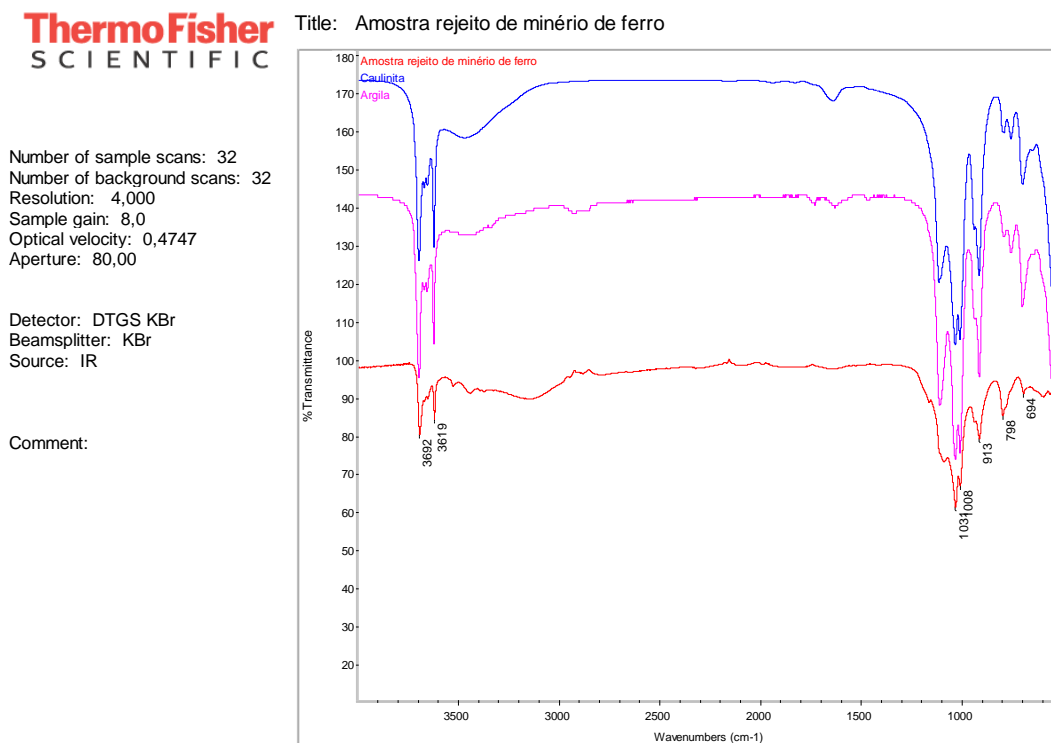
(4) Resultados dos ensaios da amostra de bentonita. Fonte: autor, 2021.

(5) Composição química bentonita região Paraíba (CALLEGARO, 2017).

A partir do espectro do infravermelho da apresentado na FIGURA 7-1, observa-se similaridade com padrões de caulinita e argila nos estiramentos 3.692 e 3.619 cm⁻¹, 1.031 cm⁻¹, 1.008 cm⁻¹, 913 cm⁻¹ e 694 cm⁻¹, revelando presença de alumínio silicatos. Alguns destaques sobre a interpretação do espectro:

- A banda de absorção em 3.692 cm^{-1} e 3.619 cm^{-1} são frequências de vibração características de estiramento de hidroxilas ($\nu\text{ OH}$) que não está envolvido em ligações de hidrogênio;
- Entre 3500 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} há duas bandas prováveis das vibrações dos grupos N-H, entre 2950 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} e também duas bandas de hidrocarbonetos alifáticos, provavelmente de amina residual do próprio processo de beneficiamento do ferro.
- As bandas entre 1200 cm^{-1} – 600 cm^{-1} e bandas da região de 1000 cm^{-1} e 800 cm^{-1} possivelmente são provenientes das vibrações e estiramentos das ligações de sílica com oxigênio ($\nu\text{ Si-O}$, $\nu\text{ Si-O-Si}$ e $\delta\text{ Si-OH}$) cuja origem são dos silicatos presentes na amostra.

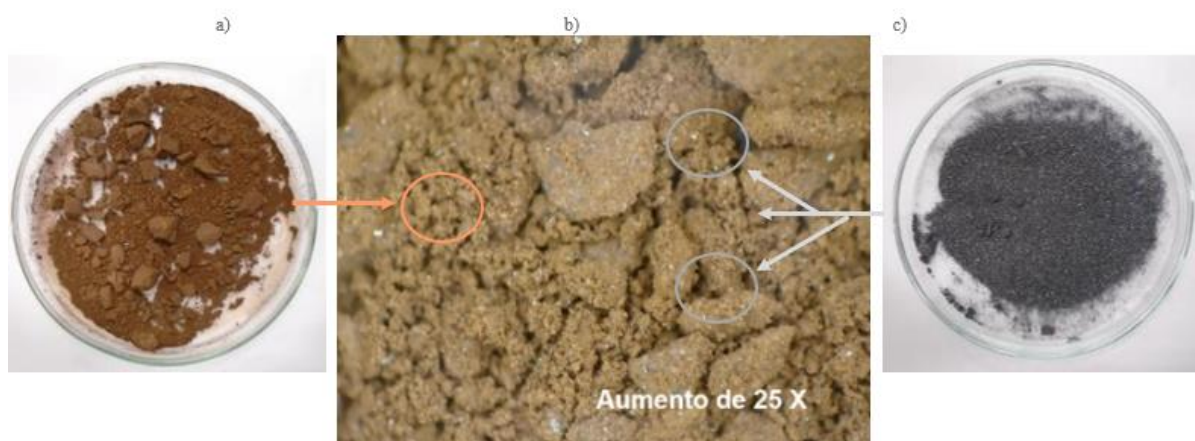
FIGURA 7-1 – Espectro IR da amostra de rejeito de minério de ferro comparada com o espectro IR



A partir da análise de IR, foi possível identificar que a amostra de rejeito de minério de ferro possuía composição com carbonos dos tipo argilo-mineral, não somente elementos inorgânicos.

Ao avaliar o aspecto, aparência da amostra, verifica-se uma mistura da cor avermelhada típico de óxido de ferro e concentrados de sólidos brilhantes provenientes de escape de minério de ferro beneficiado, hematita que possui é formada de cristais scalenohedral (sistema trigonal) no qual a luz refletida através das múltiplas arestas resulta em um brilho intenso. A FIGURA 7-2 apresenta o aspecto observado do rejeito. Também foi comparado a amostra com uma amostra de concentrado de minério de ferro, hematita para constatação.

FIGURA 7-2 - Imagem do rejeito (a), fotomicrografia (b) e imagem do minério de ferro (c)



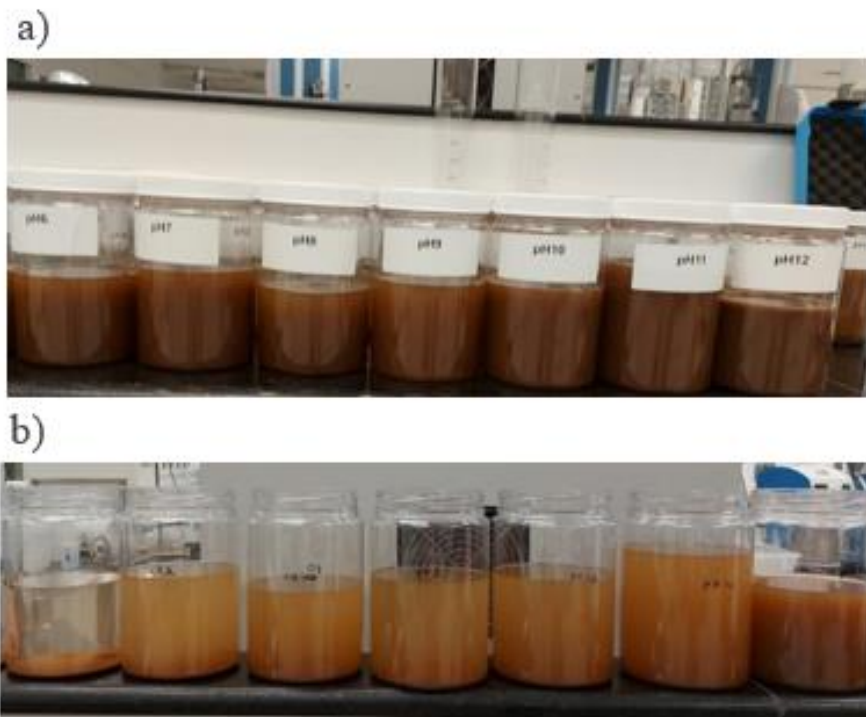
Os resultados de XRF, IR e aspecto, concluem que a amostra de rejeito de minério de ferro é uma mistura complexa de alguns minerais e como predominante tem-se o óxido de ferro e majoritariamente silicatos e aluminatos. A solubilização do rejeito em água disponibilizou para este estudo uma suspensão coloidal rica em ferro e sílica, através da mistura dos complexos de ferro, sílica e alumínio dos minerais presentes. As espécies hidrolisadas dependerão do equilíbrio da suspensão relacionado a concentração molar das espécies hidrolisadas versus a condição do meio dispersante.

De acordo com Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011) a solubilidade do óxido de ferro III, a partir do cloreto férrico, varia em função do pH e em uma faixa de 0 a 14 encontra-se concentrações muitas espécies sendo $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, Fe_3^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{p})$ (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011, p. 84). A partir desse estudo de Di Bernardo (2011) é possível verificar a quantidade de espécies iônicas que interagem no meio e na superfície do coloide, sendo de alta complexidade identificar quais seriam as existentes e seus mecanismos especificamente para o rejeito de minério de ferro.

Ao preparar a suspensão do rejeito de minério de ferro, solubilizando-o em meio aquoso, foi verificado que o valor resultante de teor de sólidos era de 0,35 % e com isso foi iniciado o procedimento experimental.

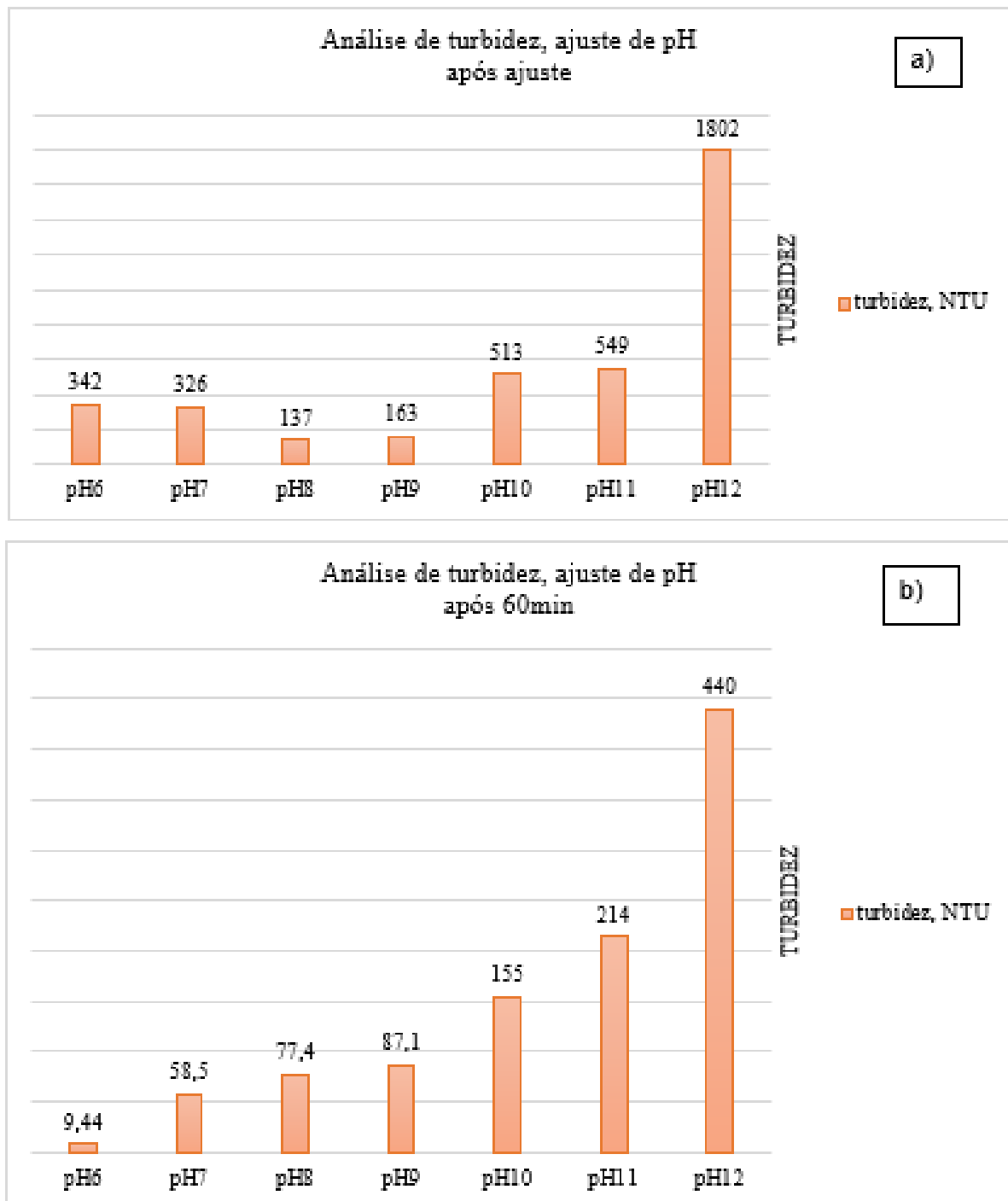
A FIGURA 7-3 apresenta o comparativo da turbidez aparente em função da variação do pH. Também foi observado a turbidez aparente após 60 minutos, e foi observado que o sistema coloidal já encontrava-se estável.

FIGURA 7-3 - Turbidez aparente após ajuste de pH (a) e após $\Delta t=60$ min (b)



A análise de turbidez dos dois tempos complementam os argumentos de estabilidade, de acordo com os gráficos da FIGURA 7-4 onde se observa oscilação da turbidez após ajuste e com 60 minutos observa a estabilidade, no qual há uma “organização do sistema coloidal”.

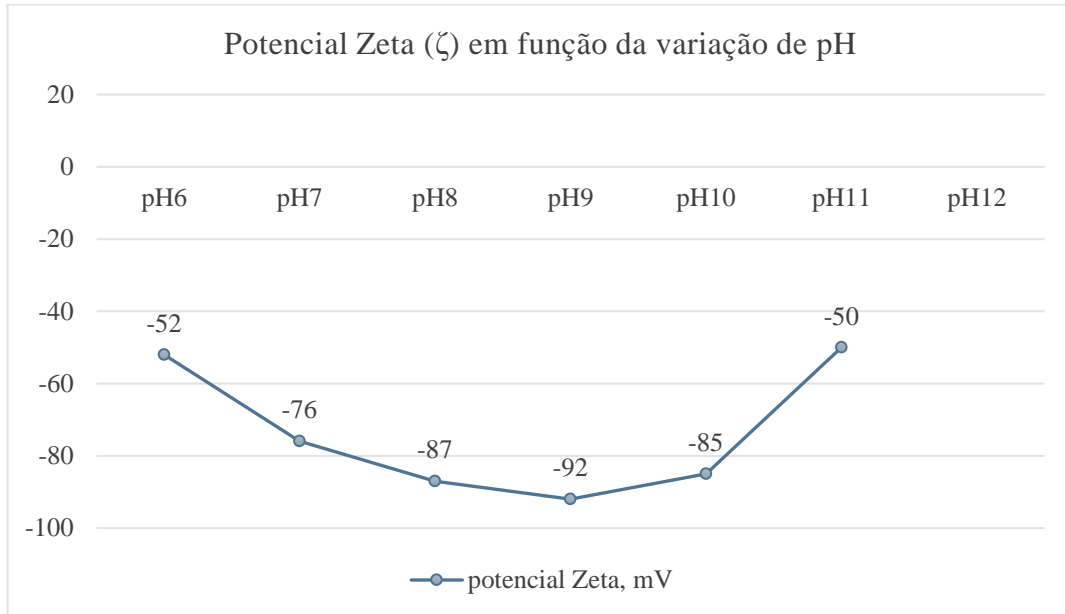
FIGURA 7-4 - Gráfico da turbidez em função do pH após ajuste (a) e após $\Delta t = 60$ min (b)



O gráfico da figura FIGURA 7-5 apresenta os resultados do potencial Zeta (ζ) da média em mV de três leituras realizadas em função do pH. O coeficiente de variação entre as medidas foi de aproximadamente 5 %. Observa-se que os resultados para os pH de 7 a 10 são “maiores” negativos, ou seja, mais

negativos quando comparados com os demais, portanto estáveis para coagulação de acordo com (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

FIGURA 7-5 - Gráfico do potencial Zeta (ζ) com variação de pH



Não foi possível determinar o (ζ) da amostra de pH 12, provavelmente porque não houve saturação da membrana do equipamento, e com isso não gerou pressão suficiente para promover a eletroforese e então a diferença de potencial não pode ser detectada pelos eletrodos.

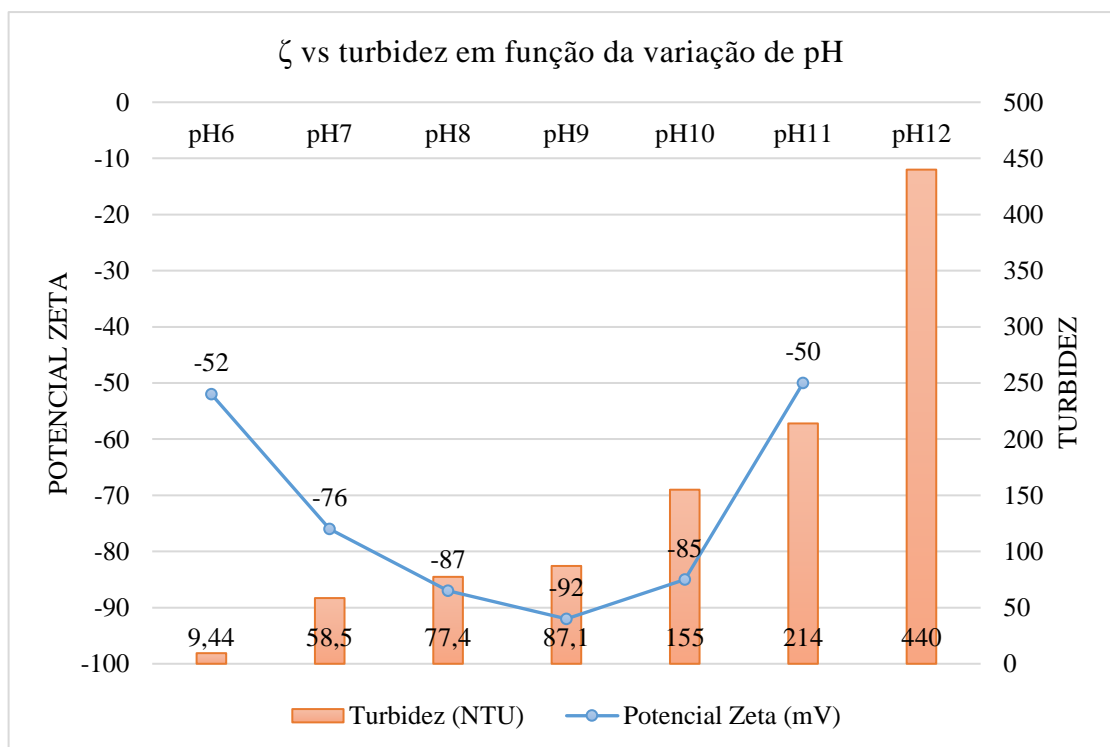
Ao estudar o que pode ter acontecido, provavelmente foi resultante do aumento do pH e o possível fenômeno verificado foi o “inchamento” e este é plausível e se deve a presença dos argilominerais na amostra.

De acordo com AMORIM et al. (2006), as argilas são formadas por duas camadas de silicatos tetraédricos com uma camada central octaédrica de alumina e no espaço entre essas camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e cátions trocáveis como Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ e, geralmente, os três íons são encontrados ao mesmo tempo para argilas brasileiras (AMORIM, VIANA, *et al.*, 2006, p. 31). Portanto, ao adicionar alcalinizante em excesso (NaOH) na suspensão coloidal para corrigir a faixa para pH 12 com o objetivo de avaliar o potencial Zeta (ζ), provavelmente foi entregue muitos íons Na^+ na dispersão

coloidal, aumentando a adsorção de água nas estruturas entre as superfícies das camadas de argila em meio aquoso. Esse fenômeno de hidratação é conhecido como inchamento (CALLEGARO, 2017, p. 30). Com esse inchamento, observa-se que o fluido ficou mais “gelatinoso” (CALLEGARO, 2017, p. 29), não sendo possível então, gerar pressão suficiente na membrana do equipamento.

Ao plotar o gráfico da turbidez no gráfico de (ζ), apresentado na FIGURA 7-6, observa-se o comportamento de (ζ) em relação aos valores de turbidez.

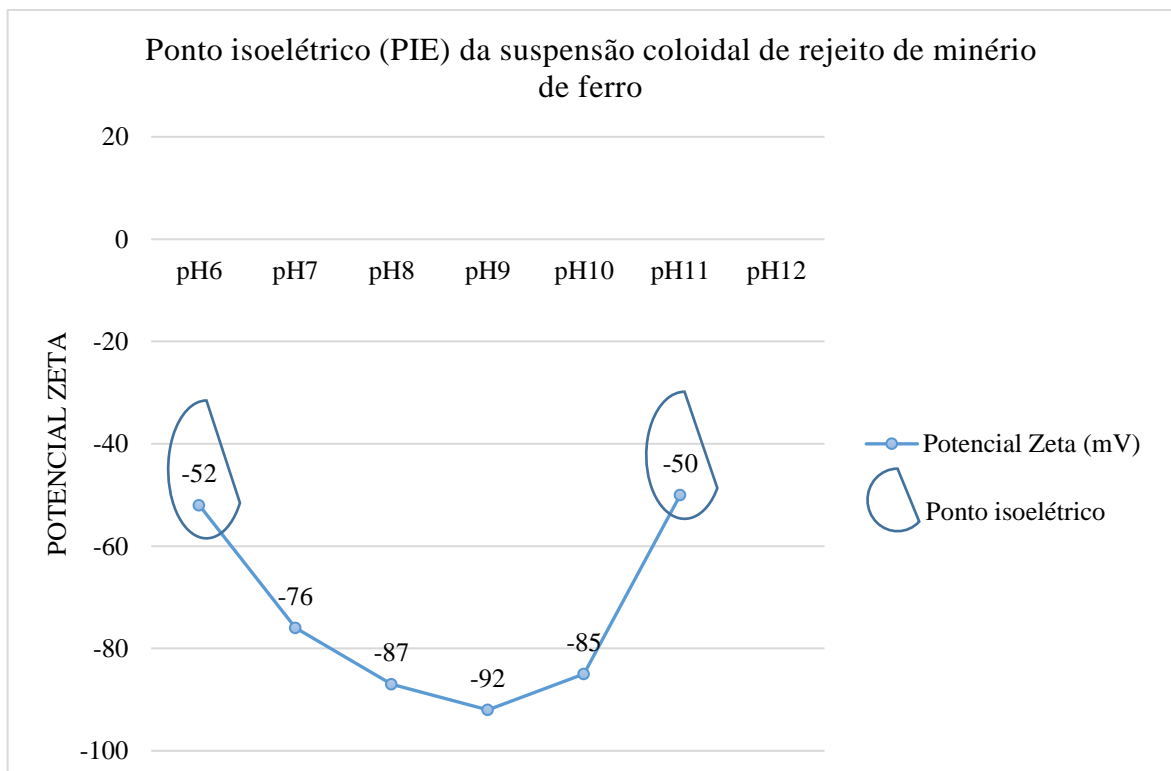
FIGURA 7-6 - Gráfico potencial Zeta (ζ) e turbidez em função da variação de pH



Através da curva (ζ) em relação ao pH foi possível determinar o ponto isoelétrico (PIE) conforme identificado na FIGURA 7-7. Determinar o PIE é importante conforme apresentado na página nº 24 em 5.4.2 - Potencial Zeta (ζ), uma vez que valores de (ζ) mais próximos da neutralidade (zero) são menos adequados para a coagulação, já que não há energia de repulsão suficiente para serem neutralizadas. Dessa forma, para determinar o PIE, o mesmo será, ou para

esse caso serão, os valores, dentro de uma curva avaliada, dos resultados cujos negativos são mais neutros (próximos a zero). Portanto, a partir da identificação do PIE, descarta-se as faixas denominadas como PIE, e então identifica-se o pH ou a faixa de pH apropriada para seguir com os ensaios de aplicação de coagulantes a fim de se encontrar uma melhor resposta de desempenho.

FIGURA 7-7 – Gráfico da determinação do ponto isoelétrico (PIE)



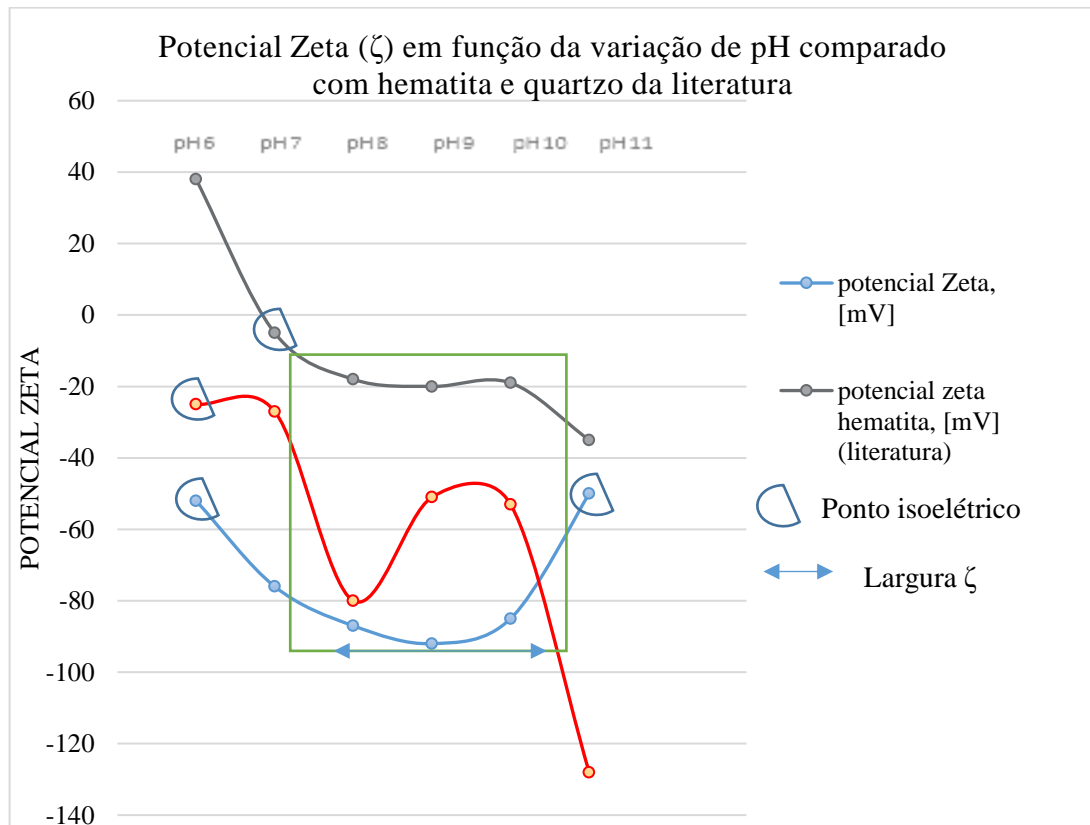
Ao comparar o resultado da curva de ζ com informações da literatura, foi plotado no mesmo gráfico conforme FIGURA 7-8, a curva de ζ da hematita (ENGWAYU e PAWLIK, 2020) e a a curva de ζ do quartzo (LIMA e FERNANDES, 2003).

O ponto isoelétrico (PIE) do rejeito de minério de ferro foi -52 mV no pH 7, hematita -5 mV no pH 7 e quartzo -25 mV no pH 6.

De acordo com a literatura, para a hematita, os maiores negativos de (ζ) foram observados na faixa de pH 8 a pH 10 conferindo com o encontrado na amostra de rejeito, porém em mV diferentes, todavia os valores não podem ser

comparados uma vez que o rejeito é uma mistura e a hematita da literatura era pura, com predominância de Fe_2O_3 .

FIGURA 7-8 - Gráfico comparativo ζ em função do pH comparado ao da literatura



De acordo com LI *et al* (2020) e apresentado na TABELA 7-4, observa-se que os valores não são equivalentes e as diferenças podem estar relacionadas a granulometria (tamanho de partículas) bem como a pureza da concentração do reagente de quartzo utilizado. Os autores LI *et al* (2020) também apresentam que o ζ muda substancialmente em relação a concentração de 20 g L^{-1} a $0,625 \text{ g L}^{-1}$ porque a concentração de partículas relacionada ao sistema mudou durante a diluição, e como resultante altera a absorção de íons (LI, CHEN, *et al.*, 2020).

TABELA 7-4 - Pesquisa do potencial Zeta (ζ) do quartzo em água deionizada por diferentes autores

Publicações (artigos)	pH	(ζ) mV
LIMA E FERNANDES (2003)	10	-53
HUANG E FUERSTENAU (2001)	10,2	-110
XU ET AL. (2003)	10,0	-27
KAYA E YUKSELEN (2005)	11	-65,4

Fonte: (Liet *al.*, 2020) e (LIMA e FERNANDES, 2003). Adaptado pelo autor, 2021

Para as análises dos elementos residuais totais através da técnica de ICP OES, foi utilizado os comprimentos de onda de 396,152 nm para o alumínio, 221,667 nm para a sílica e 259,837 nm para o ferro, e para todos a posição foi axial.

Foi realizado uma curva de calibração utilizando as concentrações de 0,1 ppm; 1,0 ppm; 2,0 ppm; 5,0 ppm e 10 ppm para o alumínio, sílica e ferro e obteve-se os seguintes coeficiente de regressão linear (r^2), 0,999 para o alumínio, 1,000 para a sílica e 1,000 para o ferro.

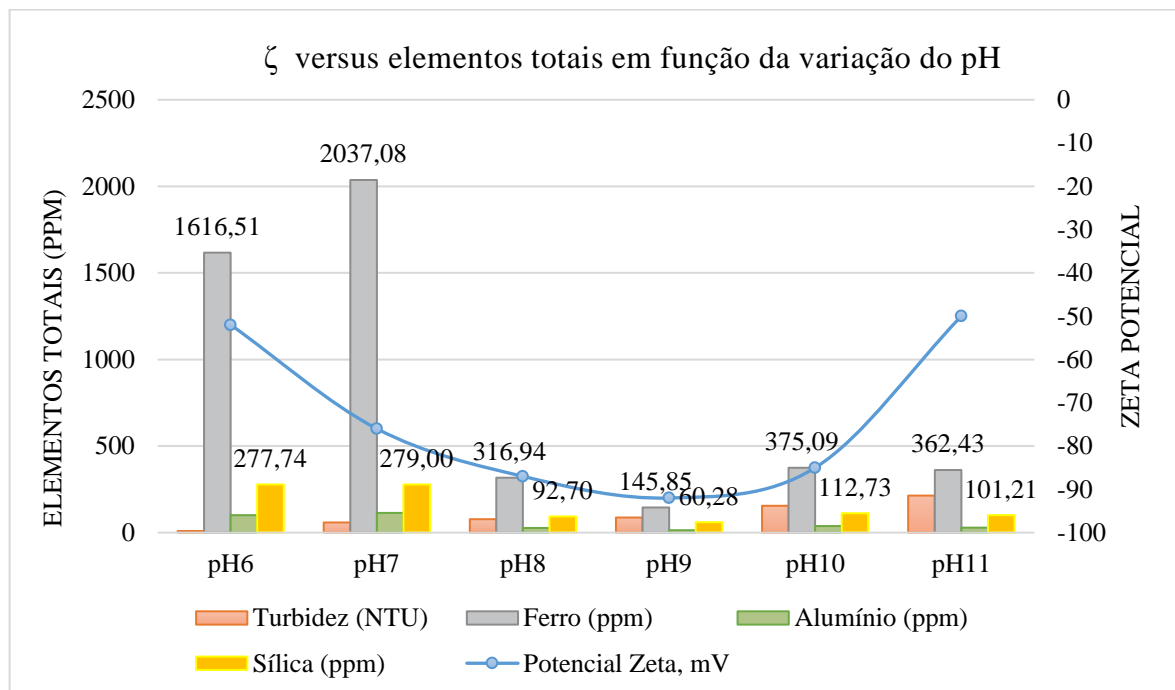
Antes de analisar as amostras, e após traçar a curva de calibração, foi realizado a análise de um padrão de confirmação, em inglês *check standard* cuja concentração foi de 2 ppm, e obteve-se as recuperações de 101,5 % para o alumínio, 100,9 % para a sílica e 100,8 % para o ferro. Utilizou como especificação para aceite da calibração a recuperação máxima de 105 %. O máximo permitido para recuperação, portanto os parâmetros de calibração estavam coerentes para as identificações das concentrações das amostras.

Ao interpretar os resultados dos elementos, esses sendo totais uma vez que o método é por digestão, ou seja, completa destruição da amostra, o ferro total, sílica total e alumínio total das amostras de suspensão coloidal com variação de pH sobrepondo os valores de ζ e turbidez são apresentados conforme FIGURA 7-9.

Para os pH 6 e 7, observa-se maior concentração de sílica total e ferro total quando comparados com outros pH. Como o método por ICP não difere os coloides e precipitados dos íons totais e livres devido ao próprio método de preparo da amostra (método de digestão no qual decompõe os precipitados, coloides em íons na solução), não é possível pelas análises de ICP inferir quais eram os coloides e precipitados presentes em predominância em cada faixa de pH, ou seja, ao observar na FIGURA 7-9 que sílica total e ferro total estão em predominância ao comparar com outros pH não significa que contém mais coloides e precipitados e sim a alíquota que foi analisada pode conter também demais íons livres na solução.

Para correlacionar os resultados de elementos totais aos coloides e precipitados, o recomendado seria filtrar a amostra e analisar o filtrado e o solúvel e assim fazer inferências do que é coloidal/sólidos e o que é solúvel (íons) e não foi possível seguir com esse método para o presente estudo.

FIGURA 7-9 – Gráfico da concentração dos elementos totais, turbidez e (ζ) em função da variação de pH



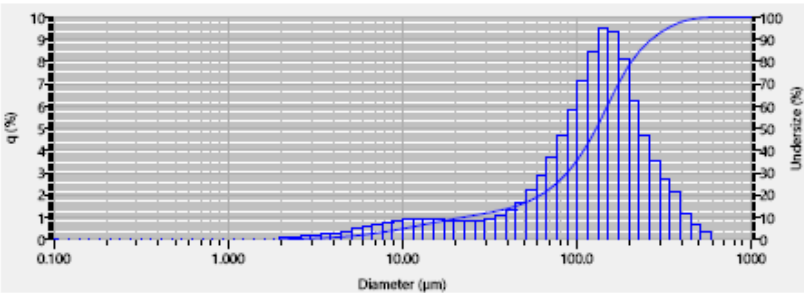
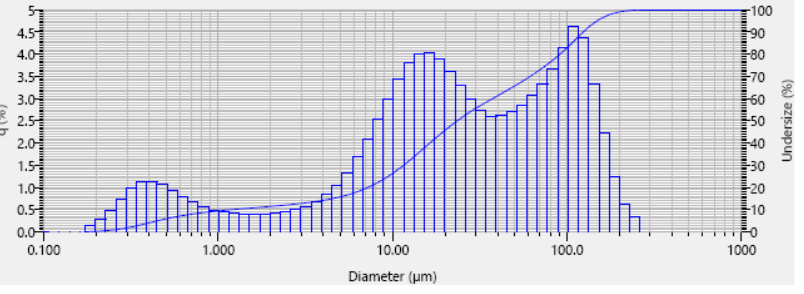
Como por ICP não foi possível correlacionar qual precipitado e/ou coloide era predominante em cada faixa de pH, foi discutido a possibilidade de seguir com a técnica de LALLS.

Com a análise de distribuição de tamanho de partículas, foi possível então fazer as inferências necessárias para responder a pergunta e correlacionar com o ζ . Na TABELA 7-5 são apresentados os resultados encontrados.

De acordo com a literatura, LIANG *et al.* (2017) publicaram que para o pH 10, utilizando NaCl 0,1 mM, partículas de alumina e quartzo possuem distribuição por tamanho de partícula ponderada por volume entre 0,8 μm a 20 μm e a faixa depende da proporção de cada um no sistema bem como do pH. Ao correlacionar com o que foi estudado nessa dissertação, podemos inferir que as partículas de sílica do quartzo e alumínio estão na faixa de 10 μm , sendo as de alumínio inferiores aos da sílica (LIANG, WANG, *et al.*, 2017).

Quanto a faixa de distribuição de hematita, como foi possível analisar a amostra do espessador de concentrados, cuja composição era de 96,91 % Fe_2O_3 , ou seja, hematita, foi observado que uma faixa de 2,3 μm a 592,4 μm , sendo os tamanhos aproximados de 10 μm e 129,7 μm cujas populações estão em maior frequência, sendo a de 129,7 μm verificada como predominante, logo foi possível inferir que seja a distribuição e tamanho do óxido de ferro da hematita.

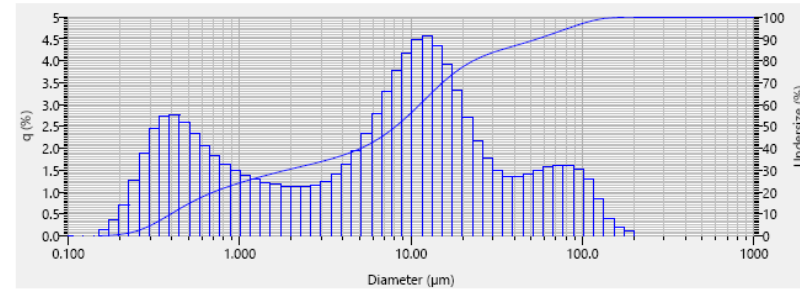
TABELA 7-5 - Histograma da distribuição por tamanho de partícula comparado com os resultados dos elementos totais de Fe, Si e Al e (ζ).

Amostra	Histograma
<p>Hematita 1 %</p> <p>Mediana: 129,96 μm, Média: 142,66 μm</p> <p>Fe₂O₃ %: 96,91%, SiO₂ %: 0,76%, Al₂O₃ %: 0,81%</p>	
<p>Suspensão coloidal pH 7</p> <p>Mediana: 23,48 μm, Média: 46,6 μm</p> <p>ζ mV: -76</p>	

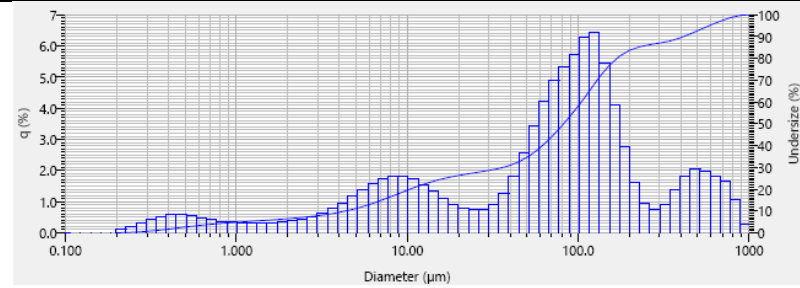
Amostra

Histograma

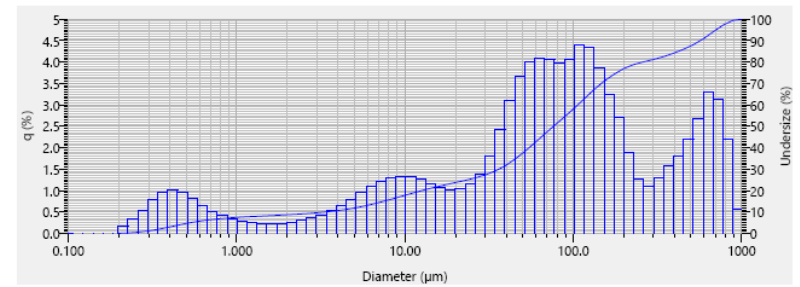
Suspensão coloidal pH 8
Mediana: 8,12 μm Média: 17,81 μm
 ζ mV: -87



Suspensão coloidal pH 10
Mediana: 82,14 μm Média: 136,9 μm
 ζ mV: -92



Suspensão coloidal pH 11
Mediana: 76,32 μm Média: 168,5 μm
 ζ mV: -50



Com as informações desse trabalho e da literatura, podemos entender com mais detalhamento quais partículas estavam presentes em maior distribuição na suspensão coloidal do rejeito de minério de ferro de acordo com a faixa de pH. A TABELA 7-5 também apresenta a distribuição por tamanho de partículas em outros valores de pH, no qual podemos inferir:

- No pH 7 é observado maior distribuição das partículas de tamanho aproximado de 100 μm no qual seriam partículas das espécies de ferro. Uma pequena distribuição ocorre entre 5 μm a 10 μm correlacionados com alumínio e sílica.
- No pH 8 é observado o melhor perfil de distribuição, onde as partículas de ferro, sílica e alumínio estão distribuídas com a mesma frequência dentro de sua faixa de tamanho, o que ao correlacionar com o (ζ), todas as partículas apresentam maior energia de repulsão que a energia de atração e com isso a dispersão é estável.
- No pH 10 e pH 11, observado aparecimento de partículas de tamanho $> 300 \mu\text{m}$ podendo indicar a presença de agregados e precipitados. O (ζ) também pode explicar que as forças de repulsão agora são menores que as forças de atração de van der Waals e com isso induz a formação de agregados no qual a dispersão é instável ao ser comparada com o pH 8.

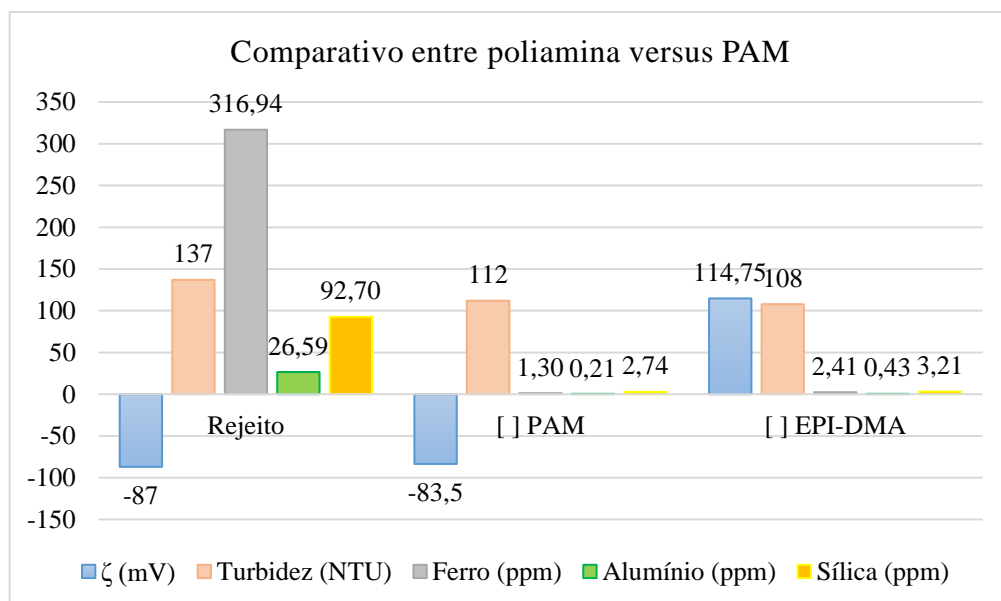
De acordo com as teorias apresentadas nesse estudo, relacionando-as com os resultados dos ensaios experimentais apresentados até então nesse capítulo de resultados, como o rejeito é rico em ferro e em sílica, significa que as partículas que interagem na dispersão são carregadas íons polivalentes catiônicos coexistindo com os coloides de potencial Zeta negativos, esses unidos pelas forças de van der Waals, e a fase dispersa em função do pH 8 mostrou através dos vários parâmetros assistidos por esse estudo, como a distribuição de tamanho e o potencial Zeta que o pH 8 e pH 10 poderiam ser os mais apropriados para

aplicação de desestabilizantes, propiciando maior energia de repulsão para a dupla camada elétrica destas partículas, no qual visualizamos pelo maior negativo potencial Zeta (ζ).

Com essas informações, para desestabilizar o sistema coloidal, um agente com grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, como o polímero de poliamina, tende a trazer melhor desempenho para a coagulação já que os grupos hidrofóbicos, formados por grupos metil, são atraídos para a superfície dos múltiplos sistemas coloidais dentro da suspensão, se aderindo na superfície, junto aos cátions, enquanto as amins quarternárias, que são hidrofílicas, se ligam ao meio dispersão comprimindo a dupla camada, diminuindo as cargas repulsivas das partículas, propiciando a formação de coágulos, em consequência diminuindo o potencial Zeta (ζ).

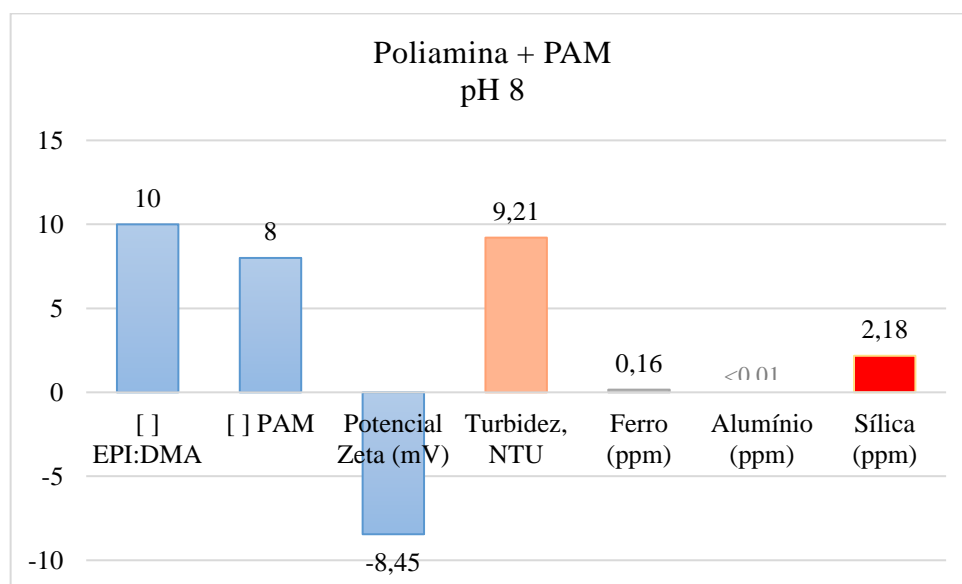
Então é apresentado na FIGURA 7-10, os primeiros efeitos das adições do polímero poliamina e também do polímero PAM de forma independente para verificação das ações exercidas na coagulação (para cada um deles).

FIGURA 7-10 - Comparativo do efeito individual de poliamina versus PAM



Com essas informações foi possível seguir com os experimentos aplicando ambos os polímeros para entregar efeitos diferentes. A FIGURA 7-11 apresenta os resultados da adição combinada dos polímeros e com isso foi observado máximo desempenho de coagulação, com turbidez residual de 10^1 .

FIGURA 7-11 - Avaliação do desempenho poliamina como coagulante adicionando PAM como floculante

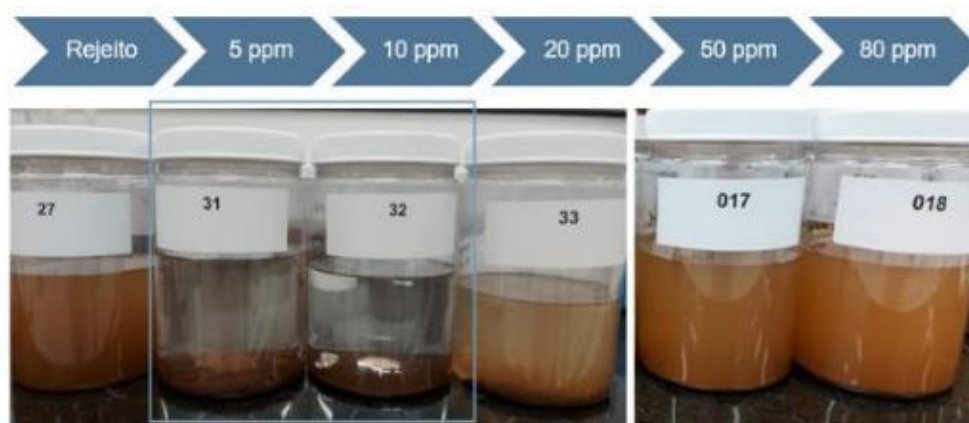


Os resultados dos efeitos apresentados na FIGURA 7-11 podem ser fundamentados interpretando as ações dos agentes, no qual observado que a EPI:DMA atuou como coagulante, alterando os potenciais das energias repulsivas e subsequentemente o polímero de PAM atuou como floculante, já que sua massa molar aniônica era grande, possibilitando a ocorrência de adsorção nos coágulos em vários pontos de fixação das cadeia poliméricas. Em outras palavras, as partículas desestabilizadas pela poliamina ficaram livres para entrar na rede polimérica, diminuindo as forças de repulsão impossibilitando-as de se manterem a dispersas, e essas, devido as cargas impostas pelos agentes se aglomeraram e foram enlaçadas pelas cadeia poliméricas, e esse fenômeno, denominado como adsorção e sensibilização a formação de pontes é o fenômeno mais ideal para promover ótimo desempenho coagulação/floculação.

Para se aprofundar aos efeitos que podem ocorrer na desestabilização, foi mantido a adição de floculante variando a concentração do polímero poliamina seguindo as concentrações 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm e 80 ppm. As FIGURA 7-12 e FIGURA 7-13 apresentam os resultados dos aspectos após as adições bem como os residuais resultantes.

Na FIGURA 7-12, observado ótima clarificação para as dosagens de 5 ppm e 10 ppm de EPI:DMA, e aspectos ruins e equivalentes ao rejeito em suspensão para as dosagens >20 ppm.

FIGURA 7-12 - Avaliação da aparência na variação da concentração poliamina

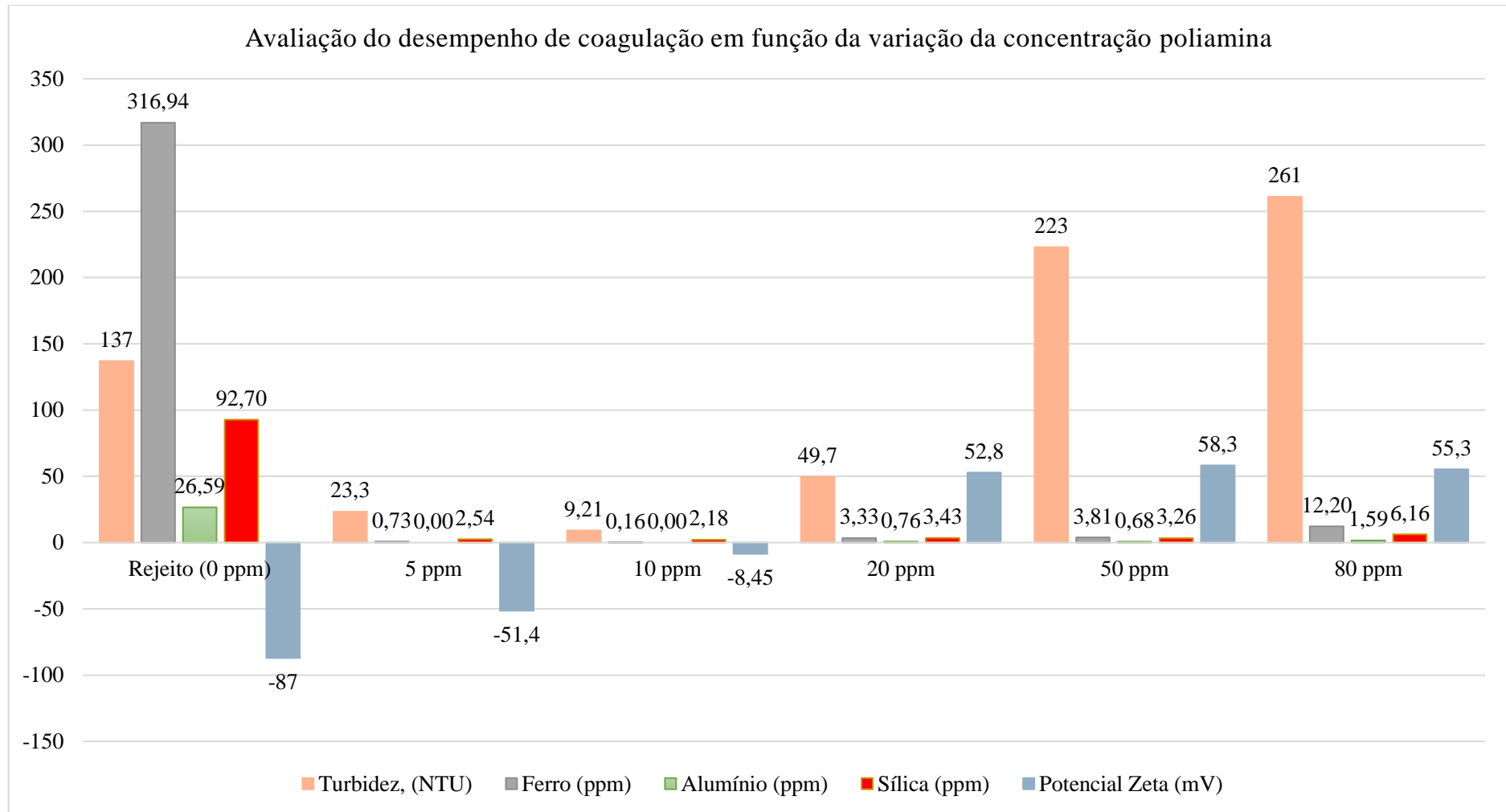


Para entender os efeitos nas dosagens >20 ppm, os resultados de potencial Zeta (ζ) deve ser interpretados bem como os residuais de turbidez e residuais de ferro, sílica e alumínio. Observa-se no gráfico da FIGURA 7-13, ocorreu inversão do potencial Zeta (ζ) mesmo com o uso de PAM aniônica, e com isso maiores residuais de turbidez e elementos. Altas concentrações de EPI:DMA podem ter ocasionado um impedimento estérico atuado pelo polímero, no qual a superfícies das partículas então carregadas positivamente, e com permitem as longas cadeias aniônicas a enveloparem as partículas, formando gerando uma camada protetora mais espessa em torno da partícula.

Através da curva de adição e seus efeitos, foi possível constatar que baixas dosagens de EPI:DMA de média massa molar, aplicadas em combinação a um polímero aniônico de alta massa molar, desempenharam excelentes

resultados de coagulação, onde foi observado residuais nulos mínimos para ferro total e alumínio total, sendo 10 ppm a dosagem ótima de EPI:DMA.

FIGURA 7-13 - Avaliação do desempenho de coagulação em função da variação da concentração poliamina



A TABELA 7-6 apresenta um comparativo final dos resultados gerais da suspensão de rejeitos de minério de ferro, aplicação de somente PAM (poliacrilamida aniônica) e aplicação de poliamina com PAM no qual é evidenciado neste presente estudo eficiência de remoção de 93,3 % de turbidez, 99,94 % de ferro total, 100 % de alumínio total, 97,64 % de sílica total e potencial Zeta perto da neutralidade no qual é possível verificar que a coagulação foi altamente eficaz.

TABELA 7-6 - Resultados da dosagem de melhor desempenho de polímero de poliamina comparados ao rejeito de minério e atual aplicação realizada em espessadores de rejeito.

	Suspensão de Rejeito	Aplicação [8 ppm] PAM (*)	Aplicação [10 ppm] poliamina + [8 ppm] PAM	<i>Eficiência de remoção no desaguamento (clarificação)</i>
Turbidez (NTU)	137	112	9,21	93,30 %
Ferro total (ppm)	316,94	1,30	0,16	99,94 %
Alumínio total (ppm)	26,59	0,21	0,00	100,00 %
Sílica total (ppm)	92,70	2,71	2,18	97,64 %
Potencial Zeta (mV)	-87	-84	-8,45	-

(*) atualmente utilizado em espessadores de lama de rejeitos

8 - Conclusão

Os ensaios concluem que a poliamina atua como excelente destabilizante para suspensões coloidais ricas em ferro e sílica (rejeitos de minério de ferro), atuando na melhoria da eficiência de programas já empregados pela indústria, problema esse enfrentado devido a diferença de potencial Zeta (ζ) do quartzo (sílica) comparado ao da hematita (ferro).

O uso do polímero de poliamina, através da ação de diminuição das forças eletrostáticas de repulsão devido a mudança de cargas superficiais na superfície dos coloides, possibilitou que estas se unissem aumentando as forças de interação (van der Waals), formando coágulos maiores e com isso apresentou desempenho na remoção de turbidez alcançando níveis de 10^1 NTU quando aplicado em pH 8, resultando em uma eficiência de 90 % na remoção durante o desaguamento (clarificação).

Ao considerarmos que o presente estudo identificou que os rejeitos de minério de ferro (lamas) podem ser considerados altamente complexos, por terem em sua composição ferro, sílica e alumínio misturados com argilominerais diversos, provenientes da própria mineralogia das rochas da região do itabirito, e que suas dispersões e suspensões em meio aquoso resultam em uma infinidade de misturas de precipitados e coloides, os mais variados possíveis, não limitados somente ao formato esférico, possuindo muitas dimensões (multidimensional), e que o sistema coloidal depende do comportamento iônico exercido pela alteração de pH, o que ocasiona comportamentos de solubilidade diferentes, o polímero de poliamina atual sendo menos seletivo que o atual polímero utilizado nesse tratamento.

O uso do potencial Zeta (ζ) foi primordial para grande parte dos entendimentos dos fenômenos envolvidos nesse estudo bem como o uso do

analisador de tamanho de partículas, verificado o pH ótimo de coagulação sendo o pH 8.

Mediante os resultados encontrados, é viabilizado o estudo dessa dissertação, sendo o desenvolvimento da poliamina relevante para essa área de negócios da Solenis.

9 - Referências bibliográficas

AMORIM, L. et al. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas. **Revista Matéria**, v. 11, p. 30-40, 2006.

APHA. 2130.Turbidity. In: _____ **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 23rd. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017. Cap. 2130, p. 1-4.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23rd. ed. Washington, DC: APHA, 2017.

BARBOSA, A. A. Determinação do Ângulo de Contato de Superfícies Minerais de Quartzo e Hematita. Niterói, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo - Universidade Federal Fluminense, 2018. Trabalho de conclusão de curso, p. 50.

BARRETO, M. L. Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil. Rio de Janeiro : CETEM/MCT, 2001. p. 215.

BIN OMAR, A. F.; BIN MATJAFRI, M. Z. "Turbidimeter Design and Analysis: A Review on Optical Fiber Sensors for the Measurement of Water Turbidity". **Sensors**, Penang, v. 9, 2009.

CAI, H.-W. et al. "Microwave enhanced alkaline digestion of silicate samples for determination of Fe₂O₃". **Talanta**, v. 77, n. 2, 2008.

CALLEGARO, R. Obtenção de Caracterização de Argila Organofílica a Partir da Bentonita Brasileira. Florianópolis, Programa de Pós Graduação em ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Santa Catarina, 2017. Dissertação (Mestrado), p.104.

CHEREMISINOFF, N. P. Polymer Characterization. New Jersey: Noyes Publications, 1996. p. 262.

CUNHA E SILVA, R. M. D. Utilização da Técnica de Fluorescência de Raios X com microsonda (u-XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológicos. Piracicaba, Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo, 2002. Tese (Doutorado), p.85.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. São Carlos: LDiBe, 2011. p. 453.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. Seleção de tecnologias de tratamento de água. São Carlos: LDiBe, v. I, 2008. p. 868.

ENGWAYU, J.; PAWLIK, M. "Adsorption of anionic polymers on hematite – a study of zeta potential distributions". **Minerals Engineering**, v. 148: 106225, 2020.

EPA. Determination of turbidity by nephelometric. In: O'DELL, J. W. **United Environmental Protection Agency, EPA**. 2. ed. Cincinnati: [s.n.], 1993. p. 180.1-1 - 10.

EPA. Method 3051A, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: _____ **United Environmental Protection Agency, EPA**. 2. ed. [S.l.]: [s.n.], 2007. p. 30.

EWING, G. W. Métodos Instrumentais de Análise Química. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, v. I, 1972. p. 296.

Ficha técnica Mütek SZP-10. Alemanha, p. 4. 2011.

FONSECA, D. C. A. Alternativas de Reuso de Água em indústrias de beneficiamento de minério. Belo Horizonte, Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. Tese (Especialização em Engenharia Sanitária e Tecnologia Ambiental), p.59.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. "A sílica e suas particularidades". **RVq - Revista Virtual de Química**, v. 10, 2018.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3rd. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. p. 650.

HOLOUBEK, J. "Some applications of light scattering in materials science". **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 106, 2007.

HOU, X. et al. "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry". **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, 2016.

KASAI, N.; SUZUKI, T.; FURUKAWA, Y. Chiral c3 epoxides and halohydrins: their preparation and synthetic application. In: _____ **Síntese e Caracterização de Poli (metil azoteto de glicidila) GAP**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2010. p. 117.

LACAZ, F. A. C.; PORTO, M. F. S.; PINHEIRO, T. M. M. "Tragédias brasileiras contemporâneas: o caso do rompimento da barragem de rejeitos de Fundão/Samarco". **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 42, 2016.

LI, H. et al. "Salt coagulation or flocculation? In situ zeta potential study on ion correlation and slime coating with the presence of clay: A case of coal slurry aggregation". **Environmental Research**, v. 189, 2020.

LIANG, L. L. et al. "Heterocoagulation of alumina and quartz studied by zeta potential distribution and particle size distribution measurements". **Powder Technology**, v. 309, 2017.

LIMA, R.; FERNANDES, M. "Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo". **Revista Escola de Minas**, Ouro preto, v. 56, 2003.

LOZANO, F. A. E. L. Seleção de Locais Para Barragens De Rejeitos Usando o Método De Análise Hierárquica. São Paulo, Departamento de Engenharia de Fundações - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006. Dissertação (Mestrado), p. 128.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Introdução ao tratamento de minérios. In: _____ **Tratamento de minérios**. 5a. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 1-18.

MAGALHÃES, L. F. D. Avaliação do Rejeito de Minério de Ferro Como Material Cimentício Suplementar. Belo Horizonte, 2018. Dissertação (Mestrado), p.87.

MEYERS, D. Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications. 2a. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. p. 493.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. I. Química orgânica. In: RIBEIRO, P. R. **Síntese e caracterização do poli (metil azoteto de glicidila) (GAP)**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2010. p. 117.

MUÑOZ, J. A. R. Estudio de la adsorción de dimetilamina utilizando composites a base de un armazón metal orgánico suportado en carbón activado funcionalizado. Lima, Ingeniería y Ciencia de los materiales - Pontificia Universidad Católica del Peru, 2016. Tesis (Mestrado), p. 113.

OLIVEIRA, W. P. Desenvolvimento de Turbidímetro e Nefelômetro de Baixo Custo. Curitiba, Departamento de Engenharia Elétrica - Universidade Federal do Paraná, 2015. Trabalho de conclusão de curso, 70 p.

PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação da água com cor ou turbidez elevada. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2001. Dissertação (Mestrado), p. 233.

PEAK, D. Fourier transform infrared spectroscopy. In: _____ **Encyclopedia of Soils in the Environment**. New York: Elsevier Ltd, 2005. p. 80-85.

RIBEIRO, S. P. Síntese e Caracterização de Poli (metil azoteto de glicidila) GAP. Rio de Janeiro, Instituto militar de Engenharia, p. Dissertação (Mestrado), p.117, 2010.

RUTLEDGE, K. M. M. Chapter 7 - Hydrogen in Polycrystalline CVD Diamond. In: _____ **Semiconductors and Semimetals**. [S.l.]: Elsevier, v. 61, 1999.

S.G, V. [S.l.]: [s.n.].

SHAW, D. J. Introdução à química dos coloides e de superfícies. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

SILVA, J. P. "Impactos ambientais causados por mineração". **Revista espaço da sofia**, v. 8, 2007.

SKOGG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis. 6a. ed. Canada: David Harris, 1998. p. 1039.

SOUSA, P. A. Espessamento de polpas. Belo Horizonte, Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais, 2012. Monografia, p. 59.

SOUZA, J. V. D.; RIBEIRO FILHO, E. "Geologia e gênese dos depósitos de manganês da província de Aracoiaba". **BoI. IG, Instituto de Geociências, USP**, v. 14, 1983.

STOPILHA, R. T. Obtenção e caracterização de complexos polieletrólítico de quitosana e poli(metacrilato de sódio). Natal, Programa de Pós-graduação em química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014. Dissertação (Mestrado), 62 p.

SUN, S. et al. "Coagulation performance and membrane fouling of polyferric chloride/epichlorohydrin–dimethylamine in coagulation/ultrafiltration combined process". **Desalination**, v. 357, 2015.

TAVARES, L. M. M. Apostila Processamento de Recursos Minerais I. [S.l.]: [s.n.], 2009.

VICK, S. G. Planning, Design, and Analysis of Tailings Dams. Vancouver: BiTech LTD, 1990. p. 369.

VOLD, R. D.; VOLD, M. J. Colloid and Interface Chemistry. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1983. p. 694.

WANG, Y. et al. "Flocculation performance of epichlorohydrin-dimethylamine polyamine intreating dyeing wastewater". **Journal of Environmental Management**, v. 91, 2009.

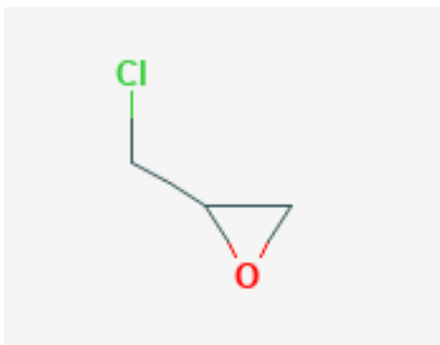
YUE, Q. Y. et al. "Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials**", Jinan, v. 152, 2008.

Apêndice A - Poliamina do tipo epíclorohidrina-dimetilamina

Poliaminas derivadas de epíclorohidrina-dimetilamina (EPI-DMA) são sintetizadas por policondensação a partir de epíclorohidrina com dimetilamina (WANG, GAO, *et al.*, 2009).

A epícloridrina é um éter cíclico clorado volátil produzida a partir do 2,3-dicloro-1-propanol (DCP) e 1,3-dicloro-2-propanol e por ser um éter cíclico é considerado um *epóxi*. É considerado um líquido sem coloração, inflamável, altamente tóxico e cancerígeno, odor irritante de clorofórmio, e os gases tóxicos de ácido clorídrico e outros compostos clorados são emitidos quando o líquido é aquecido até a decomposição. É utilizado na produção de resinas e borrachas epóxi, adesivos, tintas e como intermediário na síntese de remédios e agroquímicos “sendo o uso de extrema importância na síntese orgânica, por apresentar uma unidade quiral versátil” (KASAI, SUZUKI e FURUKAWA, 2010). O principal produtor é a Índia e produção mundial total em 1995 era superior a 743.000 toneladas (RIBEIRO, 2010).

FIGURA A-1 - Estrutura química da epícloridrina

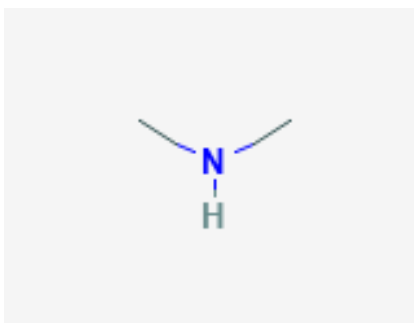


Fonte: PubChem, 2020

Dimetilamina é um composto orgânico derivado de uma amina secundária conforme FIGURA A-2 - Estrutura química da dimetilamina. Quando dissolvidas em água formam soluções alcalinas fortes. O seu gás é incolor com cheiro

de “peixe” em baixas concentrações e de amônia em altas concentrações e é comercializado na forma líquida sob sua pressão de vapor. O contato com o líquido não confinado pode causar congelamento por resfriamento evaporativo e queimaduras de tipo químico. O gás, que é corrosivo, dissolve-se rapidamente na água para formar soluções corrosivas inflamáveis. O gás é mais pesado que o ar e pode asfixiar pelo deslocamento do ar, e também, facilmente inflamado e produz óxidos tóxicos de nitrogênio quando queimado. A inalação de longo prazo de baixas concentrações tem efeitos adversos à saúde (MUÑOZ, 2016).

FIGURA A-2 - Estrutura química da dimetilamina



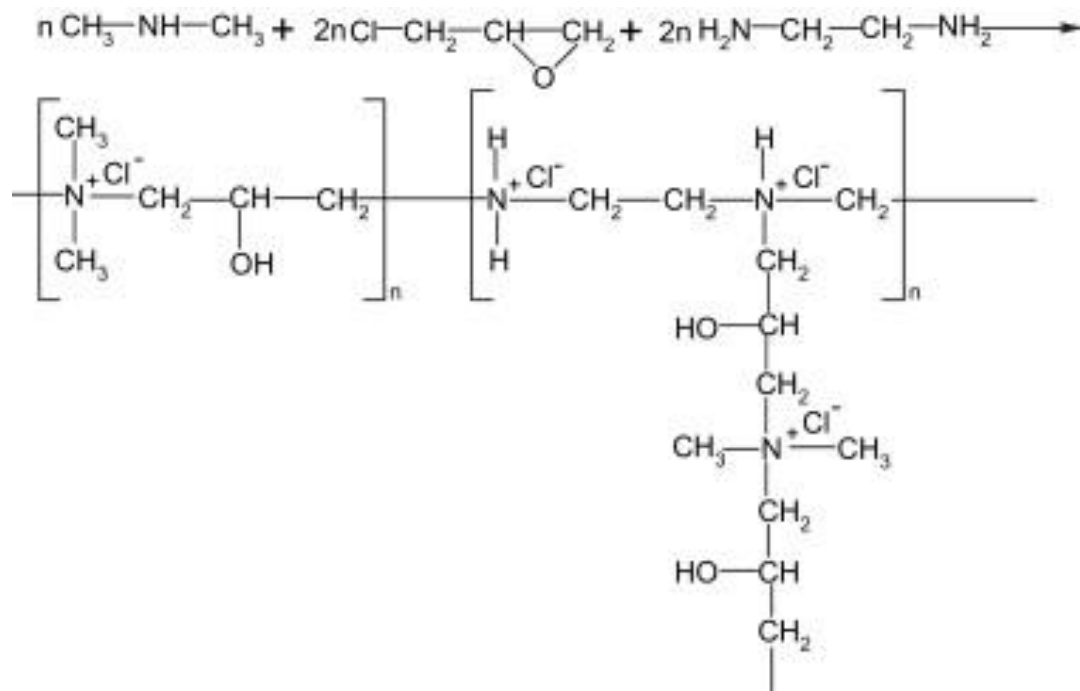
Fonte: PubChem, 2020

O polímero de poliamina EPI-DMA, pode ser sintetizado a partir da reação de epicloridrina com dimetilamina em solução aquosa a 33% massa/massa, sendo utilizado 1,2-diaminoetano como agente modificador ou reticulador, em inglês *cross-linker*. Por isso podemos definir que a poliamina é um copolímero. A razão molar de epicloridrina para dimetilamina é de 1,25:1, e o modificador pode ser de 1% - 3%. (WANG, GAO, *et al.*, 2009). De acordo com (SUN, YANG, *et al.*, 2015), etanodiamina pode ser utilizada como modificador. A FIGURA A-3 apresenta a síntese polimérica da poliamina derivada de EPI-DMA.

O método da síntese, inicialmente, é a reação de dimetilamina com epicloridrina, sendo a dimetilamina adicionada gota a gota através de um funil de gotejamento por 2 h dentro utilizando uma temperatura de 15°C e 25°C. Em seguida,

a reação é promovida por 3 h com aumento gradativo de temperatura até 65°C (WANG, GAO, *et al.*, 2009). Para SUN *et al* (2015), a reação pode ser realizada em um balão de reação de quatro bocas de volume de 250 mL, adicionados a esse um termômetro e um funil de transferência (SUN, YANG, *et al.*, 2015). Ao contrário de Wang, Gao, *et al.* (2009), Sun, Yang, *et al* (2015) relatam a necessidade de manter o balão com epicloridrina refrigerado, a uma temperatura de 10°C através de um banho termostaticado. Com a temperatura constante a 10°C pode-se iniciar a adição da dimetilamina, gota a gota usando o funil de gotejamento sob agitação simultânea. Após a reação adiciona o agente *cross link* também com agitação constante (SUN, YANG, *et al.*, 2015).

FIGURA A-3 – Reação química da síntese polimérica de EPI + DMA



Fonte: (WANG, GAO, *et al.*, 2009)

De acordo com *American Water Works Association* (ANSI/AWWA B452-98), polímeros de poliamina podem ser caracterizados de acordo com:

pH,

Verificação da concentração do potencial hidrogeniônico para medir a acidez, neutralidade ou basicidade do produto. O mesmo pode influenciar na aplicação do produto e diferenciais de pH podem sinalizar problemas de controle de reação bem como inadequada polimerização.

Para EPI:DMA deste presente estudo o pH é 5,4 (Autor, 2019).

Teor de sólidos, %

A análise de teor de sólidos é utilizada para descobrir qual foi o teor de ativos equivalente atingido pelo produto. A análise poderá ser analisada em uma balança de micro-ondas ou do tipo halogênio onde coloca-se uma massa do produto no equipamento e todo o solvente é evaporado até massa ser constante.

O Teor de Sólidos é expresso em termos de percentual da massa final seca em relação à inicial colocada na balança. Produtos com teor de sólidos muito baixos podem ter menor viscosidade e produtos com teor de sólidos altos podem ter maior viscosidade.

Para EPI:DMA deste presente estudo o teor de sólidos é 50,5% massa/massa (Autor, 2019).

Viscosidade, BROOKFIELD, c.p*s @25°C

Brookfield Synchro-Lectric LVT, ou viscosímetro eletrônico pode ser utilizado para a medição. As leituras são feitas com *spindle*, rotação apropriadas a temperatura constante. O número do *spindle* necessário depende do range de viscosidade. A viscosidade da poliamina aumenta com o aumento do teor de sólidos e subsequente massa molar, sendo essa então uma medida indireta da massa molar.

Para EPI:DMA deste presente estudo a viscosidade é 594,5 c.*s (Autor, 2019).

Espectro do infravermelho (IR)

A espectroscopia de absorção da região do infravermelho (IR) é apresentada na sessão 5.4.6 - Espectroscopia de absorção da região do infravermelho página 40 deste trabalho. Resumidamente a técnica se baseia no fato que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Com isso espera-se detectar grupos

químicos específicos de cada molécula, tais como os grupos hidroxilas, carbonilas, insaturações e outros.

Para EPI:DMA deste presente estudo, a interpretação do IR contém os estiramentos nas bandas dos grupos de nitrogênio, relacionados as bandas de vibração de ligações N-H. Então para essa poliamina detectou estiramento largo e predominante em 3223 cm^{-1} (Autor, 2019).

Cromatografia por exclusão de tamanho

Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) utiliza uma coluna empacotada com material poroso que separa moléculas de acordo com seu tamanho molecular efetivo em solução. Esse tamanho, ou seja, o volume hidrodinâmico que a molécula ocupa em solução é dependente das características moleculares do polímero e do solvente utilizado a uma determinada temperatura. A massa molar e sua distribuição são as características mais importantes de um polímero. A determinação da massa molar e de sua distribuição pode ser conseguida de forma bem rápida e fácil através de SEC.

Para EPI:DMA deste presente estudo os resultados foram:

TABELA A-1 - SEC análise poliamina derivada de EPI-DMA

	Mn	Mw	Mz	MP	Mn/Mn
	Daltons	Daltons	Daltons	Daltons	
EPI:DMA					
50%	2.267	184.494	1.199.701	5.870	65,52

Fonte: Autor, 2019