



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**A FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO COMO ALTERNATIVA AO TRATAMENTO
DE EFLUENTE MINERAL VISANDO AO REUSO DA ÁGUA E À MELHORIA DO
PROCESSO DE FLOTAÇÃO DE APATITA**

**Mariana Alves dos Santos
Uberlândia – MG
2014**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**A FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO COMO ALTERNATIVA AO TRATAMENTO
DE EFLUENTE MINERAL VISANDO AO REUSO DA ÁGUA E À MELHORIA DO
PROCESSO DE FLOTAÇÃO DE APATITA**

Mariana Alves dos Santos

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

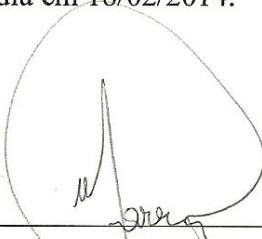
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

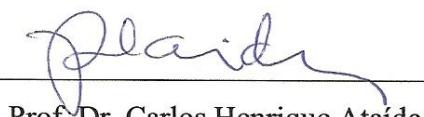
- S237f Santos, Mariana Alves dos, 1984-
2014 A flotação por ar dissolvido como alternativa ao tratamento de efluente mineral visando ao reuso da água e à melhoria do processo de flotação de apatita / Mariana Alves dos Santos. - 2014.
163 f. : il.
Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
- Inclui bibliografia.
1. Engenharia química - Teses. 2. Água - Reutilização - Teses. 3. Apatita - Teses. 4. Flotação - Teses. 5. Íons - Teses. I. Barrozo, Marcos Antônio de Souza. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

Banca examinadora da Tese de Doutorado de *Mariana Alves dos Santos* apresentada à Universidade Federal de Uberlândia em 18/02/2014.



Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
(Orientador – PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
(Coorientador – PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Ricardo Corrêa de Santana
(FEQ/UFU)



Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte
(PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Michelly dos Santos Oliveira
(CEFET/MG)



Prof. Dr. André Carlos Silva
(DEMIN/UFG)

À minha amada família,
Maria da Conceição (mãe), Maurício (pai),
Breno e Fernando (irmãos)

E ao meu amor e maior incentivador,
Fabiano Capponi

AGRADECIMENTOS

À Deus que, definitivamente, não me faltou nesta longa trajetória e me deu forças pra seguir adiante, permitindo que eu chegassem até aqui e, finalmente, escrevesse essas últimas linhas, vencendo mais essa caminhada.

Ao meu amor *Fabiano Capponi*, que sempre incentivou os meus estudos e com toda a sua paciência, amor, presença e apoio foram essenciais para o término deste trabalho. Meu amor e admiração por você são eternos!

À minha amada família: minha mãe, *Maria da Conceição* (Lili) pelo exemplo de sabedoria, generosidade, humildade e sempre pude contar com seu apoio em todas as decisões da minha vida; meu pai, *Maurício* pelo exemplo de trabalho, esforço e dedicação. E meus queridos irmãos, *Breno* e *Fernando*, que sempre torceram pelo meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof. *Marcos Antonio de Souza Barrozo* (Marquinho) agradeço pela orientação, dedicação, paciência e apoio técnico. Sou muito grata por ter tido a oportunidade de tê-lo como orientador por 6 anos, no mestrado e no doutorado, e acreditar na minha capacidade de desenvolver este trabalho.

Ao Prof. *Carlos Henrique Ataíde*, agradeço pela orientação e atenção dedicadas sempre que solicitadas.

Aos Prof. *Ricardo Corrêa de Santana*, *Cláudio Roberto Duarte* e *Michelly dos Santos Oliveira* agradeço pela contribuição na correção desta tese.

À valiosa colaboração dos alunos de iniciação científica: *Thiago, Tallita, Danillo, Marina e Angelica* (IC de luxo).

À todos os amigos que me apoiaram e me incentivaram pra continuar firme nessa caminhada: *Anna, Carina, Flaviane, Marcos Roberto* (IC de luxo step), *Michele, Nádia, Ricardinho, Stê, Vê, Vivi, Wal*. À todos aqueles amigos que foram surgindo durante todos esses 6 anos de LPD: *Bia, Carol, Danylo, Diogo, Dyrney, Fernanda, Isabele, Jânio, Kássia, Malagoni, Marina, Nathacha, Pires, Priscila, Renata*.

Ao Eng. Dr. *Jailton Joaquim da Rosa* (Aquaflot) pelo conhecimento repassado durante a execução deste trabalho.

À Vale Fertilizantes de Araxá/MG e Catalão/GO, sobretudo nas pessoas do Eng. *Leonardo Tavares, Reinaldo Gonçalves, Sebastião Hipólito* (Popó), Eng. *Rafael Mendes, Luciano Abreu*, agradeço por todo o suporte material e tecnológico. . Agradeço também ao Eng. Dr. *Elves Matiolo* e ao Eng. MSc. *Francisco Testa* no período em que permaneceram na Vale Araxá (MG) pelo auxílio prestado que foi, sem dúvida, imprescindível. Agradeço em especial o Eng. *Luciano Capponi* pelo apoio e atenção dedicada na etapa final deste estudo.

Aos funcionários da FEQUI/UFU *Cecília, Silvino, Cléo, Roberta, Tiaguinho, Ulisses, Humberto, Dona Ione, Cida* pelo apoio técnico prestado.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelos recursos oferecidos para realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro e viabilização deste trabalho.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para conclusão deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

| | |
|------------------------------|------|
| Listas de Figuras | i |
| Listas de Tabelas | v |
| Listas de Símbolos | vii |
| Listas de Abreviaturas | ix |
| Resumo | xi |
| Abstract | xiii |

| | |
|-------------------------------------|----------|
| CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO | 1 |
|-------------------------------------|----------|

| | |
|--|----------|
| CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 2.1. Recursos hídricos, tratamento de águas na indústria mineral e reuso da água | 7 |
| 2.2. Influência de espécies iônicas dissolvidas na água utilizada na flotação de apatita | 10 |
| 2.3. Importância e fundamentos do processo de agregação no tratamento de águas e efluentes | 20 |
| 2.3.1. Estabilidade e interações de partículas coloidais: teoria DLVO | 21 |
| 2.3.2. Mecanismo de agregação por coagulação | 27 |
| 2.3.3. Mecanismo de agregação por floculação | 32 |
| 2.4. Processos convencionais de separação sólido-líquido por sedimentação | 35 |
| 2.4.1. Sedimentadores de fluxo horizontal | 36 |
| 2.4.2. Sedimentadores de alta taxa | 36 |
| 2.5. Processos convencionais de separação sólido-líquido por flotação | 37 |
| 2.5.1. Eletroflotação | 37 |
| 2.5.2. Flotação por ar induzido (FAI) | 37 |
| 2.5.3. Flotação por ar dissolvido (FAD) | 38 |
| 2.6. Flotação de minérios | 47 |
| 2.6.1. Reagentes de flotação | 50 |
| 2.6.1.1. Coletores | 50 |
| 2.6.1.2. Espumantes | 52 |
| 2.6.1.3. Modificadores ou Reguladores | 52 |
| 2.6.2. Colunas de Flotação | 53 |

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS | 61 |
| 3.1. Etapas do trabalho..... | 61 |
| 3.2. Tratamento de efluente mineral: flotação por ar dissolvido | 61 |
| 3.2.1. Fluxograma do circuito das águas do Complexo Mineroquímico de Araxá (CMA) | 62 |
| 3.2.2. Descrição da unidade experimental de flotação por ar dissolvido | 63 |
| 3.2.3. Análise da eficiência da flotação por ar dissolvido..... | 64 |
| 3.2.4. Fluxograma do Estudo | 65 |
| 3.2.5. 1º Planejamento Experimental | 65 |
| 3.2.5.1. Testes preliminares: <i>Jar Test</i> | 65 |
| 3.2.5.1.1. Planejamento Fatorial 1 (PF1) | 68 |
| 3.2.5.1.2. Planejamento Fatorial 2 (PF2) | 68 |
| 3.2.5.2. Avaliação do efeito das variáveis na eficiência de remoção de íons por flotação por ar dissolvido | 69 |
| 3.2.5.2.1. Planejamento Composto Central 1 (PCC1) | 69 |
| 3.2.5.2.2. Planejamento Composto Central 2 (PCC2) | 70 |
| 3.2.5.2.3. Avaliação do efeito do pH na remoção de íons | 71 |
| 3.2.5.2.4. Avaliação do efeito de duas etapas de tratamento da água de processo | 71 |
| 3.2.6. 2º Planejamento experimental | 72 |
| 3.2.6.1. Avaliação do efeito dos coagulantes na eficiência de remoção de íons por flotação por ar dissolvido | 73 |
| 3.2.6.2. Avaliação do efeito do pH na eficiência de remoção dos íons por flotação por ar dissolvido..... | 74 |
| 3.3. Tratamento de minério: flotação por ar disperso (flotação de apatita) | 74 |
| 3.3.1. Fluxograma da usina de concentração: pontos de coleta dos minérios..... | 75 |
| 3.3.2. Caracterização das Amostras de Alimentação dos minérios utilizados | 75 |
| 3.3.2.1. Caracterização química: fluorescência de raios X..... | 75 |
| 3.3.2.2. Caracterização granulométrica | 77 |
| 3.3.3. Reagentes utilizados no condicionamento do minério..... | 81 |
| 3.3.4. Procedimentos para o condicionamento do minério | 81 |
| 3.3.5. Descrição da unidade experimental de flotação em coluna | 82 |
| 3.3.6. Procedimentos preliminares de operação da unidade de flotação em coluna | 84 |
| 3.3.7. Caracterização química dos produtos de flotação | 85 |
| 3.3.8. Planejamento experimental: flotação por ar disperso | 85 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.8.1. Testes preliminares com o minério de granulometria grossa | 85 |
| 3.3.8.2. Testes preliminares com o minério de granulometria fina (finos gerados) | 86 |
| 3.3.9. Rendimento da flotação..... | 87 |
| 3.4. Avaliação da relação entre o desempenho da flotação de apatita e o tipo de água utilizada no processo..... | 88 |
| 3.4.1. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 1º Planejamento Experimental – Minério de granulometria grossa | 89 |
| 3.4.2. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 1º Planejamento Experimental – Minério de granulometria fina | 90 |
| 3.4.3. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 2º Planejamento Experimental – Minério de granulometria grossa | 90 |
| 3.4.4. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 2º Planejamento Experimental – Minério de granulometria fina | 91 |
| CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 93 |
| 4.1. Resultados do 1º Planejamento Experimental | 93 |
| 4.1.1. Planejamento do tipo Fatorial 1 (PF1) | 93 |
| 4.1.2. Planejamento do tipo Fatorial 2 (PF2) | 95 |
| 4.1.3. Planejamento Composto Central 1 (PCC1)..... | 96 |
| 4.1.4. Planejamento Composto Central 2 (PCC2)..... | 100 |
| 4.1.5. Efeito do pH na eficiência de remoção dos íons | 104 |
| 4.1.6. Avaliação do efeito de duas etapas de tratamento da água de processo | 109 |
| 4.2. Resultados do 2º Planejamento Experimental | 112 |
| 4.2.1. Avaliação do tipo de coagulante utilizado na eficiência de remoção dos íons | 113 |
| 4.2.2. Avaliação do efeito do pH na eficiência de remoção dos íons..... | 122 |
| 4.3. Resultados do planejamento experimental da flotação por ar disperso (flotação de apatita) | 129 |
| 4.3.1. Testes preliminares com o minério de granulometria grossa | 129 |
| 4.3.2. Testes preliminares com o minério de granulometria fina (finos gerados)..... | 130 |
| 4.4. Resultados Finais: avaliação da relação entre o tipo de água utilizada e o desempenho da flotação de apatita | 132 |
| 4.4.1. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 1º Planejamento Experimental – Minério de granulometria grossa | 132 |

| | |
|---|------------|
| 4.4.2. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 1º Planejamento Experimental – Minério de granulometria fina | 135 |
| 4.4.3. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 2º Planejamento Experimental – Minério de granulometria grossa | 138 |
| 4.4.4. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 2º Planejamento Experimental – Minério de granulometria fina | 141 |
| CAPÍTULO V: CONCLUSÕES | 145 |
| 5.1. Principais Conclusões | 145 |
| 5.2. Sugestões para trabalhos futuros..... | 149 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 151 |
| APÊNDICE I..... | 160 |
| Procedimentos para a preparação dos reagentes | 160 |
| AP1.2 – Procedimento de Gelatinização do Fubá de Milho..... | 162 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Distribuição de água no mundo (Fonte: FERREIRA et al., 2008)..... | 8 |
| Figura 2.2 – Diagramas de concentração logarítmica: (a) para 1×10^{-3} mol/L de cálcio; (b) para 1×10^{-4} mol/L de magnésio; (c) para 1×10^{-4} mol/L de fluoreto e (d) diagrama de distribuição de espécie para 1×10^{-3} mol/L de fosfato..... | 11 |
| Figura 2.3 – Influência dos íons na recuperação da apatita (Fonte: Adaptado de GUIMARÃES e PERES, 1999)..... | 14 |
| Figura 2.4 – Flotabilidade da apatita, calcita e dolomita, em pH 8, para: (a) minério flogopítico na presença de íons cálcio e magnésio na proporção de 1:1 para uma concentração de oleato de potássio fixa em 13,34 mg/L e (b) minério foscorítico na presença de íons cálcio e magnésio na proporção de 2:1 para uma concentração de oleato de postássio fixa em 10,67 mg/L (Fonte: Adaptado de PAIVA et al., 2007)..... | 15 |
| Figura 2.5 – Flotabilidade da apatita, calcita e dolomita do minério flogopítico, em pH 8, para uma concentração fixa de oleato de potássio (13,34 mg/L) e íons cálcio e magnésio (30 mg/L) para (a) Renex e (b) Tergitol (Fonte: Adaptado de PAIVA et al., 2007)..... | 15 |
| Figura 2.6 – Influência dos íons na recuperação da apatita (Fonte: SANTOS, 2010).... | 17 |
| Figura 2.7 – Influência dos íons no teor de P ₂ O ₅ (Fonte: SANTOS, 2010)..... | 19 |
| Figura 2.8 – Influência dos íons no consumo de NaOH durante o condicionamento da polpa (Fonte: SANTOS, 2010)..... | 20 |
| Figura 2.9 – Interações consideradas na teoria DLVO em função da distância (Fonte: Adaptado de ISRAELACHVILI, 1992 apud LIMA, 2008)..... | 23 |
| Figura 2.10 – Modelo de Stern da dupla camada elétrica e distribuição do potencial eletrostático (Fonte: Adaptado de PERES e ARAUJO, 2006)..... | 25 |
| Figura 2.11 – Mecanismos de agregação por adição de tensoativos (Fonte: Adaptado de OLIVEIRA e RUBIO, 2011)..... | 26 |
| Figura 2.12 – Mecanismo de agregação por aglomeração oleosa (Fonte: Adaptado de CAPPONI, 2005)..... | 27 |
| Figura 2.13 – Mecanismos de agregação por adição de eletrólitos inorgânicos (homocoagulação) (Fonte: Adaptado de OLIVEIRA e RUBIO, 2011)..... | 27 |
| Figura 2.14 – Alterações no potencial zeta em função do tipo de eletrólito utilizado (Fonte: HUGHES, 2000)..... | 29 |
| Figura 2.15 – Efeito do pH e da concentração total de alumínio na formação de espécies hidrolisadas: (a) Al _T = $1 \cdot 10^{-6}$ M e (b) Al _T = $3 \cdot 10^{-4}$ M..... | 30 |
| Figura 2.16 – Modelo de adsorção da cadeia polimérica (Fonte: BOLTO e GREGORY, 2007)..... | 33 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.17 – Etapas envolvidas na floculação pelo mecanismo de pontes poliméricas: (a) difusão das moléculas de polímero; (b) conformação das cadeias poliméricas; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos (Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2010)..... | 35 |
| Figura 2.18 – Sedimentador de alta taxa (Fonte: CARISSIMI, 2007)..... | 36 |
| Figura 2.19 – Célula de flotação por ar induzido (FAI) (Fonte: CARISSIMI, 2007)..... | 38 |
| Figura 2.20 – microbolhas geradas por flotação por ar dissolvido (Fonte: OLIVEIRA et al. 2010)..... | 39 |
| Figura 2.21 – Geração de microbolhas em meio aquoso e imagem digital para medida das microbolhas (Fonte: Rodrigues e Rubio, 2007)..... | 39 |
| Figura 2.22 – Sistema de flotação por ar dissolvido (Fonte: ROSA, 2002)..... | 40 |
| Figura 2.23 – Formação das microbolhas através do processo de cavitação (Fonte: ERIEZ, 2013)..... | 42 |
| Figura 2.24 – gerada por ar dissolvido: (a) 294 kPa, (b) 392 kPa, (c) 490 kPa e (d) 588 kPa (Fonte: RODRIGUES, 2004)..... | 43 |
| Figura 2.25 – Fenômenos de colisão, adesão, nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas de ar na flotação por ar dissolvido (Fonte: CARRISIMI, 2007)..... | 45 |
| Figura 2.26 – Nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo (a) e bolhas aprisionadas (<i>entrapment</i>) dentro de um flocos de hidróxido de ferro (b) (Fonte: RODRIGUES E RUBIO, 2007).... | 46 |
| Figura 2.27 – Mecanismos de recuperação (Fonte: CAPPONI, 2009)..... | 49 |
| Figura 2.28 – Flotação ilustrada como um sistema interativo de três vértices (Fonte: Adaptado de MAO, 1998 apud SANTANA, 2011)..... | 49 |
| Figura 2.29 – Atuação do coletor na etapa de colisão-adesão bolha-partícula (Fonte: CAPPONI, 2009)..... | 51 |
| Figura 2.30 – Esquema básico de uma coluna de flotação (Fonte: AQUINO et al., 2002)..... | 55 |
| Figura 3.1 – Fluxograma do circuito das águas da Vale Fertilizantes (Araxá-MG) com destaque para a origem da água utilizada neste trabalho (Fonte: RODRIGUES (2013)) | 62 |
| Figura 3.2 – Unidade experimental de flotação por ar dissolvido (escala de bancada).... | 63 |
| Figura 3.3 – Fluxograma das etapas do estudo experimental..... | 66 |
| Figura 3.4 – Testes preliminares no <i>jar test</i> | 67 |
| Figura 3.5 – Fluxograma simplificado da Usina de Concentração da Vale Fertilizantes (Araxá-MG) com as posições de coleta das amostras utilizadas neste trabalho..... | 76 |
| Figura 3.6 – Distribuição de frequência e cumulativa do minério grosso (não-peneirado)..... | 78 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.7 – Distribuição de frequência e cumulativa do minério grosso peneirado (fração -150 µm)..... | 78 |
| Figura 3.8 – Distribuição de frequência e cumulativa do minério fino gerado..... | 79 |
| Figura 3.9 – Distribuição granulométrica fornecida pelo modelo RRB..... | 80 |
| Figura 3.10 – Unidade Experimental..... | 83 |
| Figura 3.11 – Representação esquemática da unidade experimental..... | 83 |
| Figura 4.1 – Superfície de resposta para a eficiência de remoção de turbidez em função da concentração de floculante e da concentração de coagulante..... | 94 |
| Figura 4.2 – Superfície de resposta para o cálcio residual em função da concentração de coagulante e do pH..... | 99 |
| Figura 4.3 – Superfície de resposta para o fosfato (P) residual em função da concentração de coagulante e do pH..... | 100 |
| Figura 4.4 – Superfície de resposta para a eficiência de remoção de turbidez em função da concentração de coletor e do pH..... | 102 |
| Figura 4.5 – Superfície de resposta para: (a) cálcio residual em função da concentração do coletor e do pH; (b) fosfato (P) residual em função da concentração do coletor e do pH..... | 103 |
| Figura 4.6 – Efeito do pH na remoção de fluoreto..... | 106 |
| Figura 4.7 – Efeito do pH na remoção de fosfato (P)..... | 107 |
| Figura 4.8 – Efeito do pH na remoção de cálcio..... | 108 |
| Figura 4.9 – Efeito do pH na remoção de magnésio..... | 108 |
| Figura 4.10 – Efeito do pH na eficiência de remoção de turbidez..... | 109 |
| Figura 4.11 – Efeito de 2 etapas de FAD na eficiência de remoção de turbidez..... | 110 |
| Figura 4.12 – Efeito de 2 etapas de FAD na eficiência de remoção dos ânions fluoreto e fosfato..... | 111 |
| Figura 4.13 – Efeito de 2 etapas de FAD na eficiência de remoção dos cátions cálcio e magnésio..... | 112 |
| Figura 4.14 – Eficiência de remoção de fluoreto (2º lote água B5)..... | 115 |
| Figura 4.15 – Eficiência de remoção de fosfato(P) (2º lote água B5)..... | 116 |
| Figura 4.16 – Eficiência de remoção de cálcio (2º lote água B5)..... | 118 |
| Figura 4.17 – Eficiência de remoção de magnésio (2º lote água B5)..... | 119 |
| Figura 4.18 – Fotos dos testes de FAD com cloreto férrico: influência da concentração na formação do agregado..... | 120 |
| Figura 4.19 – Eficiência de remoção de turbidez (2º lote água B5)..... | 121 |
| Figura 4.20 – Formação dos flocos em função do valor do pH (sem PAC)..... | 123 |
| Figura 4.21 – Formação dos flocos em função do valor do pH (com PAC)..... | 123 |
| Figura 4.22 – Eficiência de remoção de fluoreto em função do pH (2º lote água B5)..... | 124 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.23 – Eficiência de remoção de fosfato/fósforo em função do pH (2º lote água B5)..... | 125 |
| Figura 4.24 – Eficiência de remoção de cálcio em função do pH (2º lote água B5)..... | 126 |
| Figura 4.25 – Eficiência de remoção de magnésio em função do pH (2º lote água B5)..... | 127 |
| Figura 4.26 – Eficiência de remoção da turbidez em função do pH (2º lote água B5)..... | 127 |
| Figura 4.27 – Ensaio de flotação por ar dissolvido..... | 128 |
| Figura 4.28 – Influência da água na recuperação de apatita e teor de P ₂ O ₅ (valores médios) - minério grosso (1º lote de água da barragem B5)..... | 133 |
| Figura 4.29 – Eficiência de remoção de turbidez nos efluentes tratados por FAD (1º lote de água da barragem B5)..... | 135 |
| Figura 4.30 – Influência da água na recuperação de apatita e teor de P ₂ O ₅ (valores médios) - minério fino (1º lote de água da barragem B5)..... | 137 |
| Figura 4.31 – Influência dos íons contaminantes na recuperação de apatita - alimentação de finos naturais (Fonte: SANTOS, 2010)..... | 137 |
| Figura 4.32 – Influência da água na recuperação de apatita e teor de P ₂ O ₅ (valores médios) - minério grosso (2º lote de água da barragem B5)..... | 139 |
| Figura 4.33 – Eficiência de remoção de turbidez nos efluentes tratados por FAD (2º lote de água da barragem B5)..... | 141 |
| Figura 4.34 – Influência da água na recuperação de apatita e teor de P ₂ O ₅ (valores médios) - minério fino (2º lote de água da barragem B5)..... | 143 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 2.1 – Resultados da regressão para os íons fluoreto, cálcio, magnésio e fósforo e as possíveis interações (Fonte: RODRIGUES (2013)..... | 18 |
| Tabela 2.2 – Classificação dos polímeros floculantes..... | 32 |
| Tabela 3.1 – Planejamento fatorial preliminar PF1..... | 68 |
| Tabela 3.2 – Planejamento fatorial preliminar PF2..... | 69 |
| Tabela 3.3 – Planejamento Composto Central 1 (PCC1)..... | 70 |
| Tabela 3.4 – Condições experimentais fixas no PCC2..... | 71 |
| Tabela 3.5 – Planejamento Composto Central 2 (PCC2)..... | 71 |
| Tabela 3.6 – Testes exploratórios – efeito do pH..... | 71 |
| Tabela 3.7 – Testes FAD realizados em 2 etapas..... | 72 |
| Tabela 3.8 – Efeito dos coagulantes na eficiência do processo coagulação/flocação/FAD..... | 73 |
| Tabela 3.9 – Avaliação do efeito do pH: com e sem o uso do PAC..... | 74 |
| Tabela 3.10 – Composição química das amostras de alimentação..... | 77 |
| Tabela 3.11 – Resultados da regressão para o modelo RRB..... | 80 |
| Tabela 3.12 – Condições operacionais fixas na flotação de apatita grossa..... | 86 |
| Tabela 3.13 – Planejamento fatorial 2^4 para o minério grosso..... | 86 |
| Tabela 3.14 – Condições operacionais fixas na flotação de apatita fina..... | 87 |
| Tabela 3.15 – Planejamento fatorial 2^4 para o minério fino..... | 87 |
| Tabela 3.16 – Condições experimentais das águas utilizadas durante a flotação de apatita grossa..... | 89 |
| Tabela 3.17 – Condições experimentais das águas utilizadas durante a flotação de apatita fina..... | 90 |
| Tabela 3.18 – Condições experimentais das águas utilizadas durante a flotação de apatita grossa..... | 91 |
| Tabela 3.19 – Condições experimentais das águas utilizadas durante a flotação de apatita fina..... | 91 |
| Tabela 4.1 – Resultados do planejamento fatorial preliminar PF1..... | 93 |
| Tabela 4.2 – Variáveis significativas no planejamento fatorial preliminar PF1..... | 94 |
| Tabela 4.3 – Resultados do planejamento fatorial preliminar PF2..... | 95 |
| Tabela 4.4 – Resultados do Planejamento Composto Central 1 (PCC1)..... | 96 |
| Tabela 4.5 – Variáveis significativas no Planejamento Composto Central 1 (PCC1)... | 98 |
| Tabela 4.6 – Resultados do Planejamento Composto Central 2 (PCC2)..... | 101 |
| Tabela 4.7 – Variáveis significativas no Planejamento Composto Central 2 (PCC2)... | 102 |
| Tabela 4.8 – Resultados do efeito do pH na remoção dos íons e da turbidez..... | 105 |
| Tabela 4.9 – Resultados dos testes FAD realizados em 2 etapas..... | 110 |
| Tabela 4.10 – Resultados do efeito dos coagulantes na eficiência do processo coagulação/flocação/FAD..... | 114 |
| Tabela 4.11 – Resultados da avaliação do efeito do pH: com e sem o uso do PAC..... | 123 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.12 – Resultados dos testes preliminares para o minério grosso..... | 129 |
| Tabela 4.13 – Resultados dos testes preliminares para o minério fino..... | 131 |
| Tabela 4.14 – Resultados do desempenho da flotação de apatita (grossos) com água tratada do 1º Planejamento Experimental (1º lote de água da barragem B5)..... | 132 |
| Tabela 4.15 – Resultados do desempenho da flotação de apatita (finos gerados) com água tratada do 1º Planejamento Experimental (1º lote de água da barragem B5)..... | 136 |
| Tabela 4.16 – Resultados do desempenho da flotação de apatita (grossos) com água tratada do 2º Planejamento Experimental (2º lote de água da barragem B5)..... | 138 |
| Tabela 4.17 – Resultados do desempenho da flotação de apatita (finos gerados) com água tratada do 2º Planejamento Experimental (2º lote de água da barragem B5)..... | 142 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------|--|
| D' | parâmetro estimado do modelo RRB |
| d_b | diâmetro da bolha de ar |
| d_{CB} | diâmetro crítico de bolha |
| d_p | diâmetro da partícula |
| d_{50} | diâmetro da partícula no qual 50 % das partículas alimentadas são separadas no underflow |
| K | constante de Henry |
| M_A | massa do minério na alimentação |
| M_F | massa flotada |
| N | parâmetro estimado do modelo RRB |
| p_{sat} | pressão de saturação |
| P_f | probabilidade de flotação |
| P_a | probabilidade de adesão bolha-partícula |
| P_{arr} | probabilidade de flotação por arraste |
| P_c | probabilidade de colisão bolha-partícula |
| P_o | probabilidade de flotação por oclusão em agregados (<i>entrapment</i>) |
| P_p | probabilidade de permanência do agregado bolha-partícula (resistência) |
| P_n | probabilidade de nucleação ou geração de bolhas |
| P_r | probabilidade de remoção ou coleta do produto flotado |
| R_R | Razão de reciclo |
| r_c | raio crítico |
| T | Turbidez final do efluente |
| T_i | Turbidez inicial do efluente |
| V_a | volume teórico de ar disponível para a flotação por litro de água saturada |
| V | Volume final de efluente |
| V_0 | Volume inicial de efluente |
| X | fração acumulativa |
| x_A | teor de CaO na alimentação |
| x_C | teor de CaO na massa flotada |

| | |
|---------------|--|
| ΔP | queda de pressão |
| σ | tensão superficial da água |
| σ_d | carga superficial da fase dispersa |
| σ_0 | carga superficial |
| η_T | Eficiência de remoção da turbidez |
| ψ_0 | potencial eletrostático da superfície |
| ψ_d | potencial eletrostático da camada difusa |
| ψ_δ | potencial eletrostático da camada de Stern |
| ψ_ξ | potencial zeta |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------------------|--|
| DLVO | Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek |
| X-DLVO | DLVO estendida |
| V _S | Forças estruturais |
| V _W | Forças de Van der Waals |
| V _E | Forças elétricas de repulsão |
| V _{ASS} | Forças de associação hidrofóbica das cadeias orgânicas dos coletores adsorvidos nas partículas |
| V _M | Forças magnéticas |
| V _{ES} | Efeito estérico de repulsão |
| E _R | Energia de repulsão |
| E _A | Energia de atração |
| PCC | Planejamento Composto Central |
| IDP | Íons Determinantes do Potencial |
| PIH | Plano Interno de Helmholtz |
| PEH | Plano Externo de Helmholtz |
| DCE | Dupla Camada Elétrica |
| PCZ | Ponto de Carga Zero |
| PIE | Ponto Isoelétrico |
| OV | Overflow |
| UD | Underflow |
| OCS | Overflow da Classificação |
| CFN | Concentrado de Finos Naturais |
| RFN | Rejeito de Finos Naturais |
| CFG | Concentrado de Finos Gerados |
| RFG | Rejeito de Finos Gerados |
| CAG | Concentrado Apatítico Grosso |
| RAG | Rejeito Apatítico Grosso |
| RR | Rejeito da Flotação Cleaner do Remoído |
| CA | Concentrado Apatítico |
| GCA | Grosso Concentrado Apatítico |
| FCA | Fino Concentrado Apatítico |
| RRB | Rosin-Rammler-Bennett |

RESUMO

As restrições cada vez mais rigorosas quanto ao passivo ambiental gerado pelo descarte de efluentes aliadas à escassez e ao alto custo da água exigem medidas para melhorar seu reuso. O reuso da água nas indústrias passou a ser urgente e hoje a água é reconhecida como um recurso estratégico para indústria mineral, devido a questões econômicas e restrições ambientais. Entretanto, apesar deste cenário, faltam investimentos e pesquisas para otimizar seu reuso. As indústrias do setor mineral enfrentam atualmente uma grande dificuldade relacionada à obtenção de índices de rendimento economicamente viáveis, já que utilizam cada vez mais fontes de águas primárias com altos níveis de salinidade ou, então, altas proporções de água reciclada proveniente de bacias de rejeitos. Esta, por sua vez, pode conter quantidades consideráveis de espécies dissolvidas, reagentes residuais como coletores, depressores, ativadores, flokulantes, material particulado, etc., o que pode afetar significativamente os custos e a eficiência do processo de flotação. Particularmente, a flotação de apatita é fortemente afetada pela presença de alguns contaminantes na água, tais como cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato, influenciando diretamente na recuperação e no teor de P_2O_5 obtidos. A remoção destes íons da água antes de retorná-la ao processo é necessária a fim de garantir a qualidade e rendimento do concentrado apatítico. A flotação por ar dissolvido (FAD) tem se mostrado uma técnica eficiente no tratamento de água. Contudo, na aplicação da FAD é importante realizar etapas de coagulação e flocação, visando a uma remoção satisfatória da carga iônica. Isto posto, este trabalho teve como objetivo principal obter uma água de reuso de melhor qualidade através do tratamento físico-químico via flotação por ar dissolvido (FAD), visando à melhoria do processo subsequente de flotação de apatita. Para tanto, foram coletados 2 lotes de água de processo proveniente da barragem B5 da Vale Fertilizantes (Araxá – MG) onde foram testados coagulantes como sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio (PAC). Como floculante foi utilizado uma poliacrilamida aniónica. A água tratada por FAD procedente do 1º lote de água da barragem resultou numa boa redução da turbidez e da carga iônica, principalmente dos íons fluoreto e magnésio, fixando as variáveis em 500 mg/L de sulfato de alumínio, 2 mg/L de floculante e 20% de razão de reciclo. Entretanto, enquanto a remoção de cálcio só era favorecida para um pH de 6, uma remoção eficiente de fosfato (P) só ocorria para pH de 11. Os testes de flotação de apatita quando realizados com água da barragem (1º lote) resultaram numa queda da recuperação de apatita de aproximadamente 38% e de 7% no teor de P_2O_5 , deixando claro o dano na produtividade e na qualidade do processo de concentração de apatita com o reuso da água sem tratamento. Já os testes de flotação da apatita realizados com a água tratada por FAD mostraram-se bastante satisfatórios, visto que foram restabelecidos os valores de recuperação de apatita, com valores médios acima de 60%. Vale lembrar que teste com água nova forneceu um valor médio de 63,6% de recuperação de apatita. No 2º lote de água da barragem foi feito, pela empresa, um tratamento prévio, com adição de ácido sulfúrico. O tratamento com este 2º lote forneceu resultados bastante favoráveis de remoção da carga iônica, inclusive de cálcio e fosfato (P), íons que mais afetam o processo de flotação de apatita. Com exceção do fluoreto, que só obteve boas remoções com PAC, bons resultados de remoção de cálcio, magnésio e fosfato (P) foram alcançados com sulfato de alumínio (50 mg/L de Al^{3+}), cloreto férrico (5 mg/L de Fe^{3+}) e PAC (50 mg/L de Al^{3+}) para um pH de 11 e 12. Foi possível obter 90,3% de remoção de cálcio e 95,4% de fosfato (P), em determinado teste. Os testes de flotação de apatita com o 2º lote de água da barragem (sem tratamento) resultaram em valores médios de recuperação de apenas 36,4%, representando uma queda de 54% na produtividade da flotação. Essa queda drástica está fortemente relacionado à carga iônica presente na água da barragem que era o dobro do observado no 1º lote. Mais uma vez,

os testes de flotação realizados com a água tratada produziram valores médios de recuperação de apatita que podem ser considerados estatisticamente iguais àquele realizado com água nova (79,1%). O sistema de coagulação/flocação/FAD mostrou-se uma alternativa promissora para melhorar a qualidade da água, seja para descarte nos corpos hídricos ou para reaproveitamento na etapa de concentração do minério fosfático de Araxá (MG). Desta forma, os resultados apresentados realçam a importância de um tratamento adequado da água reciclada nas usinas de processamento mineral.

Palavras-chave: reuso da água; FAD; influência de íons; rendimento; flotação; apatita.

ABSTRACT

Increasingly stringent restrictions on the disposal of effluent associated to the scarcity and high cost of water require actions to improve its reuse. The water reuse in the industries became urgent and nowadays the water is recognized as a strategic resource for the mining industry due to economic issues and environmental restrictions. However, despite this scenario, investments and research are incipient to optimize its reuse. The mineral sector industries face a major difficulty related to obtaining yield indices economically viable since they are increasingly using primary sources of water with high levels of salinity or high proportions of recycled water from tailing ponds. The latter, in turn, may contain considerable amounts of dissolved species, residual reagents as collectors, depressants, activators, flocculants, particulate matter, etc., which can significantly affect the cost and efficiency of the flotation process. Particularly, the apatite flotation is strongly affected by the presence of certain contaminants in the water such as calcium, magnesium, phosphate and fluoride, directly influencing recovery and P_2O_5 content obtained. The removal of these ions from the water before returning it to the process is needed in order to ensure the quality and yield of the apatitic concentrate. The dissolved air flotation (DAF) has been shown to be an efficient technique in the water treatment. Nevertheless, in the DAF application it is important to perform steps of coagulation and flocculation aiming a satisfactory removal of ionic charge. This main goal of this work was to obtain a better quality reuse of water through physical-chemical treatment by dissolved air flotation (DAF) aimed at improving the subsequent apatite flotation process. It was collected 2 batch of process water from the tailings dam of Vale Fertilizantes (Araxá-MG) named B5. It was tested coagulants such as alum (aluminum sulphate), ferric chloride and polyaluminum chloride (PAC). An anionic polyacrylamide was used as flocculant. The treated water by DAF from the 1st batch of water dam resulted in a good reduction in turbidity and ionic charge mainly of fluoride and magnesium ions by setting the variables in 500 mg/L of alum, 2 mg/L of flocculant and 20% recycle rate. However, while the removal of calcium was favored only at a pH value of 6, an efficient removal of phosphate (P) only occurred at pH value of 11. Apatite flotation tests when carried out with water from the dam (1st batch) resulted in a decreased in the apatite recovery of approximately 38% and 7% in the P_2O_5 content. These results make clear the worsening in the productivity and the quality in the concentration of apatite process with the water reuse without treatment. The apatite flotation tests performed with treated water by DAF showed to be quite satisfactory since the apatite recovery values have been restored providing mean values above 60%. Remember that test conducted with fresh water yielded a mean value of 63.6% in the apatite recovery. In the 2nd batch of dam water collected, it was made by the company a previous treatment adding sulfuric acid. The treatment with this 2nd provided very favorable results from removal of the ionic charge, including calcium and phosphate (P), ion that most affect the process of apatite flotation. With the exception of fluoride, which only achieved good removal with PAC, good results removal of calcium, magnesium, and phosphate (P) were achieved with aluminum sulphate (50 mg/L of Al^{3+}), ferric chloride (5 mg/L Fe^{3+}) and PAC (50 mg/L Al^{3+}) at pH values of 11 and 12. It was possible to obtain 90.3% removal of calcium and phosphate 95.4% (P). The apatite flotation tests with the 2nd batch of water from the dam (without treatment) resulted in the recovery mean values of only 36.4%, representing a drop of 54% in productivity flotation. This drastic decrease is strongly related to ionic charge present in the dam water which was twice that observed in the 1st batch. Again, the flotation tests carried out with the treated water produced apatite recovery values that can be considered statistically similar to that achieved with fresh water (79.1%). The system coagulation/flocculation/DAF showed to be a promising alternative for improving

water quality, whether for disposal in water bodies or for reuse in the concentration of phosphatic ore from Araxá (MG). Thus, the results highlight the importance of adequate treatment of recycled water in mineral processing plants.

Keywords: water reuse; DAF; ions influence; yield; flotation; apatite.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A matéria-prima da qual se extrai o fósforo, de forma economicamente viável, é a rocha fosfática que representa um recurso não-renovável e insubstituível para a vida vegetal e animal. Segundo LAPIDO LOUREIRO et al. (2008), rochas fosfáticas são designadas por rochas ricas em minerais do grupo da apatita. No Brasil, as rochas fosfáticas apresentam teores de P_2O_5 que oscilam entre 5 e 22%. Após o beneficiamento, o concentrado fosfático atinge teores de P_2O_5 que variam entre 30 e 38%.

Os concentrados apatíticos são obtidos a partir de minérios fosfáticos que, por sua vez, podem ser de origem sedimentar, ígnea, metamórfica, biogenética ou de depósitos resultantes de intemperismo (ABOUZEID, 2008). No Brasil, cerca de 80% dos depósitos são de origem ígnea (ou magmática) o que resulta numa alta complexidade mineralógica, elevado grau de heterogeneidade, baixo teor de P_2O_5 (5-15%), alto teor de carbonatos, diversos minerais de ganga, beneficiamento difícil e de alto custo de produção.

Entretanto, além destas dificuldades, existem as perdas de fósforo que ocorrem desde a lavra até a assimilação pelas plantas. Segundo GUIMARÃES (2004) apud SANTANA (2011), perde-se 15% na lavra, 40% no beneficiamento, 2 a 5% no transporte e manuseio do concentrado fosfático. Finalmente, a assimilação do fósforo presente nos fertilizantes pelas plantas é baixa, isto é, de 10 a 30%. Portanto, estes índices levam a um aproveitamento global máximo de apenas 8% do fósforo inicial. A grande perda na etapa de beneficiamento retrata a necessidade de contínuos investimentos no processo de concentração na busca de um melhor aproveitamento das jazidas de fosfato.

Atualmente, a flotação é o principal método de concentração mineral tanto na quantidade de material processado quanto na variabilidade da sua aplicação. O processo de flotação explora as diferenças nas características de superfície das espécies minerais presentes no sistema. Desta forma, minerais de interesse presente em meio aquoso são separados da ganga por serem hidrofóbicos, aderindo-se às bolhas de ar formando um agregado bolha-partícula de densidade aparente menor que o fluido, onde serão conduzidos até a superfície na forma de espuma. As demais espécies minerais presentes em suspensão, por serem hidrofílicas, serão coletadas na base do equipamento.

Diversas variáveis podem afetar o desempenho da flotação, tais como variáveis operacionais, tipo e dosagem de reagentes, tamanho de partícula, composição do minério e também a química da água, ou seja, a carga iônica presente no meio aquoso (SANTOS et al., 2012; SANTOS et al., 2010b; SANTANA et al. 2008; UÇURUM e BAYAT, 2007; OZKAN e ACAR, 2004; TRAHAR, 1981; ESPINOSA-GOMEZ et al., 1987).

A água não é somente um meio necessário para o processamento mineral, mas é de fato um componente muito importante para a flotação. Desta forma, a presença de íons como cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato na água destinada à concentração do minério fosfático pode comprometer significativamente a eficiência do processo de flotação de apatita, prejudicando a recuperação, teor e seletividade do processo, além de aumentar o consumo de reagentes.

Estes íons que em solução interagem com a superfície mineral e acabam determinando o comportamento de um sistema, são chamados íons determinantes do potencial (IDP). No caso da apatita, são IDP's: H^+ , OH^- , Ca^{2+} , $CaOH^+$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, F^- , etc (MONTE e PERES, 2002). O Mg^{2+} , apesar de não ser IDP da apatita, merece atenção principalmente pelos efeitos causados no teor e na seletividade da flotação de apatita.

Sabões de óleo de soja (ou de arroz) são utilizados na flotação de apatita como coletores, sendo que a reação se dá entre o cálcio presente na estrutura química da apatita ($Ca_5(PO_4)_3F$) e o grupamento carboxil (COO^-) do ácido graxo, promovendo, indiretamente, a coleta também do fósforo. Entretanto, a presença de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} na água podem consumir o reagente disponível para a coleta seletiva da apatita formando sabões insolúveis, prejudicando o desempenho do processo de flotação (SIS e CHANDER, 2003a; GUIMARÃES e PERES, 1999).

Já os íons fluoreto e fosfato atuam como depressores no sistema de concentração de apatita. O *US Bureau of Mines* desenvolveu um processo para separar carbonato (calcita) de minerais de fosfato usando ácido fluossilícico para deprimir o fosfato enquanto a calcita era flotada com sabão de ácido graxo (ABOUZEID, 2008). Vale ressaltar que o ácido fluossilícico é um subproduto na produção de fertilizantes e, portanto, cargas iônicas consideráveis de fluoreto são encontradas nos efluentes destas empresas (GRZMIL e WRONKOWSKI, 2006; SHEN et al., 2003).

O mecanismo da ação depressora de íons ortofosfato sobre a apatita é citado por SIS e CHANDER (2003a) onde o efeito depressor é devido à formação de fortes pontes de hidrogênio entre estes íons adsorvidos na superfície da apatita e moléculas de água em torno

da partícula, o que torna o mineral mais hidrofílico, impedindo sua coleta. Assim, o ácido fosfórico é muito utilizado como depressor na flotação reversa de minério fosfático no intuito de deprimir o mineral de valor (apatita).

Atualmente, a água é reconhecida como um recurso estratégico para a indústria mineral. A viabilidade de algumas perspectivas da mineração pode ser condicionada pela disponibilidade de recursos hídricos. A demanda crescente pela água levou a indústria da mineração a procurar suprimentos não-tradicionais e alternativas de água: dessalinização da água do mar, água do mar sem tratamento e reutilização de efluentes industriais são algumas das opções para se adaptar ao novo cenário. O custo crescente da água também obrigou a mineração a ser mais eficiente na sua utilização, na redução das perdas e no reuso (WIM, 2013).

Na verdade, o reuso da água ganhou atenção mundial já há alguns anos como resultado de duas forças motrizes: escassez no suprimento da água e regulamentação mais rigorosa para disposição das águas residuárias (DEBOER e LINSTEDT, 1985). Entretanto, o reuso da água na flotação pode implicar em efeitos negativos, já que muitos compostos dissolvidos, inorgânicos e orgânicos, podem alterar radicalmente a química do sistema (RAO e FINCH, 1989).

A crescente demanda por uma água de melhor qualidade no processo de concentração de apatita se revela de forma evidente e prioritária, mediante a exigência de se obter melhores índices de rendimentos com teores adequados e simultaneamente, menores perdas de fósforo durante o processo. Além disso, diante das restrições ambientais cada vez mais severas quanto ao descarte de efluentes e o elevado custo de água nova, devido à escassez deste recurso, são necessários investimentos para otimizar seu uso/reuso.

Diante deste contexto, a flotação por ar dissolvido (FAD) mostra-se uma técnica bastante eficiente no tratamento de diversos tipos de efluentes (íons, microrganismos, fibras, proteínas, algas, óleos, etc.) com microbolhas ($< 100 \mu\text{m}$). Reconhecida como um método de separação de partículas no início do século XX, desde então tem sido aplicada em diversas áreas no tratamento de efluentes industriais (RUBIO et al., 2002).

No processo FAD, a geração de bolhas é feita por saturação de parte do efluente com ar em tanques a pressões superiores à pressão atmosférica, seguido de uma descompressão súbita em uma válvula tipo agulha ou em dispositivos de constrições de fluxo. Neste processo, são geradas bolhas de tamanho reduzido, na faixa de 30 a 100 μm . (RODRIGUES e RUBIO, 2003). Comparado a outros tratamentos de água, o processo FAD possui vantagens como:

tratamento flexível e efetivo para uma ampla faixa de concentração, rápida operação e pequeno espaço requerido (devido ao alto carregamento hidráulico), menor quantidade de lama gerada e maior concentração de sólidos, baixa energia consumida e custo moderado (CHUANG et al., 2002).

No entanto, para garantir maior eficiência na etapa de captura bolha-partícula é indispensável uma etapa de pré-tratamento (coagulação/flocação). Esta fase irá desestabilizar a carga das suspensões com o intuito de unir as partículas finas em agregados maiores (flocos) capazes de serem capturados pelas microbolhas, já que muita vezes, o efluente apresenta material particulado muito fino (colóides), caracterizado por sua grande estabilidade e cargas superficiais que acabam acarretando na repulsão entre as partículas.

Na coagulação, o mecanismo de desestabilização se dá através da adição de um eletrólito inorgânico que comprime a dupla camada elétrica, diminuindo o potencial zeta e fazendo com que as forças eletrostáticas repulsivas sejam reduzidas a ponto de permitirem a aproximação das partículas devido à predominância, a partir de então, das forças atrativas de Van der Waals (ROSA, 2002). Coagulantes como sais metálicos de alumínio e ferro são amplamente utilizados para promover a formação de agregados. Já a flocação, caracteriza-se pelo fenômeno de agregação das partículas em suspensão através da adição de polímeros hidrossolúveis. Tal fenômeno envolve forças de longo alcance, tais como forças de interação eletrostáticas, pontes de hidrogênio ou ligações iônicas (OLIVEIRA, 2010).

Nos dias atuais se torna inviável a utilização somente de água nova nas indústrias e a água reciclada é de uso indispensável no processamento do minério fosfático. Portanto, diante de todas as informações levantadas, reconhecendo a importância do processo de beneficiamento da rocha fosfática e sabendo da grande influência que íons como cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato, presentes na água de processo, podem acarretar ao desempenho da flotação de apatita, o objetivo geral deste trabalho foi obter uma água de reuso de melhor qualidade através do tratamento físico-químico de flotação por ar dissolvido (FAD) visando à melhoria do processo de flotação de apatita.

Os objetivos específicos são listados a seguir:

- Obter as condições experimentais ótimas para os testes de flotação de apatita para o minério de granulometria grossa e fina com o intuito de fixar um padrão comparativo;
- Realizar testes de flotação de apatita com água de processo (água proveniente da barragem de rejeitos, B5, da Vale Fertilizantes - Araxá) nas condições experimentais do padrão comparativo (granulometria grossa e fina);

- Obter as condições experimentais ótimas de remoção da carga iônica no tratamento de efluente via FAD, a fim de garantir uma água de reuso de melhor qualidade;
- Realizar testes de flotação de apatita com a água de processo tratada por FAD nas condições experimentais do padrão comparativo (granulometria grossa e fina).

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Recursos hídricos, tratamento de águas na indústria mineral e reuso da água

É irrefutável a importância da água como insumo fundamental à existência e manutenção da vida na Terra. Entretanto, o crescente aumento populacional e, consequentemente, o aumento na demanda por este recurso vem ocasionado problemas de escassez. A urbanização desordenada, a industrialização e a expansão agrícola associada ao crescimento exagerado na demanda e à degradação da qualidade da água figuram como os principais problemas referentes à escassez da água no Brasil. Soma-se a isto a falta de uma política de meio ambiente que atenda adequadamente a atual situação do país. Antes considerada um recurso renovável, hoje diversos países, incluindo o Brasil, reconhecem a água como um recurso não renovável devido à sua escassez, fragilidade e necessidade de preservação.

A distribuição de água no mundo pode ser representada pela Figura 2.1. Observa-se que vem dos oceanos 97,5% da disponibilidade mundial da água, sendo, portanto, imprópria para o consumo humano a menos que seja realizado um dispendioso processo de dessanilização. Os 2,5% restantes da disponibilidade mundial são divididos em 2,493% localizados em regiões polares ou subterrâneas (aquéferos) cujo acesso e aproveitamento é difícil e apenas 0,007% está disponível em rios, lagos e pântanos (água doce) para o consumo, classificada como águas superficiais. Deste 0,007%, somente 8% é destinado ao uso individual (residências, hospitais, clubes e etc.), ficando 70% destinado à agricultura e 22% ao setor industrial (FERREIRA et al., 2008).

O Brasil encontra-se em uma situação privilegiada em relação à sua disponibilidade hídrica. Por esse motivo, essa ideia de abundância vem dando suporte à cultura do desperdício da água doce disponível aliado à sua pouca valorização como recurso e à falta de investimentos necessários para otimizar seu uso/reuso.

Vale lembrar que, apesar do Brasil desfrutar de uma posição favorável quanto à disponibilidade de seus recursos hídricos, o país sofre com a distribuição não uniforme destes recursos e da população já que cerca de 70% da água doce do país encontra-se na região amazônica, habitada por menos de 5% da população (SETTI et al., 2001). Desta forma, o

gerenciamento dos recursos hídricos no Brasil é de relevância estratégica a fim de colaborar para um desenvolvimento sustentável do crescimento urbano e garantir a manutenção da qualidade da água.

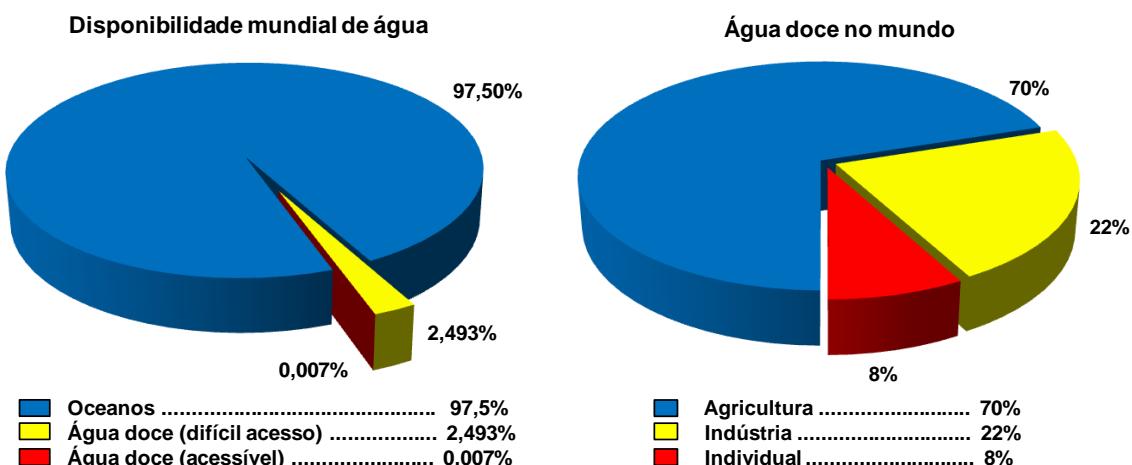


Figura 2.1: Distribuição de água no mundo (Fonte: FERREIRA et al., 2008).

O Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), estabelecido pela Lei nº 9.433/97, é um dos instrumentos que orienta a gestão das águas no Brasil. O objetivo geral do plano é “estabelecer um pacto nacional para a definição de diretrizes e políticas públicas voltadas para a melhoria da oferta de água, em quantidade e qualidade, gerenciando as demandas e considerando ser a água um elemento estruturante para a implementação das políticas setoriais, sob a ótica do desenvolvimento sustentável e da inclusão social”. Os objetivos específicos do plano são assegurar: “1) a melhoria das disponibilidades hídricas, superficiais e subterrâneas, em qualidade e quantidade; 2) a redução dos conflitos reais e potenciais de uso da água, bem como dos eventos hidrológicos críticos e 3) a percepção da conservação da água como valor socioambiental relevante” (MMA, 2012).

Diante do elevado custo da água para as indústrias, da pressão em relação ao meio ambiente, associado aos problemas de escassez de água e das restrições cada vez mais severas quanto ao descarte de efluentes, tornam-se necessárias ações para aprimorar a gestão dos recursos hídricos brasileiros a fim de evitar um conflito na produção e desenvolvimento das indústrias e, consequentemente, do país.

No setor mineral, as atividades de lavra e beneficiamento do minério envolvem grandes volumes de água que, geralmente, são descartados na bacia de rejeitos, podendo também ser reutilizada nas operações de processamento mineral. Além disso, existe uma preocupação crescente com o impacto das atividades de mineração sobre o meio ambiente.

Neste caso, o reuso da água seria uma excelente alternativa desde que esta água fosse previamente tratada para remoção de seus contaminantes (íons, material particulado, óleos, reagentes químicos, etc.).

Conforme ressaltado por OLIVEIRA e LUZ (2001), é necessário que cada atividade de mineração busque identificar e reduzir suas principais fontes de poluição das águas e que uma política de reutilização seja incentivada com a finalidade de garantir um descarte com características o mais próximas possível àquelas da água captada. Assim, parcerias deveriam ser estimuladas entre indústrias de mineração, centros de pesquisa e universidades, a fim de desenvolver processos de tratamento de águas que permitam sua reutilização na própria atividade de processamento mineral ou seu descarte sem prejuízo maior ao meio ambiente.

Uma das grandes dificuldades encontradas atualmente pela indústria de mineração é a necessidade cada vez mais elevada de utilização de fontes de águas primárias impuras com altos níveis de salinidade (incluindo sais de cálcio, magnésio e ferro como precipitados em potencial) e altas proporções de água reciclada originárias de bacias de rejeitos, ou ainda a utilização de *overflows* de espessadores e de filtração como reuso nas usinas de beneficiamento. Além disso, a introdução de consideráveis quantidades de espécies dissolvidas, a partir da dissolução de minerais, e a elevação do teor de orgânicos, devido à presença de quantidades residuais de depressores, ativadores, dispersantes, floculantes e coletores, podem afetar significativamente os custos e a eficiência do processo (OLIVEIRA e LUZ, 2001).

Em muitos locais onde o abastecimento de água disponível tornou-se insuficiente para suprir a demanda, fica clara a necessidade de enxergar um efluente não como um resíduo a ser eliminado, mas um recurso a ser reutilizado (METCALF e EDDY, 2003). O reuso de água ganhou atenção mundial como resultado de duas forças-motriz: a escassez no abastecimento de água e as regulamentações para descarte de efluentes (DEBOER e LINSTEDT, 1985). Hoje, soma-se também o alto custo da água nova para as indústrias.

Segundo CARISSIMI (2007), a inclusão de novas políticas e leis rigorosas aos poluidores tem incentivado o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes líquidos para restringir a degradação ambiental e estimular o reuso das águas. A agregação (coagulação e/ou floculação) é uma das primeiras etapas no tratamento e reuso de águas e efluentes industriais para remover material coloidal, substâncias orgânicas dissolvidas e até mesmo remoção de poluentes específicos. O grau do tratamento exigido varia conforme a finalidade do uso pretendido (“*fit-for-purpose*”), do grau de potencial do contato humano ou animal e fonte original de água.

De acordo com a Resolução nº 54 de 28 de novembro de 2005, que regulamenta a prática de reuso direto não potável de água no Brasil, a água reciclada pode ser empregada para diversos fins: irrigação, lavagem de logradouros públicos e veículos, construção civil, combate a incêndios, atividades e operações industriais e etc. O uso racional e eficiente da água é essencial para o desenvolvimento sustentável de uma sociedade.

Em se tratando de gestão ambiental dos recursos hídricos aplicado às atividades de mineração, as melhores alternativas envolvem o controle de perdas e desperdícios, a prevenção e minimização da geração de efluentes industriais, associados ao reuso da água na própria atividade de processamento mineral. Estes procedimentos reduziriam substancialmente os impactos dessas operações sobre o meio ambiente.

2.2. Influência de espécies iônicas dissolvidas na água utilizada na flotação de apatita

A presença de impurezas na água, sejam elas de natureza iônica ou até mesmo orgânica, influencia diretamente no desempenho da flotação podendo dar características ou até definir o funcionamento do processo, já que espécies iônicas são responsáveis pela geração de carga na superfície das partículas minerais e por isso são capazes de afetar o potencial zeta e a extensão da dupla camada elétrica. Diversos autores estudaram a dissociação iônica e seus efeitos na flotação (SANTOS et al., 2012; SANTOS et al., 2010; LANGSCH et al., 2007; PAIVA et al., 2007; WEEDON et al., 2007, BARROS, 2006; LIU e ZHANG, 2000; GUIMARÃES e PERES, 1999; GUIMARÃES, 1997; OFORI AMANKONAH et al., 1985; OFORI AMANKONAH e SOMASUNDARAN, 1985; CHANDER e FUERSTENAU, 1979; HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Em solução existem íons que sempre interagem com a superfície mineral. Estas espécies iônicas exercem um controle expressivo sobre a carga superficial da fase dispersa e são denominados íons determinantes do potencial (IDP). Íons que não interagem com a superfície são chamados íons indiferentes. Entre estes extremos, existem íons que interagem de alguma maneira especial com a superfície, chamados íons de adsorção específica (NGUYEN e SCHULZE, 2004). Para o caso do mineral apatita, os íons determinantes do potencial são: H^+ , OH^- , Ca^{2+} , $CaOH^+$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, F^- , etc. (MONTE e PERES, 2002).

A seletividade de um processo, onde minerais levemente solúveis como a apatita estejam presentes, pode ser obtida através de depressão seletiva, ativação seletiva, dispersão seletiva, controle dos íons determinantes de potencial, modificação das características das espumas e/ou utilização de coletores específicos (GUIMARÃES, 1997).

Na flotação deste tipo de minerais, a concentração de íons solúveis e seus compostos é alta na polpa e sua adsorção é dependente do pH, que modifica as propriedades da superfície das partículas. Por esta razão, a flotação de minerais levemente solúveis é tão complexa, visto que os íons dissolvidos podem adsorver em outras partículas e/ou sofrer várias reações em solução, bem como interações com coletores e depressores alterando suas propriedades.

Os diagramas de equilíbrio de espécies iônicas presentes na fase líquida são muito úteis para o entendimento de fenômenos físico-químicos e, consequentemente para a flotação, já que todo o processo ocorre sob a forma de polpa onde diversas espécies minerais estão dissolvidas. Tais diagramas são importantes para explicar, por exemplo, mudanças no potencial zeta. Na Figura 2.2 são apresentados os diagramas de equilíbrio para as espécies de grande interesse na flotação de apatita: cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato.

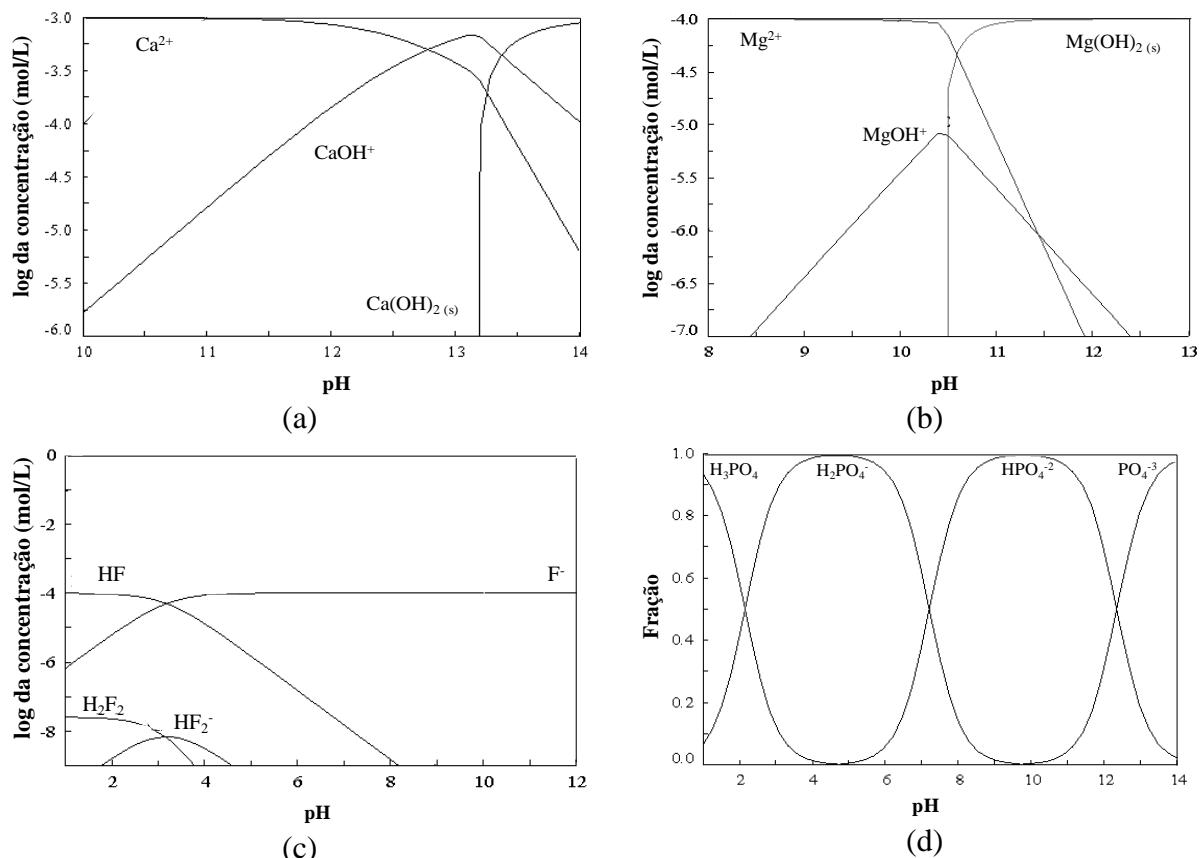
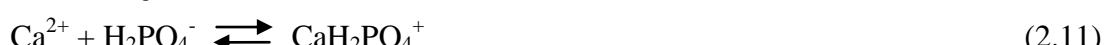
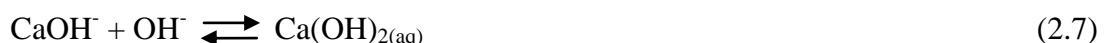
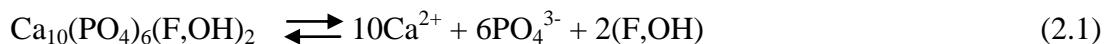


Figura 2.2: Diagramas de concentração logarítmica: (a) para 1×10^{-3} mol/L de cálcio; (b) para 1×10^{-4} mol/L de magnésio; (c) para 1×10^{-4} mol/L de fluoreto e (d) diagrama de distribuição de espécie para 1×10^{-3} mol/L de fosfato.

Observa-se nestes diagramas que para o pH de 11,5, valor onde normalmente ocorre o processo de flotação de apatita, as seguintes espécies iônicas estão presentes: Ca^{2+} , Ca(OH)^+ , Mg^{2+} , Mg(OH)^+ , Mg(OH)_2 , F^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .

Os mecanismos de geração de carga são ionização da superfície, dissolução de íons, adsorção de íons provenientes da solução e falhas na rede cristalina dos minerais. No caso de sólidos tri-iônicos, como a fluorapatita (Ca^{2+} , F^- , PO_4^{3-}) o mecanismo de geração de carga envolve um grande número de reações de hidrólise e complexação, como as dispostas a seguir (OLIVEIRA, 2007; OFORI AMANKONAH et al., 1985; SOMASUNDARAN, 1968):



A extensão da hidrólise pode ser governada por três fatores básicos: pH, concentração de íons metálicos que envolvem a hidrólise e a presença de íons interferentes (BULATOVIC, 2007). Estas espécies iônicas geradas nas equações previamente citadas podem prejudicar a seletividade do processo ao competir com o coletor de apatita, formando sais insolúveis na polpa que podem depositar-se não-seletivamente na superfície mineral e, consequentemente, alterar o comportamento da flotação. O problema se agrava quando, além de espécies iônicas provenientes da dissociação mineral, está associado à utilização da água recirculada na flotação, caracterizada pelo alto teor de sais dissolvidos e íons metálicos, afetando a recuperação metalúrgica de apatita. Esse comportamento foi relatado por diversos autores (BARROS, 2006; SIS e CHANDER, 2003b; GUIMARÃES e PERES, 1999; MISHRA, 1978; HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Espécies dissolvidas no sistema podem causar efeito depressor na flotação ou, até mesmo, ativação significativa sob certas condições da solução. Por exemplo, o efeito ativador do ferro dissolvido e outras espécies metálicas na flotação de sílica usando ácido graxo como

coletor (OFORI AMANKONAH e SOMASUNDARAN, 1985). WANG e YU (2007) avaliaram a influência de íons metálicos, como Ca^{2+} e Fe^{3+} , na flotação de espodumênio (minério de lítio) e berilo (minério de berílio). Tais íons mostraram eficiente ativação destes minérios. A melhor ativação com Fe^{3+} ocorreu para a faixa de pH de 6 a 9, enquanto uma ativação eficiente com o Ca^{2+} ocorreu para um pH de 11,6. Fe^{3+} mostrou ativação adequada para ambos os minerais para concentrações abaixo de 35 mg/L. Já o Ca^{2+} não conseguiu ativar adequadamente os minerais para concentrações inferiores a 140 mg/L.

Outro aspecto importante, do ponto de vista da química de superfície, é a transformação que a hidroxiapatita pode sofrer em soluções inorgânicas. Se os sistemas em equilíbrio com hidroxiapatita são levados em contato com uma concentração suficientemente elevada de íons fluoreto, a apatita poderá ser convertida em fluorita sob condições de pH ácido (OFORI AMANKONAH et al., 1985). De maneira semelhante, quantidades relativamente grandes de carbonatos são necessárias para a conversão de apatita em calcita. Todavia, para converter calcita em apatita são requeridas concentrações micromolares de fosfato (SOMASUNDARAN et al. 1985).

Trabalhos complementares que estudaram o efeito da presença de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no meio, originados da dissociação de carbonatos (dolomita, calcita) presentes no minério fosfático, mostraram a adsorção específica na apatita e alteração do comportamento do potencial zeta da mesma (BARROS, 2006).

Ânions inorgânicos adicionados numa polpa podem desempenhar duas funções básicas: podem atuar como agente dispersante das partículas muito finas, prejudiciais à flotação ou na superfície dos minerais presentes na polpa, tornando-a mais suscetível à adsorção do coletor no caso da flotação catiônica, ou menos suscetível quando o coletor é aniônico (BALTAR, 1980).

GUIMARÃES e PERES (1999) avaliaram a influência dos íons fluoreto, cálcio, magnésio, e fosfato na recuperação da barita e da apatita, utilizando uma coluna de flotação, operando em batelada, de 2" de diâmetro e 3,75 m de altura total. Para os cátions, foram utilizados sais de cloreto e para os ânions, sais de sódio. O efeito isolado do cloreto de sódio também foi analisado, comprovando que mesmo em altas concentrações não afetava a recuperação da barita e apatita. Em ambos os casos, a recuperação diminuiu consideravelmente com o aumento da concentração dos íons, sendo este efeito mais pronunciado na flotação de apatita. A Figura 2.3 ilustra a influência destes íons na flotação de apatita.

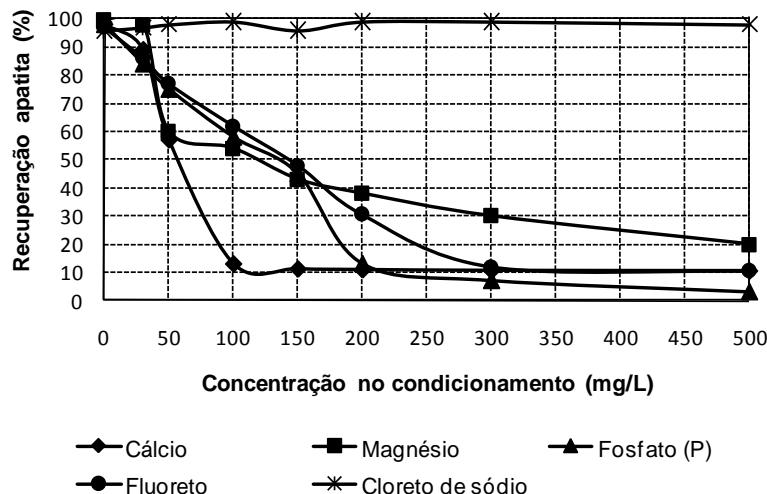


Figura 2.3: Influência dos íons na recuperação da apatita (Fonte: Adaptado de GUIMARÃES e PERES, 1999).

Segundo GUIMARÃES e PERES (1999), íons cálcio e magnésio adicionados ao sistema reagiam com o coletor formando sabões insolúveis de óleo de arroz, reduzindo a quantidade disponível para a coleta de apatita. Já os íons fluoreto e fosfato, por serem íons determinantes do potencial (IDP) da apatita, atuam como depressores da mesma.

PAIVA et al. (2007) estudaram o efeito nocivo dos íons cálcio e magnésio sobre a flotabilidade de minerais semi-solúveis, como a apatita, calcita e dolomita e a ação inibidora deste efeito com o uso de reagentes derivados de alquil etoxilados. Neste estudo, a flotabilidade do minério sílico carbonatado, flogopítico e foscorítico, foi testada em ensaios de microflotação, em pH 8, e constatou-se que a mesma diminuiu significativamente, a partir de uma concentração de 20 mg/L desses íons em solução.

Nota-se, na Figura 2.4 (a), que a queda na flotabilidade, para a concentração de 20 mg/L, foi maior nos carbonatos (66% para a dolomita e 68% para a calcita) do que para a apatita, que ficou em torno de 37%. Entretanto, a partir de 20 mg/L da solução de íons ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$), ocorreu um aumento na flotabilidade, que se tornou constante a partir de 50 mg/L. O mesmo não foi verificado com a apatita, onde o efeito nocivo da força iônica é mais evidente, chegando a uma redução máxima (PAIVA et al. 2007). Já na Figura 2.4 (b), para o minério foscorítico, na concentração de 20 mg/L de solução de íons ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$), observou uma redução na flotabilidade de 83% para a apatita, 78% para a calcita e 65% para a dolomita. A redução máxima observada na flotabilidade foi de 68% para a concentração de 60 mg/L da solução de íons ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$). PAIVA et al. (2007) afirmam ainda que a precipitação do oleato de cálcio ocorre já para pequenas concentrações de íons cálcio (8,6 mg/L).

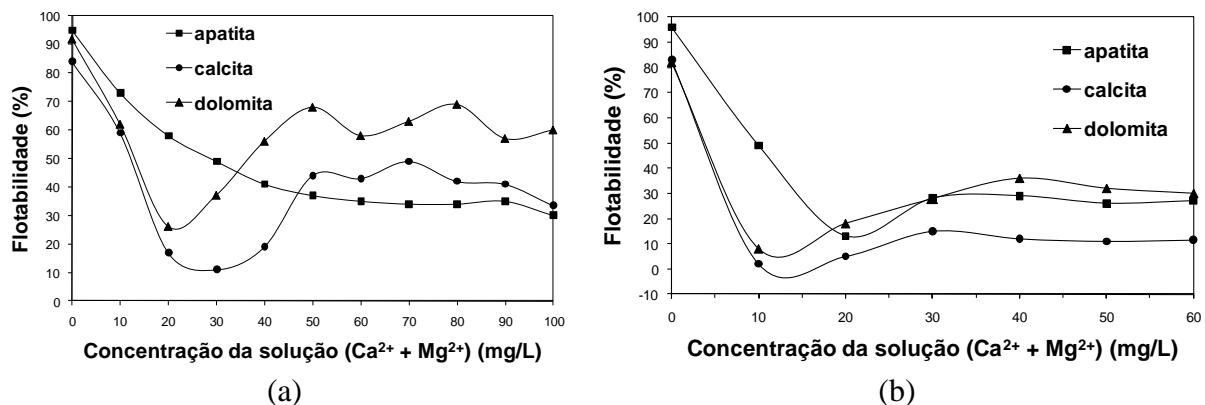


Figura 2.4: Flotabilidade da apatita, calcita e dolomita, em pH 8, para: (a) minério flogopítico na presença de íons cálcio e magnésio na proporção de 1:1 para uma concentração de oleato de potássio fixa em 13,34 mg/L e (b) minério foscorítico na presença de íons cálcio e magnésio na proporção de 2:1 para uma concentração de oleato de postássio fixa em 10,67 mg/L (Fonte: Adaptado de PAIVA et al., 2007).

Ao testarem o efeito dos reagentes comerciais Renex e Tergitol (derivados de alquil etoxilados), para uma concentração fixa de solução de $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ de 30 mg/L, PAIVA et al. (2007) observaram que a flotabilidade dos minerais aumenta consideravelmente com a adição dos reagentes, como por exemplo, na concentração inicial de 28 mg/L de Renex e 23,33 mg/L de Tergitol e se manteve constante com o aumento da concentração desses reagentes, o que indica sua ação inibidora frente aos íons cálcio e magnésio (Figura 2.5).

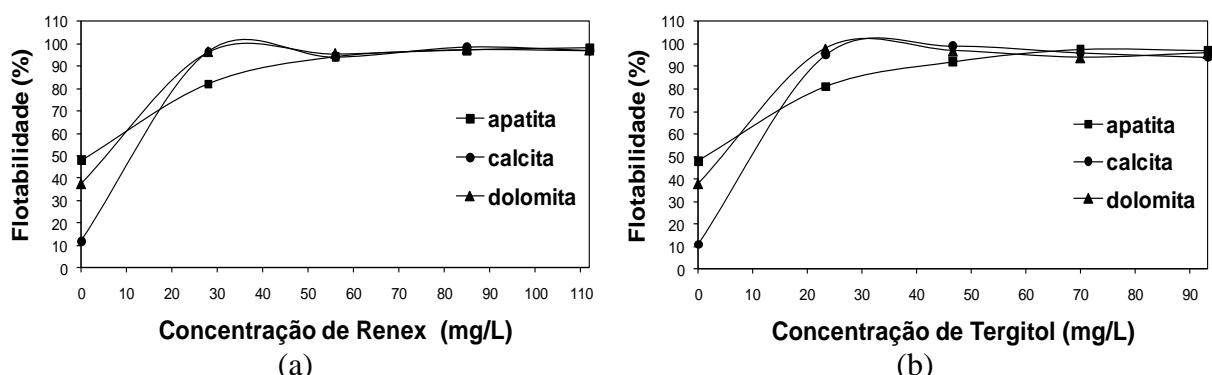


Figura 2.5: Flotabilidade da apatita, calcita e dolomita do minério flogopítico, em pH 8, para uma concentração fixa de oleato de potássio (13,34 mg/L) e íons cálcio e magnésio (30 mg/L) para (a) Renex e (b) Tergitol (Fonte: Adaptado de PAIVA et al., 2007).

Outros autores também relataram a influência de íons na flotação de diferentes minerais. LIU e ZHANG (2000) estudaram o efeito que os íons de cálcio e o ácido cítrico causam na separação por flotação da calcopirita (minério de cobre) da galena (minério de chumbo) usando dextrina. A calcopirita era coletada com xantato, enquanto a galena era

seletivamente deprimida pela dextrina, ajustando o pH com NaOH. Entretanto, quando o pH era ajustado com cal, ou então quando íons cálcio eram adicionados à polpa, a flotação da galena era restaurada, enquanto a calcopirita era deprimida em pH alcalino, prejudicando a performance da flotação. Verificou-se que íons cálcio eram adsorvidos preferencialmente na superfície da calcopirita, mas não na galena, aumentando assim a adsorção da dextrina na calcopirita. Por esta razão, constataram que a adição de ácido cítrico eliminava o efeito prejudicial do cálcio restabelecendo a seletividade da separação calcopirita-galena usando dextrina.

O efeito prejudicial do magnésio também foi relatado por WEEDON et al. (2007). O desempenho da flotação da silvinita (minério de potássio e sódio), em Aracaju (SE), é constantemente afetado pela contaminação por carnalita, minério friável que gera quantidades significativas de finos, que incluem $MgCl_2$, KCl e $CaCl_2$. À medida que a concentração de íons magnésio aumenta, a precipitação de cristais finos de $NaCl$ e KCl começa a aumentar. Estes finos cristais consomem o coletor disponível para a coleta da fração grossa de KCl . Esta situação resulta em um efeito altamente deletério na flotação causando, frequentemente, a parada da usina para a limpeza.

LIN et al. (1981) ao estudarem a adsorção de íons fluoreto pela hidroxiapatita, concluíram que tal processo é dependente do pH da solução, sendo que a adsorção de fluoreto diminui com o aumento do pH. Este resultado estava de acordo com a solubilidade da hidroxiapatita, que também diminui com o aumento do pH. A adsorção está relacionada à competição OH^-/F^- e à dissolução da hidroxiapatita, já que trata-se de um mineral semi-solúvel. O mecanismo mais provável da incorporação de fluoreto pela hidroxiapatita seria a formação de fluorapatita, que ocorre pela troca OH^-/F^- à baixas concentrações de íons fluoreto e à formação de um precipitado superficial de CaF_2 sobre a hidroxiapatita, à altas concentrações de fluoreto.

Fluoretos sob a forma de NaF , HF , H_2SiF_6 e Na_2SiF_6 têm sido amplamente usados na flotação de silicatos e óxidos como agentes modificadores. Estes compostos têm tanto o efeito ativador como depressor em um vasto grupo de silicatos. Íons fluoreto (NaF , HF) têm efeito ativador do zircão (também conhecido por zirconita, silicato de zircônio), feldspato e berilo, quando usados em pequenas quantidades. Entretanto, quando usados em grandes quantidades juntamente com ácidos orgânicos, fluoretos têm efeito depressor da zirconita e, por isso, são utilizados na separação da columbita/tantalita de zirconita. Seu efeito depressor também é observado na sílica, espodumênio e petalita em meio ácido. Entretanto, esta ação depressora

não é bem entendida. Acredita-se que durante a flotação com ácidos graxos, os fluoretos formem precipitados coloidais com H_2SiO_3 na superfície mineral (BULATOVIC, 2007).

Da literatura, sabe-se que cálcio, fluoretos e fosfatos são íons determinantes do potencial para a fluorapatita (ABOUZEID, 2008; PENG e GU, 2005; MONTE e PERES, 2002; OFORI AMANKONAH et al., 1985; SOMASUNDARAN, 1968) e, portanto, irão influenciar diretamente no comportamento da flotação do minério fosfático. De acordo com SANTOS (2010), a recuperação da apatita diminui expressivamente com o aumento da concentração dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato, sendo que o efeito deletério do fosfato é bastante pronunciado, atingindo uma redução máxima de 85% na recuperação de apatita, conforme ilustrado na Figura 2.6.

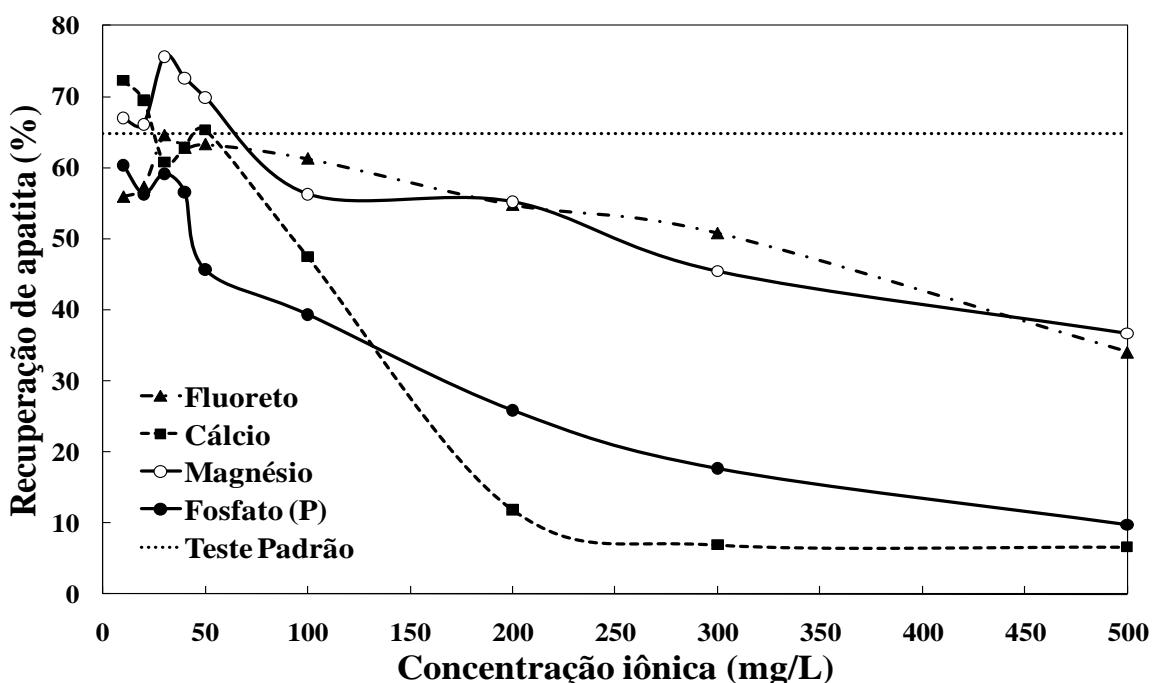


Figura 2.6: Influência dos íons na recuperação da apatita (Fonte: SANTOS, 2010).

Por esta razão, fosfatos e seus derivados (como, por exemplo, ácido fosfórico) são muito utilizados na flotação reversa de apatita (ABOUZEID, 2008; BULATOVIC, 2007; PENG e GU, 2005). A ação depressora de íons ortofosfato sobre a apatita é citada por SIS e CHANDER (2003a) que relataram o efeito depressor devido à formação de fortes pontes de hidrogênio entre estes íons adsorvidos na superfície da apatita e moléculas de água em torno da partícula, o que torna o mineral mais hidrofílico, impossibilitando a coleta pelas bolhas de ar.

Nota-se, na Figura 2.6, a sensível queda da recuperação em presença de altas concentrações de íons fluoreto no sistema. SANTOS (2010) acredita que este fato pode estar

relacionado à formação de um precipitado insolúvel de CaF₂, conforme mencionado em LIN et al. (1981), já que o fluoreto reage com o cálcio presente na fluorapatita, impedindo a ação do coletor.

Os resultados obtidos por SANTOS (2010) alertam sobre a forte influência dos cátions cálcio e magnésio na recuperação de apatita (Figura 2.6). Altas concentrações de cálcio são prejudiciais ao processo, visto que a recuperação de apatita pode chegar a valores inferiores a 10%, isto é, queda de 90% na recuperação. O coletor de apatita reage, na realidade, com o cálcio presente na molécula de apatita. Sendo assim, a adição de Ca²⁺ à polpa consome o coletor disponível para a coleta do mineral, resultando na queda significativa na recuperação de apatita (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Resultados semelhantes aos de SANTOS (2010) foram obtidos, em escala industrial, por RODRIGUES (2013) onde este comprovou, por meio de um planejamento fatorial 2⁴, o efeito prejudicial dos íons cálcio, fósforo, magnésio e fluoreto presentes na água da barragem B5 da Vale Fertilizantes (Unidade de Araxá – MG). Os resultados obtidos por RODRIGUES (2013) confirmaram os estudos de SANTOS (2010), onde os íons cálcio e fósforo foram os mais prejudiciais para a flotação de apatita de Araxá, seguidos dos íons magnésio e fluoreto, além de quantificar estes efeitos na unidade industrial, conforme a Tabela 2.1 a seguir.

Tabela 2.1 – Resultados da regressão para os íons fluoreto, cálcio, magnésio e fósforo e as possíveis interações (Fonte: RODRIGUES (2013)).

| | Coeficiente | p |
|--------------|--------------------|----------|
| Fluoreto (1) | -4,5125 | 0,001584 |
| Cálcio (2) | -11,2625 | 0,000002 |
| Magnésio (3) | -8,3875 | 0,000086 |
| Fósforo (4) | -9,9125 | 0,000038 |
| Int. 1-2 | 0,7125 | 0,372017 |
| Int. 1-3 | -0,2125 | 0,781775 |
| Int. 1-4 | 0,3125 | 0,685167 |
| Int. 2-3 | -0,1625 | 0,831956 |
| Int. 2-4 | -0,4875 | 0,532175 |
| Int. 3-4 | 0,3375 | 0,661954 |

De acordo com SANTOS (2010), o íon magnésio é considerado uma impureza indesejada, já que também reage com o coletor, reduzindo a quantidade disponível para a coleta de apatita colaborando para uma queda de 43% na recuperação. O efeito do íon magnésio foi

notadamente sentido na avaliação do teor de P_2O_5 que, por sua vez, sofreu um decréscimo de aproximadamente 27% conforme pode ser observado na Figura 2.7.

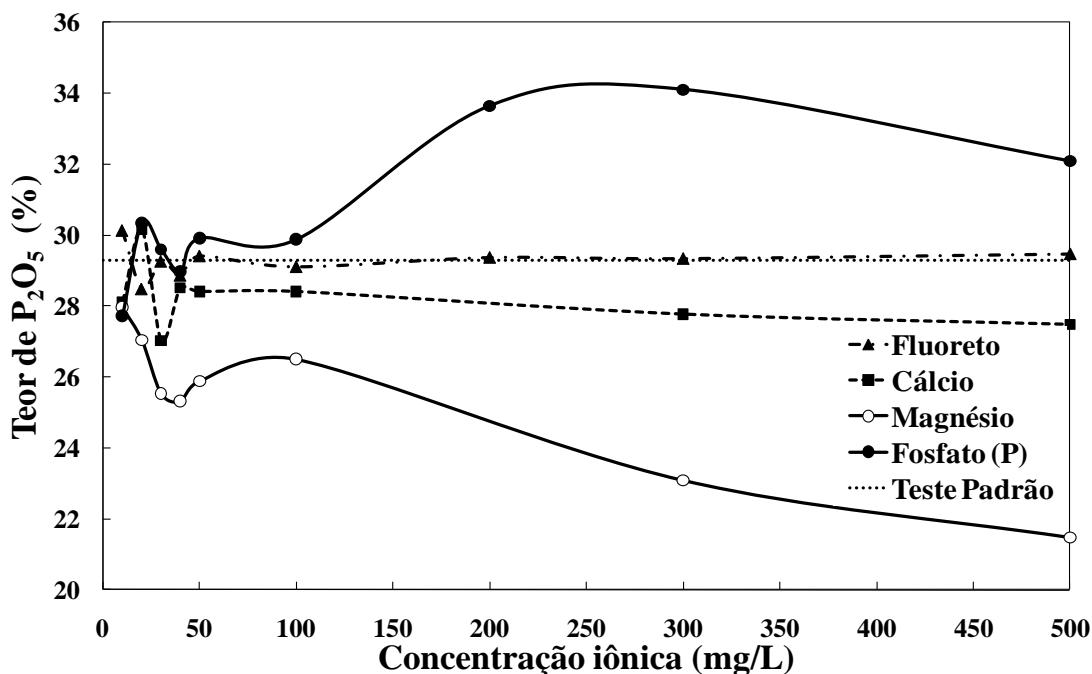


Figura 2.7: Influência dos íons no teor de P_2O_5 (Fonte: SANTOS, 2010).

Tal queda no teor de P_2O_5 resulta numa piora na qualidade do concentrado apatítico, já que a presença de magnésio afetou fortemente a seletividade do processo. O concentrado final obtido, quando se utilizou altas concentrações de magnésio, continha altos teores de Fe_2O_3 e SiO_2 .

A Figura 2.8, apresentada por SANTOS (2010), ilustra bem como a presença de íons na polpa, notadamente cátions (como, por exemplo, Ca^{2+} e Mg^{2+}), pode contribuir para o aumento do consumo de reagentes: coletor, depressor e regulador de pH.

Nota-se o nítido aumento do consumo de NaOH quando o elemento magnésio está presente. O consumo de NaOH chegou a ser 4 vezes superior na maior concentração dosada de magnésio, comparado ao teste branco, em virtude da formação de hidróxido de magnésio insolúvel ($Mg(OH)_2$). O aumento do consumo de NaOH com a adição de íons cálcio se deve também à insolubilidade do $Ca(OH)_2$.

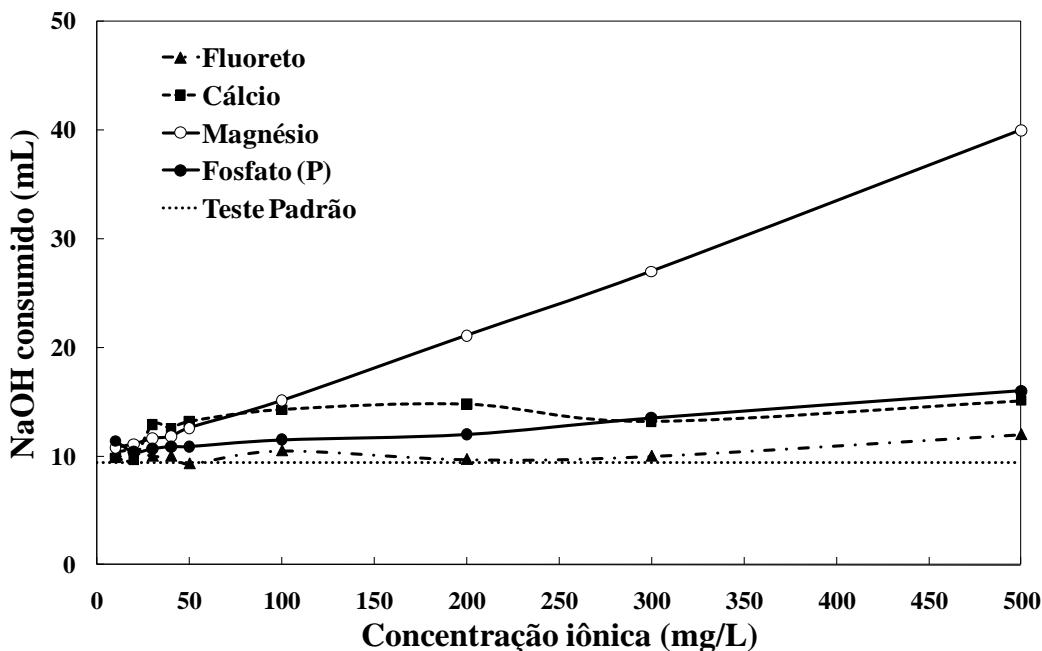


Figura 2.8: Influência dos íons no consumo de NaOH durante o condicionamento da polpa (Fonte: SANTOS, 2010).

2.3. Importância e fundamentos do processo de agregação no tratamento de águas e efluentes

O aumento populacional associado à urbanização desordenada, à industrialização e ao próprio desenvolvimento agrícola, colaboram grandemente para o aumento da degradação dos corpos hídricos. Soma-se a estes fatores o uso inadequado dos volumes d'água. Devido à tamanha fragilidade e importância da preservação da água, o reuso deve ser estimulado a fim de aperfeiçoar as tecnologias de tratamento de efluentes e assim limitar a degradação ambiental.

Os processos de agregação de partículas são aplicados para facilitar a separação sólido-líquido ou líquido-líquido associada ao tratamento de águas, principalmente oriundas do processamento mineral, fabricação de papel, processos hidrometalúrgicos, etc. (OLIVEIRA e RUBIO, 2011).

No setor minero-metalúrgico, são conhecidas as principais aplicações dos processos de agregação (OLIVEIRA e RUBIO, 2011):

- Floculação seletiva de partículas minerais de ferro;
- Espessamento de concentrados de flotação;
- Espessamento/filtração de efluentes de usinas de beneficiamento de sulfetos de cobre, chumbo, zinco e níquel;
- Tratamento de drenagem ácida de minas;

- Aglomeração oleosa de partículas de carvão e ouro;
- Tratamento de efluentes provenientes de carboníferas e de processos de lixiviação hidrometalúrgica;
- Remoção/separação de íons poluentes, partículas em suspensão, matéria orgânica e óleos emulsificados.

Entretanto, tais sistemas apresentam, geralmente, partículas coloidais (menor que 1 μm) caracterizadas por apresentarem grande estabilidade em razão da sua reduzida dimensão e cargas superficiais que promovem a sua repulsão. Assim, para que ocorra a agregação das partículas em suspensão, faz-se necessário uma etapa de desestabilização das cargas com o intuito de unir as partículas coloidais em agregados maiores (coágulos), a fim de facilitar o processo de separação sólido-líquido.

2.3.1. Estabilidade e interações de partículas coloidais: teoria DLVO

Uma dispersão coloidal é representada pela presença de partículas cuja faixa de tamanho compreende 1nm a 1 μm . Entretanto, segundo BALTAR (2010), a característica fundamental e comum a todos os colóides é uma elevada relação entre a área e o volume. Em uma partícula coloidal, uma fração significativa das moléculas situa-se na superfície (próximo à interface sólido-líquido) onde acontecem os fenômenos da formação da dupla camada elétrica e da adsorção.

As propriedades físicas e físico-químicas dessas partículas irão definir o tipo de processo de agregação a ser aplicado a cada sistema. A distribuição de tamanho, porosidade, composição, área superficial, movimento *Browniano*, densidade de carga superficial, hidrofobicidade/hidrofilicidade, estabilidade e interações com o líquido (solubilidade) são propriedades de grande importância (OLIVEIRA, 2010).

Segundo BRATBY (2006), o termo estabilidade associado aos colóides se refere à habilidade que partículas individuais têm em permanecerem como entidades separadas ou, em outras palavras, em se manterem num estado disperso. A estabilidade de sistemas coloidais surge da predominância de forças intermoleculares relacionadas com a interface sólido-líquido das partículas em suspensão. Assim, estas moléculas podem sofrer atração ou repulsão sem que ocorra a quebra ou formação de novas ligações químicas.

A carga superficial nas partículas coloidais pode ter a seguinte origem (BRATBY, 2006):

- Ionização de grupos superficiais proveniente de reações químicas na superfície, já que muitas superfícies de sólidos apresentam grupos funcionais que se ionizam rapidamente como, por exemplo, as hidroxilas e carboxilas;
- Imperfeições ou substituições na estrutura cristalina na superfície do sólido como ocorre nas argilas;
- Adsorção específica de íons: íons determinantes de potencial ou íons adsorvidos quimicamente. A adsorção pode surgir da interação das forças de Van der Waals ou por pontes de hidrogênio.

Na década de 1940, as interações eletrostáticas influentes na agregação e dispersão de partículas coloidais foram descritas pela clássica Teoria DLVO, que possui essa denominação em referência as duplas de cientistas Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek, que desenvolveram essa teoria independentemente em 1941 e 1948, respectivamente. Esta teoria foi um grande avanço na época, pois fundamentava através de um modelo quantitativo o comportamento das forças atrativas e repulsivas nas dispersões coloidais.

As forças de Van der Waals para duas partícula de mesma natureza, em água ou outro solvente, são sempre atrativas. Tais forças dependem da natureza da partícula e do solvente e da distância entre as partículas, mas não dependem da carga das partículas, do valor do pH do meio, nem significativamente da concentração de eletrólito da solução. Já o efeito resultante da interação entre as duplas camadas elétricas de partículas com cargas superficiais idênticas é a repulsão. Esta, por sua vez, depende da distância entre as partículas, da magnitude da carga ou potencial de superfície, e em muito casos, do valor do pH do solvente. São também sensíveis à natureza e à concentração do eletrólito, entretanto para uma dada carga superficial, independem da natureza da partícula. A Teoria DLVO é estabelecida ao se admitir que apenas estas duas forças determinem o grau de estabilidade dos colóides (LINS e ADAMIAN, 2000).

A Figura 2.9 ilustra os diversos tipos de potenciais de interação que podem existir entre duas superfícies ou partículas coloidais, devido à combinação dessas duas forças. No detalhe da Figura 2.9, de acordo com a teoria DLVO, é mostrado que dependendo da concentração do eletrólito e da carga (ou potencial de superfície) podem ocorrer as seguintes situações (ISRAELACHVILI, 1992 apud LIMA, 2008):

- Superfícies repelem-se fortemente; pequenas partículas coloidais permanecem estáveis (Figura 2.9 a);
- Superfícies atingem o equilíbrio “estável” num pequeno mínimo secundário; se este for profundo o suficiente, os colóides permanecem cineticamente estáveis (Figura 2.9 b);

- Superfícies atingem um mínimo secundário; colóides coagulam lentamente (Figura 2.9 c);
- Concentração crítica de coagulação; as superfícies podem permanecer no mínimo secundário ou aderir umas às outras; nesta situação, os colóides coagulam rapidamente (Figura 2.9 d);
- Superfícies e colóides coalescem rapidamente, aproximando-se da curva de Van der Waals, atraindo-se a qualquer distância (Figura 2.10 e).

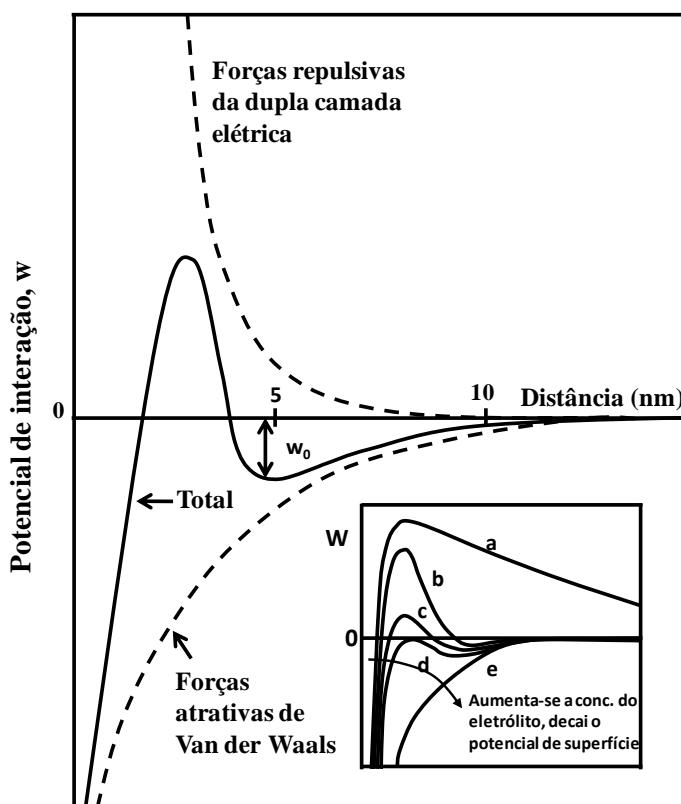


Figura 2.9: Interações consideradas na teoria DLVO em função da distância
 (Fonte: Adaptado de ISRAELACHVILI, 1992 apud LIMA, 2008).

No entanto, a evolução dos equipamentos de medição de forças superficiais, como, por exemplo, o microscópio de força atômica, possibilitou a descoberta de forças adicionais não previstas pela teoria clássica. Estas forças, chamadas na literatura de forças estruturais (em alusão à estrutura, ordenamento das moléculas de água na superfície das partículas), englobam as forças de hidratação (repulsivas) e as forças hidrofóbicas (atrativas) e desempenham um importante papel na coagulação e dispersão de partículas finas em meio aquoso. Desta forma, a inclusão da energia devida a essas forças resultou na chamada teoria DLVO estendida

(*extended DLVO theory*) ou, simplesmente, X-DLVO (YOON e MAO, 1996; YOTSUMOTO e YOON, 1993a e b; YOON e RAVISHANKAR, 1994; LINS e ADAMIAN, 2000).

Segundo LINS e ADAMIAN (2000), a abordagem do tratamento de minerais coloidais pela teoria X-DLVO pode envolver outros componentes na energia total entre partículas além do originário de forças estruturais (V_S) e dos componentes de forças da teoria DLVO (V_W , forças de Van der Waals e V_E , forças elétricas de repulsão), como: a associação hidrofóbica das cadeias orgânicas dos coleteiros adsorvidos nas partículas (V_{ASS}); forças magnéticas (V_M) presentes quando partículas estão sujeitas à ação de campo magnético; o efeito estérico de repulsão (V_{EST}), decorrente da interação entre as partes externas de polímeros adsorvidos.

As propriedades elétricas das interfaces são estudadas através do modelo da dupla camada elétrica (DCE). No início do século XX, Gouy e Chapman propuseram que a carga superficial do mineral seria anulada por uma camada difusa de íons de carga oposta, ao contrário do modelo de camada de cargas elétricas fixas, anteriormente proposto por Helmholtz (MONTE e PERES, 2002). No modelo da dupla camada difusa, os íons em solução são atraídos eletrostaticamente para a superfície do sólido, onde esta atração será contrabalanceada pelo movimento dos contra-íons, imprescindíveis à equalização da concentração de cargas ao longo da interface.

Os íons em solução com cargas iguais às das partículas são denominados co-íons, enquanto aqueles com carga oposta à da partícula são denominados contra-íons. Tanto os co-íons quanto os contra-íons podem adsorver especificamente na superfície do sólido. O Plano Interno de Helmholtz (PIH) é aquele que passa pelos centros destes íons, especificamente adsorvidos por mecanismo químico na superfície do sólido. Já o Plano Externo de Helmholtz (PEH) passa pelo centro dos contra-íons, situados próximos à superfície do sólido adsorvidos pelo mecanismo físico ou eletrostático.

Posteriormente aos estudos de Gouy e Chapman, Stern propôs a possibilidade da existência de cargas alinhadas além da camada difusa. Segundo MONTE e PERES (2002), uma das mais importantes contribuições da teoria de Stern foi considerar os efeitos da adsorção específica, isto é, os íons poderiam ser adsorvidos na superfície por forças de caráter não eletrostático. Ainda sobre o modelo de Stern, nas vizinhanças da superfície, uma primeira camada estacionária seria formada por íons adsorvidos à superfície por adsorção específica ou forças eletrostáticas, enquanto o restante dos íons, de carga oposta àquela da superfície e necessários à neutralização, estariam espalhados por efeito da agitação térmica, decrescendo exponencialmente sua concentração, conforme a teoria de Gouy-Chapman. Assim, o modelo de

Stern-Gouy-Chapman é o mais utilizado para descrever a estrutura da dupla camada elétrica em sistemas coloidais considerando a influência dos eletrólitos na carga superficial da partícula. A Figura 2.10 a seguir ilustra o modelo de Stern da dupla camada elétrica e a distribuição do potencial eletrostático.

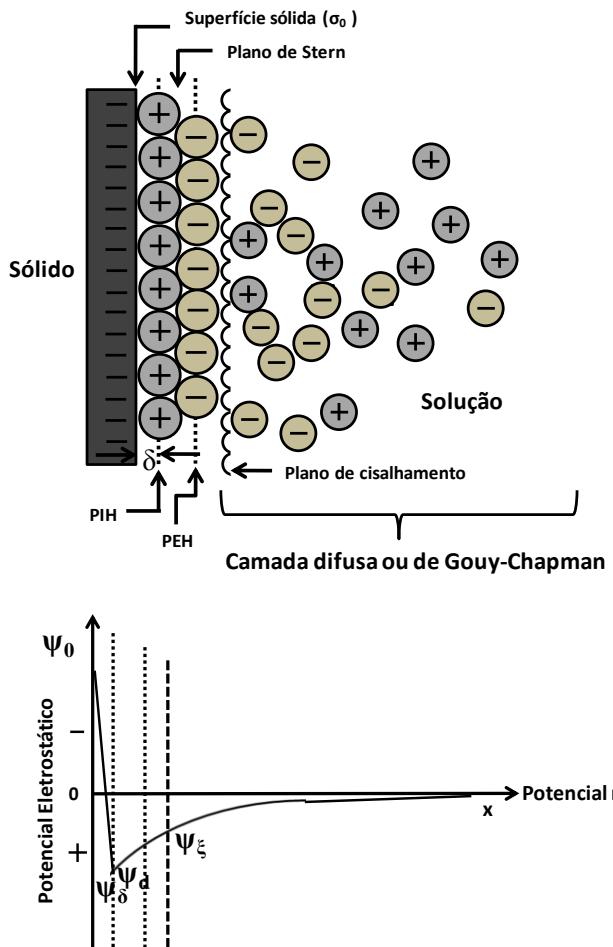


Figura 2.10: Modelo de Stern da dupla camada elétrica (a) e distribuição do potencial eletrostático (b) (Fonte: Adaptado de PERES e ARAUJO, 2006).

O potencial eletrostático da superfície (ψ_0), da camada de Stern (ψ_δ) e da camada difusa (ψ_d) são hipotéticos. Na dupla camada elétrica, o único potencial eletrostático que pode ser medido experimentalmente é o potencial zeta (ψ_ξ). Este é o potencial medido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando os dois estão em movimento relativo, na presença de um campo elétrico. A determinação do potencial zeta das partículas auxilia na compreensão, em seus aspectos fundamentais, dos mecanismos de adsorção de surfatantes na superfície das partículas (MONTE e PERES, 2002).

Para promover a desestabilização dos sistemas coloidais são utilizados sais inorgânicos, polímeros floculantes, tensoativos e óleos. Desta forma, partículas ultrafinas ou

coloidais ($< 1 \mu\text{m}$) passam pelo processo de agregação ou aglomeração (no caso de óleos) no intuito de formar unidades maiores (CARISSIMI, 2007). A seguir serão abordados brevemente os conceitos de desestabilização de colóides por tensoativos e por aglomeração oleosa. Já a desestabilização por eletrólitos inorgânicos e polímeros hidrossolúveis serão incluídos nos tópicos 2.3.2 (Mecanismos de agregação por coagulação) e 2.3.3 (Mecanismos de agregação por floculação), respectivamente.

Conforme ressaltado por OLIVEIRA e RUBIO (2011), a desestabilização de colóides também por ser realizada através da adição de reagentes tensoativos, visto que estes poderão adsorver na interface sólido-líquido, tornando as partículas hidrofóbicas. Assim, a aproximação e, consequentemente, a agregação das partículas dependerá de três possíveis mecanismos:

- Efeito hidrofóbico e formação de hemimicelas: as moléculas de tensoativos quando adsorvidas configuram-se na forma de dupletes/tripletes, etc. com as caudas (parte apolar) interagindo por forças hidrofóbicas. Tais conformações são conhecidas como hemimicelas (Figura 2.11) e estes fenômenos ocorrem pelo reconhecimento molecular das frações hidrofóbicas;
- Neutralização de cargas superficiais e efeito hidrofóbico: a adsorção eletrostática dos tensoativos ocasiona uma neutralização das cargas superficial das partículas dispersas o que leva à sua desestabilização por ação das forças de atração (London, Van der Waals e hidrofóbicas), diminuindo a energia livre de Gibbs do sistema.
- Agregação por cisalhamento (*shear aggregation*): partículas hidrofobizadas com tensoativos interagem com um regime hidrodinâmico turbulento o suficiente para que estas possam colidir a uma energia mínima e, assim, as forças hidrofóbicas (que são de curto alcance) atuarem e promoverem a agregação.

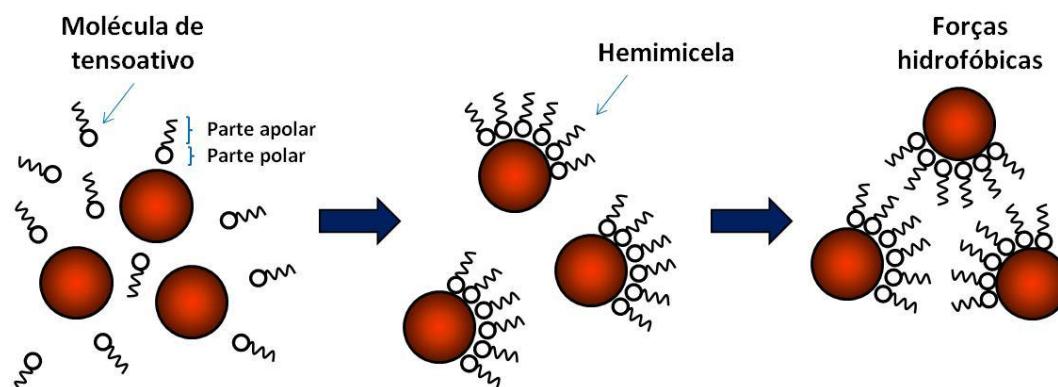


Figura 2.11: Mecanismos de agregação por adição de tensoativos (Fonte: Adaptado de OLIVEIRA e RUBIO, 2011).

Aglomeração é o termo utilizado quando a agregação ocorre com óleos, ou ainda, aglomeração esférica devido ao formato adquirido dos aglomerados (CARISSIMI, 2007). Na aglomeração oleosa ou esférica, um óleo não-polar é adicionado a uma suspensão com partículas hidrofóbicas. O óleo se espalha sobre as superfícies destas partículas formando um filme líquido, recobrindo-as. Se a concentração de óleo é suficiente, as gotas ocupam toda a área interna disponível entre as partículas, propiciando a formação de pontes líquidas interpartículas (efeito capilar), causando a aglomeração (Figura 2.12).

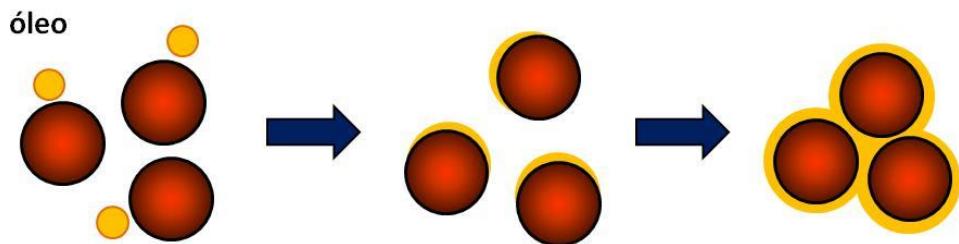


Figura 2.12: Mecanismo de agregação por aglomeração oleosa (Fonte: Adaptado de CAPPONI, 2005).

2.3.2. Mecanismo de agregação por coagulação

A coagulação é também conhecida como homocoagulação ou ainda heteroagregação. Ocorre pela compressão da dupla camada elétrica mediante a adição de eletrólitos inorgânicos. Ocorrendo a adsorção destes íons no plano de cisalhamento (Zeta), neutraliza-se o potencial neste plano reduzindo-se, então, a energia de repulsão entre as superfícies das partículas. Desta forma, passam a atuar as forças de atração e ocorre a agregação das partículas, conforme ilustrado na Figura 2.13.

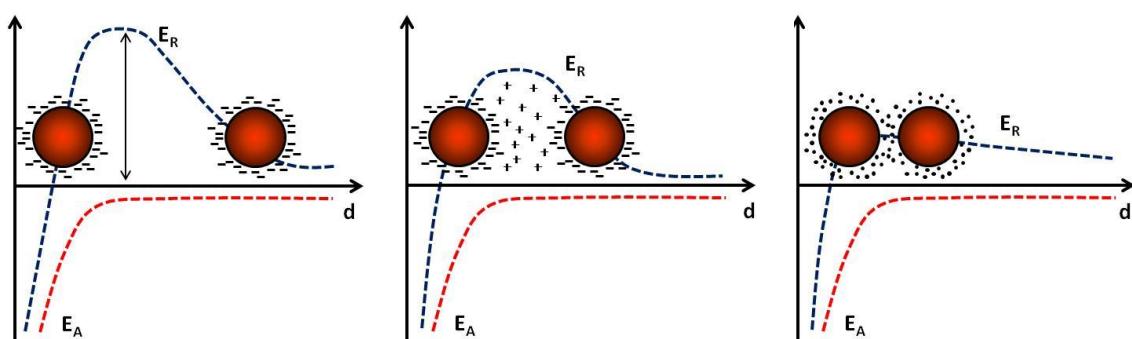


Figura 2.13: Mecanismos de agregação por adição de eletrólitos inorgânicos (homocoagulação) (Fonte: Adaptado de OLIVEIRA e RUBIO, 2011).

Já o mecanismo por heterocoagulação é um pouco mais complexo, pois consiste no fenômeno onde as partículas na dispersão coloidal apresentam cargas opostas (seja por serem de materiais diferentes ou terem diferentes potenciais), para uma mesma condição de pH. Em razão das superfícies das partículas terem cargas contrárias, a atração eletrostática torna-se a principal força de agregação atuante, aumentando a interação partícula-partícula (CARLOS et al., 2005; LETTERMAN et al., 1999). Portanto, é um tipo de agregação que também envolve a interação entre as forças de Van der Waals e duplas camadas elétricas.

Segundo LA MER (1964) o termo coagulação deveria se restringir à desestabilização química de dispersões coloidais onde eletrólitos são adicionados a fim de reduzir o potencial repulsivo da dupla camada elétrica das partículas, permitindo a aproximação e, consequentemente, a agregação. Deste modo, as forças de natureza atrativa superam aquelas de natureza repulsiva. É chamado de coagulante primário, então, aquele sal que produz este efeito.

Entretanto, não é raro encontrar textos que tratam os termos de coagulação e floculação indiscriminadamente como sinônimos. Enquanto a coagulação pode ser considerada um processo químico, a floculação é tida como um processo físico. Floculação significa formar um floco via formação de pontes entre as partículas. Ademais, diferentes mecanismos, reagentes, características físicas e moleculares dos flocos são atribuídos aos dois processos.

Sais do tipo cloreto ou sulfato de alumínio ou ferro são muito utilizados nos processos de coagulação em razão da maior efetividade da compressão da dupla camada elétrica em relação aos sais monovalentes. Isto porque estes sais hidrolisados formam complexos tridimensionais poliméricos com extremos ativos, favorecendo a formação de massas esponjosas que arrastam outras partículas ao sedimentarem, o que leva a um efeito de “varredura” (*sweep aggregation* ou *sweep flocculation*) (VAN BEN SCHOTEN e EDZWALD, 1990; LETTERMAN e VANDERBROOK, 1983; CARISSIMI, 2007; OLIVEIRA e RUBIO, 2011). A coagulação com sais de alumínio e ferro envolve a adsorção de produtos de hidrólise positivamente carregados em partículas negativamente carregadas e, consequentemente, neutralização da carga.

A Figura 2.14 a seguir mostra o potencial zeta de uma dispersão coloidal de carga inicial de -25 mV em função da concentração de diversos eletrólitos. Nota-se que para o sal de alumínio obteve-se reversão da carga com uma dosagem ótima da ordem de 60 mg/L. Naturalmente, a adição do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a uma solução já positivamente carregada somente levou ao aumento da carga desta (HUGHES, 2000).

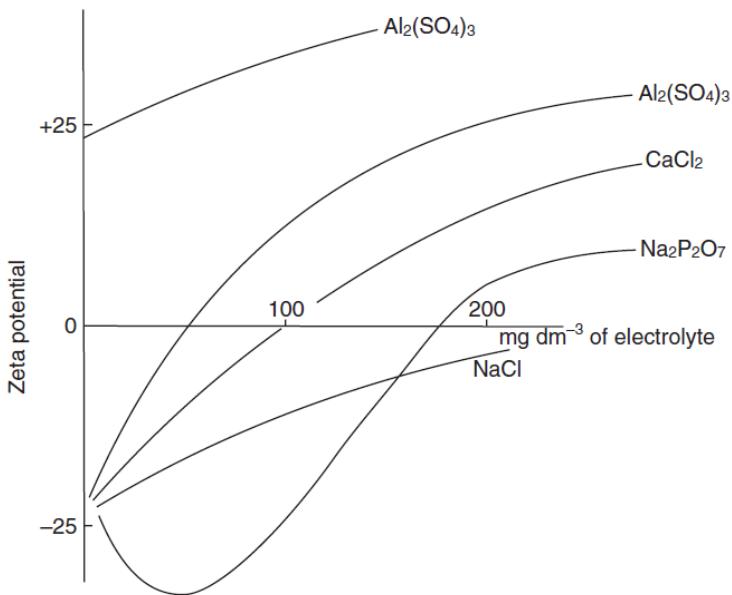


Figura 2.14: Alterações no potencial zeta em função do tipo de eletrólito utilizado (Fonte: HUGHES, 2000).

A regra de Schulze-Hardy afirma que o efeito da coagulação é determinado pela valência do íon com carga oposta à da dispersão coloidal. Uma relação empírica é proposta expressando a razão entre a concentração molar de íons monovalentes, divalentes e trivalentes para a coagulação de colóides: $1 : 1/(2^6) : 1/(3^6)$ ou $100 : 1,6 : 0,13$ (HUGHES, 2000; METCALF e EDDY, 2003).

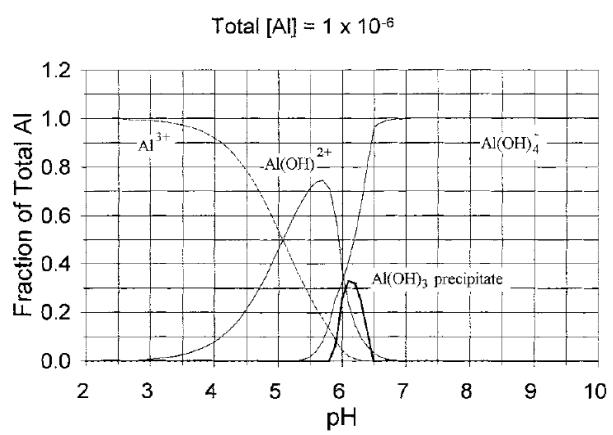
Os íons de ferro e alumínio são muito utilizados como coagulantes por serem positivamente carregados e formarem ligações com os átomos de oxigênio, podendo coordenar até seis moléculas de água, liberando os átomos de hidrogênio e reduzindo o pH da solução. Este processo é conhecido como hidrólise.

A química das reações de hidrólise do alumínio e do ferro é complexa e fortemente dependente do pH. A solubilidade do precipitado do hidróxido de metal é um fator a ser considerado para maximizar o desempenho do coagulante e minimizar a quantidade de Al e Fe residual na água tratada. Para baixos valores de pH, são formados produtos de hidrólise positivamente carregados e íons de Fe^{3+} e Al^{3+} aquosos. Já para altos valores de pH, são formados produtos de hidrólise negativamente carregados, como Al(OH)_4^- e Fe(OH)_4^- (LETTERMAN et al., 1999).

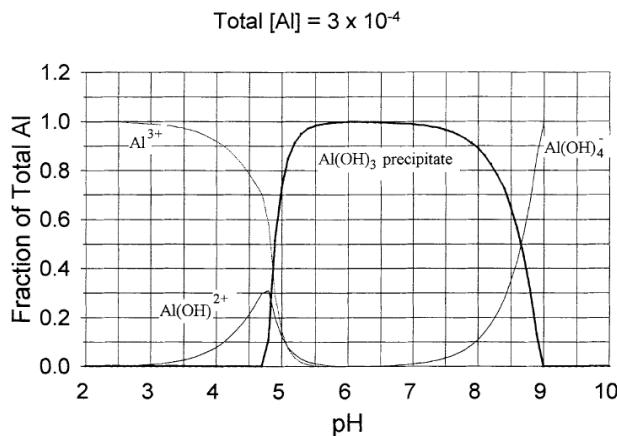
Quando sais de alumínio são adicionados à água, várias reações de hidrólise acontecem dando origem aos seguintes produtos: Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ e Al(OH)_4^- . Espécies poliméricas como $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ e $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ também podem ser formadas (DUAN e GREGORY, 1996).

Conforme exposto por LETTERMAN et al. (1999), a distribuição das espécies de alumínio em equilíbrio depende do pH e da concentração total de Al. A Figura 2.15 ilustra como os produtos de hidrólise do Al são distribuídos de acordo com o pH da solução e da concentração total de Al utilizada.

De acordo com a Figura 2.15 (a), para uma concentração total de Al de $1 \cdot 10^{-6}$ M (ou 0,03 mg Al/L ou 0,33 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}/\text{L}$) uma pequena quantidade de precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ se forma em um pH entre 5,8 e 6,5. Para um pH de 6,1, onde a quantidade de precipitado é máxima, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ são os principais produtos de hidrólise, representado cerca de 70% do total de Al do sistema. Já para uma concentração maior de Al total ($3 \cdot 10^{-4}$ M ou 8,1 mg Al/L ou 89 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}/\text{L}$), nota-se, na Figura 2.15 (b) que o precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ começa a se formar a um pH de 4,7, sendo que perto do pH 9 todo ele se dissolveu para formar $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Durante a maior parte deste intervalo (pH de 5,5 a 8,5) o precipitado é o produto de hidrólise predominante.



(a)



(b)

Figura 2.15: Efeito do pH e da concentração total de alumínio na formação de espécies hidrolisadas: (a) $\text{Al}_T = 1 \cdot 10^{-6}$ M e (b) $\text{Al}_T = 3 \cdot 10^{-4}$ M (Fonte: LETTERMAN et al., 1999).

Nos últimos anos, formas polimerizadas de Al têm sido usadas extensivamente no tratamento de água. O policloreto de alumínio (PAC) é o mais comum, embora o polissulfato de alumínio também venha sendo investigado (VAN BEN SCHOTEN e EDZWALD, 1990). O PAC é um complexo poli-nuclear de íons de alumínio polimerizados, geralmente formulado como $\text{Al}_n(\text{OH})_m(\text{Cl}_3)_{n-m}$. A relação $m/3n$ representa a basicidade deste produto e, devido a esta característica o PAC libera durante a hidrólise, em igualdade de dosagem de íons metálicos, uma quantidade de ácido consideravelmente menor do que a liberada pelo cloreto de alumínio e pelos coagulantes tradicionais, como o sulfato de alumínio, cloreto férrico e sulfato ferroso. Tal fato resulta numa menor variação do pH do meio tratado e, consequentemente, um menor consumo de neutralizante para reajustá-lo ao seu valor original. Acredita-se que para basicidade maior que 75% seu principal produto de hidrólise é o $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (LETTERMAN et al., 1999; CONSTANTINO e YAMAMURA, 2009).

Quando sais de Fe(III) são dissolvidos na água, o íon metálico se hidrata coordenando seis moléculas e formando um íon aquometálico, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Este, por sua vez, pode hidrolisar e formar espécies monoméricas e poliméricas de ferro, cuja formação é altamente dependente do pH. Diversas espécies hidrolisadas podem ser descritas: FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (CHING et al., 1994).

Segundo LETTERMAN et al. (1999), é possível que, para baixos valores de pH (<6,5) e para soluções diluídas, precipitados microcristalinos tornem-se estabilizados e dispersos devido à alta carga superficial positiva. Quando ocorre esta reversão de carga, a remoção de precipitados coloidais por processos de separação sólido-líquido (sedimentação, flotação, filtração) pode se tornar essencialmente impossível. Ânions multivalentes, como sulfato e fosfato, tendem a adsorver sobre a superfície de hidróxidos positivos, reduzindo a carga líquida na superfície e desestabilizando a suspensão de precipitado. Consequentemente, quando a água a ser tratada tiver quantidades significantes de ânions multivalentes, ou quando grandes quantidades forem incluídas pela adição do coagulante (por exemplo, sulfato de alumínio), pode não ocorrer a formação de um precipitado estável a um baixo pH.

Ademais, no tratamento de águas diluídas a baixos valores de pH, a desestabilização por neutralização da carga pode ocorrer à relativamente baixas dosagens de coagulantes. À medida que a dosagem aumenta e um precipitado coloidal estável é formado, a suspensão pode se reestabilizar pela alta carga positiva dos produtos de hidrólise. Desta forma, flocos sedimentáveis não serão formados nesta condição.

2.3.3. Mecanismo de agregação por floculação

A desestabilização de colóides também pode ser realizada pela adição de polímeros hidrossolúveis ao sistema, conhecida por floculação. Estes polímeros, também conhecidos como polieletrolitos ou floculantes, são especialmente benéficos ao tratar problemas como baixa sedimentabilidade dos flocos, uma vez que a capacidade de tratamento pode ser duplicada com a formação de flocos grandes e resistentes, além de aumentar significativamente a taxa de separação sólido-líquido e, ainda, com menores dosagens de outros reagentes. Como desvantagens, pode-se citar o alto custo em determinadas situações, a preocupação com fatores ambientais e a maior sensibilidade à dosagens incorretas (BOLTO e GREGORY, 2007).

Os polímeros floculantes podem ser classificados mediante os seguintes critérios: natureza, carga, hidrofobicidade, peso molecular e estrutura, conforme exposto na Tabela 2.2 (OLIVEIRA e RUBIO, 2011).

Diversos são os mecanismos de interação entre as partículas e as cadeias poliméricas envolvidos no fenômeno da floculação. Dentre eles, os mais discutidos na literatura são os mecanismos via formação de pontes, neutralização de carga (ou adsorção *patch*), *dual flocculation* e *depletion flocculation* (BOLTO e GREGORY, 2007; OLIVEIRA, 2010). Aqui, será abordado apenas o mecanismo de floculação via formação de pontes, por ser o que ocorre com maior freqüência (BIGGS et al., 2000; GLOVER et al., 2000).

Tabela 2.2: Classificação dos polímeros floculantes.

| Característica | Classificação | Exemplos |
|-----------------|---------------------------------|--|
| Natureza | Sintéticos | A maioria dos polímeros comerciais |
| | Naturais | Poliacrilamidas, amidos e biopolímeros (polifenóis) |
| Carga | Catiônicos | Radicais $-NH^{3+}$ |
| | Aniônicos | Radicais $-COO^-$ (policarboxilatos) |
| | Não-iônicos | Polióxido de etileno, poliacrilamidas |
| | Anfóteros | Poliacrilamidas semi-hidrolisadas |
| Hidrofobicidade | Hidrofóbicos, semi-hidrofóbicos | Polióxido de etileno, álcool polivinílico |
| | Hidrofílicos | A maioria dos polímeros |
| Peso molecular | Baixo | $< 10^5$ g/mol |
| | Médio | entre 10^5 g/mol e 10^6 g/mol |
| | Alto | $> 10^6$ g/mol |
| Estrutura | Linear |  |
| | Ramificada |  |

Necessariamente, antes do mecanismo de formação por pontes poliméricas, acontece o fenômeno de adsorção polimérica. Assim, deve existir uma afinidade entre a cadeia polimérica e a superfície da partícula, tal que esta afinidade seja suficiente para superar a perda de entropia associada à adsorção do polímero que, por sua vez, assumirá uma configuração mais restrita do que aquela adquirida quando livre em solução. Esta afinidade não precisa ser grande, desde que tenham muitos pontos de adsorção na partícula. Porém, deve haver também algumas partículas com a superfície livre disponível para facilitar o processo de formação das pontes. Para longas cadeias poliméricas, a chance de que todos os pontos adsorvidos sofram desorção simultaneamente é muito remota, caracterizando uma adsorção irreversível (BOLTO e GREGORY, 2007; BIGGS et al. 2000).

A Figura 2.16 apresenta um modelo largamente aceito na literatura da adsorção da cadeia polimérica, onde são consideradas três conformações superficiais da molécula de polímero: formação de caudas (*tails*), laços (*loops*) e trens (*trains*). Desta forma, segmentos aderem-se à superfície da partícula na forma de trens que, por sua vez ficam separados por estruturas de laços e no final de cada cadeia polimérica existem longas caudas que se projetam na solução (GREGORY e BARANY, 2011).

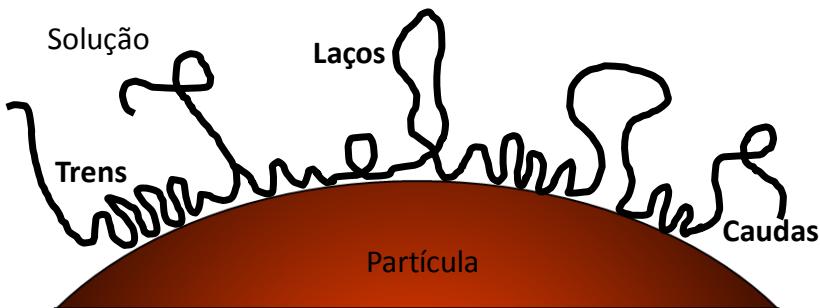


Figura 2.16: Modelo de adsorção da cadeia polimérica (Fonte: BOLTO e GREGORY, 2007).

As interações que podem ocorrer entre a superfície das partículas em solução e os polímeros durante o processo de adsorção podem ser de natureza eletrostática, ponte de hidrogênio e ligação iônica.

Nos mecanismos de interação eletrostática, os polieletrolitos com carga oposta à da superfície das partículas são adsorvidos fortemente devido às forças de atração dos grupos iônicos postos em contato. Já o caso dos polímeros como as poliacrilamidas e óxidos de polietileno, estes podem sofrer adsorção mediante uma interação por pontes de hidrogênio com a superfície da partícula. Por fim, em alguns casos, as ligações iônicas podem caracterizar-se como um interessante mecanismo de interação. Assim, polieletrolitos aniónicos podem

adsorver nas superfícies negativamente carregadas, apesar da repulsão eletrostática, desde que haja concentração suficiente de cátions divalentes, como cálcio e magnésio, por exemplo. Estes são conhecidos por se ligarem muito fortemente à grupos carboxil dos polímeros e servirem de pontes entre estes grupos e os sítios negativos da superfície das partículas (GREGORY e BARANY, 2011; BOLTO e GREGORY, 2007; BERG et al., 1993; RUBIO e KITCHENER, 1976).

Controlar as estruturas dos agregados formados durante o processo de formação de pontes poliméricas exige certa perícia. A química, a carga e a dosagem do polímero além da carga superficial da partícula, do pH da solução e do regime de mistura, são importantes parâmetros a serem considerados para a eficácia do processo. A quantidade adsorvida das cadeias poliméricas não deve ser muito elevada, ao ponto da superfície da partícula estar extremamente recoberta e com sítios de adsorção disponíveis insuficiente. Tal situação levaria à reestabilização do sistema, já que uma condição essencial para a floculação por pontes poliméricas ocorrer é ter uma parte da superfície da partícula livre para permitir a adesão dos segmentos das cadeias poliméricas adsorvidas em outras partículas.

A cinética de formação dos flocos, ilustrada esquematicamente na Figura 2.17, pode ser explicada considerando as etapas seguintes (BOLTO e GREGORY, 2007; CARISSIMI, 2007; OLIVEIRA e RUBIO, 2011):

- Mistura e adsorção: difusão do polímero sob condições hidrodinâmicas turbulentas, seguida de adsorção na interface sólido-líquido (Figura 2.17 a). A molécula, adsorvida na superfície da partícula em um ou mais sítios ativos, deixa livre o restante da cadeia que se estende pela solução;
- Configuração: conformação superficial do polímero formando laços, caudas e trens (Figura 2.17 b). Tal conformação depende do tamanho da cadeia (peso molecular), flexibilidade da cadeia, densidade de carga (% de hidrólise), energia de interação entre o polímero e o colóide, natureza química e física dos sítios superficiais das partículas e competição entre o polímero e outras moléculas presentes na solução;
- Formação das pontes poliméricas por adsorção dos laços e caudas (Figura 2.17 c). Quanto maior quantidade de laços e caudas disponíveis, maior será o número de pontes formadas e, consequentemente, maior será a resistência dos flocos. Conforme dito anteriormente, a disponibilidade de sítios nas partículas para acomodar os laços das partículas vizinhas é de extrema importância para garantir a eficiência desta etapa.

- Floculação: formação dos flocos primários e crescimento dos flocos sob agitação lenta e posterior sedimentação (Figura 2.17 d). Entretanto, para o processo de separação sólido-líquido via flotação por ar dissolvido, não é necessária a formação de flocos grandes.

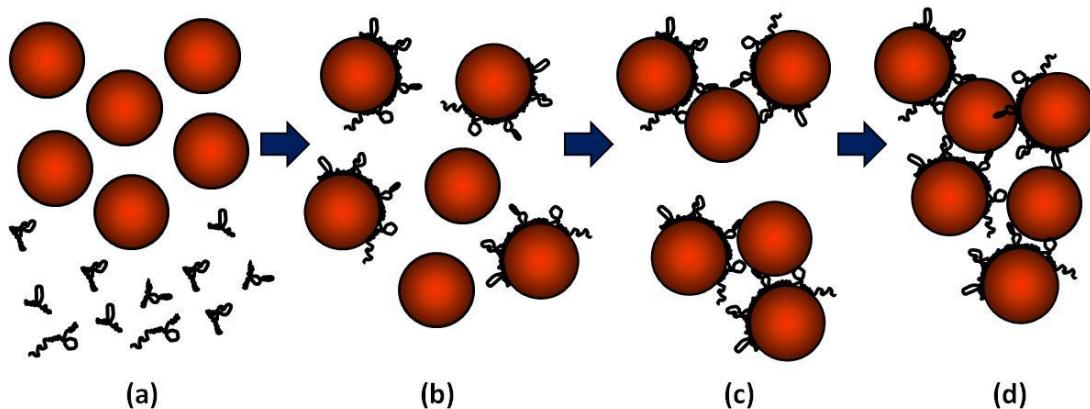


Figura 2.17: Etapas envolvidas na floculação pelo mecanismo de pontes poliméricas: (a) difusão das moléculas de polímero; (b) conformação das cadeias poliméricas; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos (Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2010).

O principal uso dos polímeros orgânicos no tratamento de água é como um auxiliar de coagulação quando sais de alumínio ou ferro são usados como coagulantes primários. Assim, o uso de um polieletrólico apropriado associado ao coagulante pode gerar um floco forte, denso e de formato regular, o que levaria a uma sedimentação mais eficiente.

As partículas produzidas pela agregação com sais inorgânicos geralmente têm uma carga superficial levemente positiva ou negativa (a depender das condições da coagulação e da dosagem utilizada). Assim, para coágulos de caráter levemente positivo uma poliacrilamida aniónica de baixa ou média densidade de carga e alto peso molecular é mais apropriada. Desta forma, o uso deste polímero nestas condições pode resultar em menores dosagens de coagulante requeridas (BOLTO e GREGORY, 2007).

2.4. Processos convencionais de separação sólido-líquido por sedimentação

A sedimentação é um dos tipos de processos de separação sólido-líquido que se fundamentam na diferença entre as densidades das partículas e do fluido. A remoção das partículas sólidas da corrente líquida se dá pela ação das forças da gravidade, do empuxo e de resistência ao movimento. Tais características conferem baixo custo e simplicidade operacional para o processo. Podem ser denominados espessadores ou clarificadores a depender do produto de interesse, sólido ou líquido, respectivamente.

Basicamente, os sedimentadores são tanques de concreto dotados de um mecanismo de raspagem para carrear o material sedimentado até o ponto de retirada. Os tipos de espessadores variam em função da geometria ou forma de alimentação do equipamento. Desta forma, segundo apresentado por CARISSIMI (2007), os sedimentadores podem ser categorizados em sedimentadores de fluxo horizontal e sedimentadores de alta taxa.

2.4.1. Sedimentadores de fluxo horizontal

Os sedimentadores de fluxo horizontal são ditos convencionais e podem ser tanques retangulares ou circulares, cuja massa líquida se movimenta de um ponto a outro com uma velocidade v_0 , enquanto as partículas sedimentam a uma velocidade v_s . São definidas três regiões nestes sedimentadores: a de líquido clarificado, a de sedimentação livre e a de compactação.

2.4.2. Sedimentadores de alta taxa

Os sedimentadores de alta taxa surgiram da evolução dos sedimentadores com fundos múltiplos que, por sua vez, eram baseados no princípio proposto por Hazen, que em 1904 afirmava que a ação de um tanque de sedimentação dependia de sua área e não de sua profundidade. Assim, diversas subdivisões de áreas produziriam um aumento linear da capacidade de trabalho destes equipamentos além de aumentar a eficiência de sedimentação, já que a área efetiva de sedimentação é dada pela soma das áreas projetadas de cada placa/lamela.

As unidades de espessamento de alta capacidade mais comuns são os sedimentadores de lamelas ou de placas paralelas (Figura 2.18). Este tipo de instalação é bastante adequado quando se deseja aumentar a eficiência de decantadores já construídos ou ainda em aplicações que exigem áreas de construção bem reduzidas.

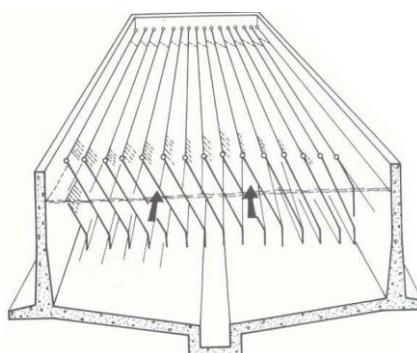


Figura 2.18: Sedimentador de alta taxa (Fonte: CARISSIMI, 2007).

2.5. Processos convencionais de separação sólido-líquido por flotação

A flotação teve seu início no processamento mineral visando à separação seletiva das partículas minerais valiosas dos minerais de ganga, a fim de obter um concentrado com um teor elevado do mineral de interesse. Quanto ao emprego da flotação no tratamento de águas residuárias e de esgoto doméstico, a flotação por ar dissolvido (FAD) vem se destacando pela grande aplicabilidade do processo na remoção de sólidos, íons, material orgânico e algas da água e também no espessamento de lodo biológico, entre outros.

No entanto, diversos processos que se baseiam no princípio da flotação, além da flotação por ar dissolvido, podem ser citados como: eletroflotação, flotação por ar induzido (FAI), flotação Jameson ou flotação a jato, flotação centrífuga, floculação-flotação (FF[®]), etc. (RUBIO et al., 2002; ROSA e RUBIO, 2005).

Os processos de flotação geralmente são classificados de acordo com o método de geração de bolhas. Portanto, dentre os métodos convencionais de geração de bolhas pode-se citar a eletroflotação, flotação por ar dissolvido (FAD) e flotação por ar induzido (FAI).

2.5.1. Eletroflotação

A eletroflotação é um método no qual microbolhas de oxigênio e hidrogênio são geradas a partir da eletrólise de soluções aquosas diluídas, sendo a água reduzida a hidrogênio no cátodo e oxidada a oxigênio no ânodo. O diâmetro médio das microbolhas varia de 10 a 40 µm. A formação de bolhas extremamente finas e uniformes é a principal vantagem do processo, sobretudo na remoção de colóides e nanopartículas onde a turbulência não é desejada. Entretanto, configuram-se como desvantagens: substituição periódica dos eletrodos consumidos, emissão de H₂, custos com eletricidade, necessidade de elevada condutividade em águas de processo, menor capacidade de tratamento comparado a outras técnicas e o elevado volume de lodo gerado (CARISSIMI, 2007; RUBIO et al., 2002).

2.5.2. Flotação por ar induzido (FAI)

Na flotação por ar induzido (FAI), também conhecida por flotação por ar disperso, as bolhas são mecanicamente formadas por uma combinação de rápida agitação e injeção de ar dentro da célula de flotação (Figura 2.19). O ar (ou gás), introduzido no topo, e depois de

passar pelo estator, que fica em torno do rotor, fragmenta as bolhas de ar gerando bolhas da ordem de 700 a 1500 μm (RUBIO et al., 2002). O sistema FAI tem como principais características o regime turbulento, a alta cinética de flotação e a elevada razão ar-líquido (CARISSIMI, 2007). Este sistema é muito utilizado no beneficiamento de minérios e na área ambiental, no tratamento de águas oleosas e será melhor abordado no tópico 2.6.

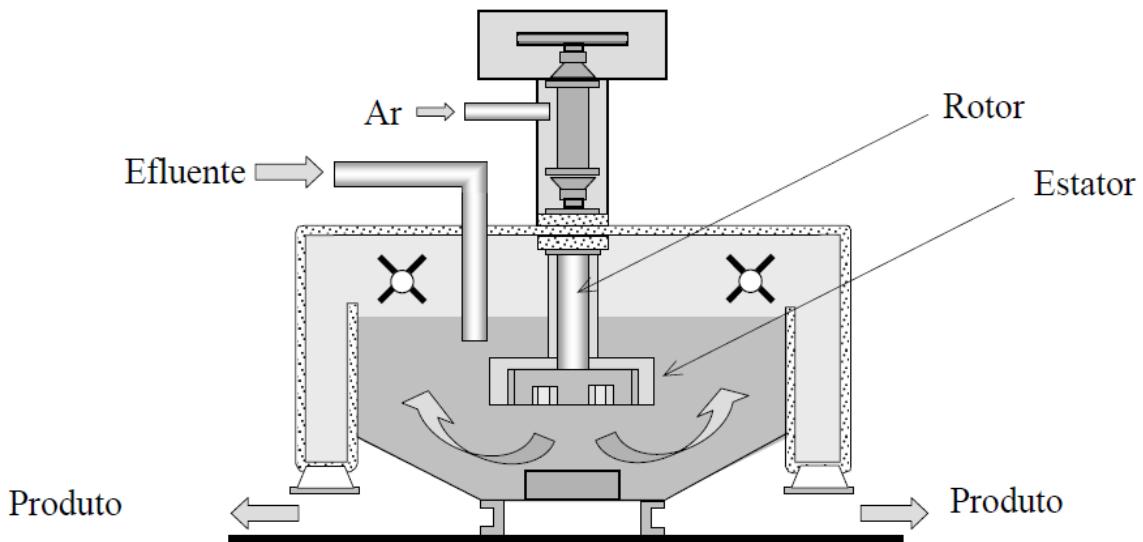


Figura 2.19: Célula de flotação por ar induzido (FAI) (Fonte: CARISSIMI, 2007).

2.5.3. Flotação por ar dissolvido (FAD)

Reconhecida como um método de separação de partículas no início do século XX, a flotação por ar dissolvido, desde então, tem sido aplicada em diversas áreas no tratamento de efluentes industriais. Diversas aplicações da FAD têm sido relatadas, notadamente na remoção de compostos orgânicos, íons, microorganismos, óleos, graxas e corantes, tratamento de águas de processo para o controle de corrosão, remoção de odor e material suspenso (colóides, partículas finas e ultrafinas), esgoto doméstico, espessamento de lodo, entre outras (RODRIGUES e RUBIO, 2007; RUBIO et al., 2002).

No processo FAD, o ar (ou gás) é dissolvido na água sob pressão (3 a 6 atm) em um saturador. A água saturada com ar, por sua vez, é injetada no tanque com o efluente a ser tratado através de dispositivos constritores de fluxo (válvula agulha, venturi, placa de orifício) à pressão atmosférica. A redução da pressão no fluxo de água saturada faz com que a água fique supersaturada e o ar em excesso passa a ser liberado sob a forma de microbolhas que irão se aderir às partículas ou gotículas em suspensão e promover a flotação. A Figura 2.20 ilustra um

foco de carvão ativado sendo coletado (flotado) pelas microbolhas geradas na FAD. O tamanho médio das microbolhas geradas é da ordem de 30 a 100 μm , conforme ilustrado na Figura 2.21.

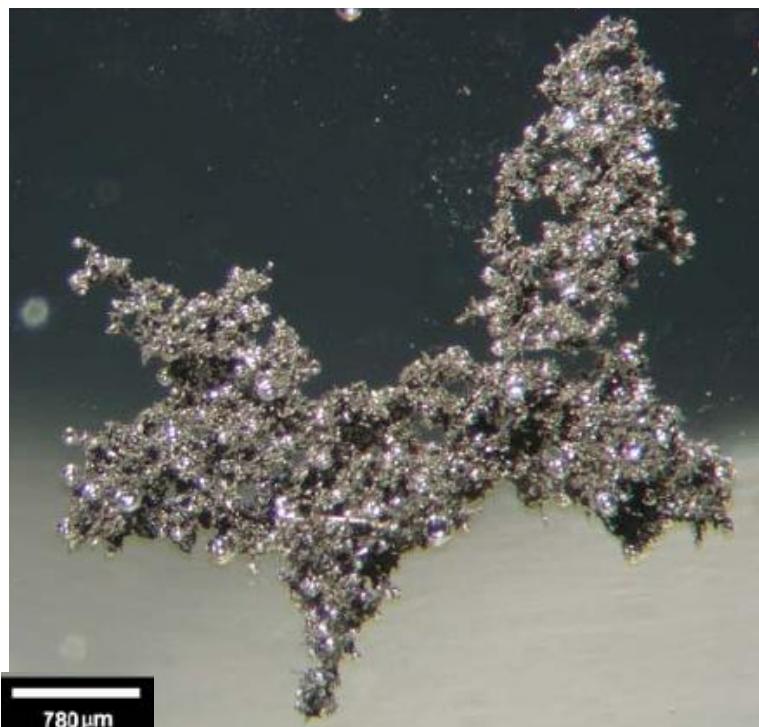


Figura 2.20: Fotomicrografia de um floco de carvão ativado sendo coletado por microbolhas geradas por flotação por ar dissolvido (Fonte: OLIVEIRA et al. 2010).

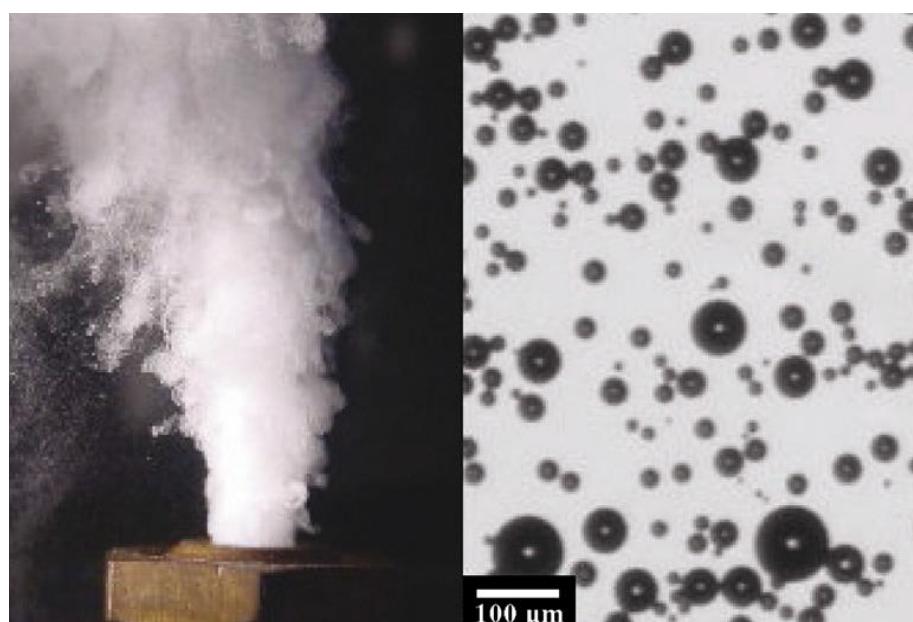


Figura 2.21: Geração de microbolhas em meio aquoso e imagem digital para medida das microbolhas (Fonte: Rodrigues e Rubio, 2007).

Os principais componentes de um processo do tipo FAD são: bomba de pressurização, sistema de injeção de ar, vaso saturador, válvula despressurizadora, sistema de adição de reagentes, tanque de flotação. A Figura 2.22 ilustra um esquema de unidade de flotação por ar dissolvido.

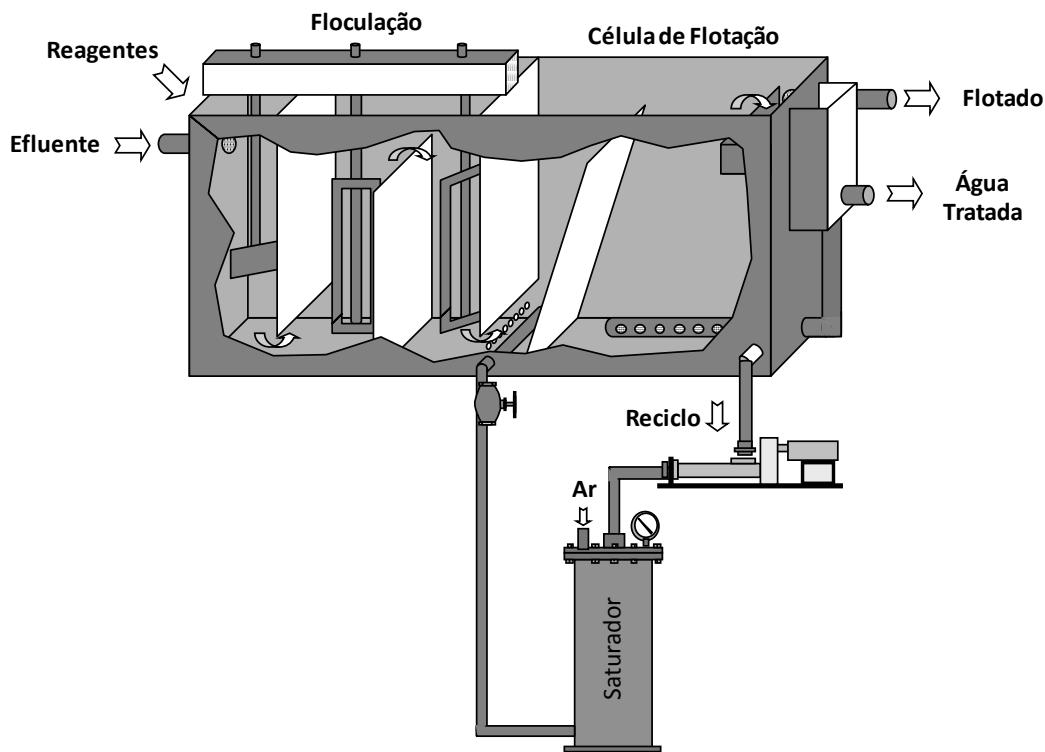


Figura 2.22: Sistema de flotação por ar dissolvido (Fonte: ROSA, 2002).

Três etapas são fundamentais em um sistema FAD e determinam a eficiência do processo: a dissolução do ar na água, a redução da pressão com formação das microbolhas e a adesão bolha-partícula (RODRIGUES, 2004). Ademais, reagentes hidrofobizantes, coagulantes, floculantes e tensoativos exercem um papel significante na otimização de vários micromecanismos envolvidos, uma vez que estes modificam as características superficiais/interfaciais do sistema bolha-partícula (CARISSIMI, 2007).

Dissolução do ar na água

A saturação do ar na água é diretamente proporcional à pressão e inversamente proporcional à temperatura. Desta forma, a quantidade teórica de gás a ser dissolvida na água segue a Lei de Henry. Assim, quando a água saturada com ar a uma pressão P é injetada na

câmara de flotação à pressão atmosférica, a quantidade teórica de ar disponível para a flotação é dada pela equação a seguir:

$$V_a = K \cdot P_{sat} \quad (2.14)$$

onde:

V_a – volume teórico de ar disponível para a flotação por litro de água saturada;

K – constante de Henry, expressa a solubilidade do gás por litro de água à pressão atmosférica em função da temperatura;

P_{sat} – pressão de saturação.

Entretanto, os saturadores não operam com total eficiência (100% de saturação) e, além disso, a quantidade de ar liberado depende também das condições de mistura no ponto de pressão reduzida (válvula agulha, tubo do tipo venturi). Portanto, um fator de correção (f) deve ser incorporado à Equação (2.14), para corrigir a real quantidade de ar injetada no tanque de flotação. Saturadores empacotados trabalham com uma eficiência de saturação de 80 a 95%, enquanto que os não-empacotados possuem menores eficiências (EDZWALD, 2010).

Quanto à operação de um sistema FAD, esta pode ser realizada de três modos (DEZOTTI, 2008; RODRIGUES, 2004):

- Pressurização total do efluente: é um processo muito usado quando as partículas a serem removidas requerem um grande número de bolhas de ar. Requer menores pressões de saturação já que a probabilidade de adesão bolha-partícula é favorecida. Entretanto, quando há a necessidade de uma etapa de pré-flocação este sistema não é indicado, pois o efeito cisalhante da bomba e a passagem pela válvula reguladora de pressão podem romper os flocos formados.
- Pressurização parcial do efluente: normalmente empregado quando as partículas são suscetíveis ao efeito da bomba (menor ruptura dos flocos), logo o custo com o bombeamento é reduzido. Este processo também é indicado quando a concentração de partículas suspensas é baixa.
- Pressurização parcial do efluente clarificado (Figura 2.22): geralmente empregado quando a coagulação-flocação é necessária e as partículas floculadas são mecanicamente frágeis. Por outro lado, o reciclo do efluente tratado acarreta um aumento da carga hidráulica, necessitando de um tanque de flotação de maior

capacidade, já que o efluente reciclado constitui cerca de 20 a 50% do efluente total alimentado ao tanque.

Redução da pressão com formação das microbolhas

Conforme explicado anteriormente, a formação das microbolhas é decorrente da cavitação (nucleação) da água saturada com ar/gás a pressões elevadas quando ocorre uma redução na pressão em razão do estreitamento do dispositivo constritor de fluxo, conforme o princípio de Bernoulli. A Figura 2.23 a seguir ilustra a formação das microbolhas através de um tubo Venturi (*cavitation tube*). Válvulas do tipo agulha e placas de orifício também são utilizadas para a formação das microbolhas.



Figura 2.23: Formação das microbolhas através do processo de cavitação (Fonte: ERIEZ, 2013)

De acordo com EDZWALD (2010), para uma nucleação homogênea o diâmetro crítico de bolha (d_{CB}) pode ser predito pela Equação 2.15, onde σ é a tensão superficial da água e ΔP é a queda de pressão devido ao dispositivo redutor de pressão. De acordo com esta equação, o tamanho do núcleo crítico é inferior a $1\mu\text{m}$ para diferença de pressão de 400-600 kPa, comumente encontrado nas aplicações de FAD. Nota-se, ainda na Equação 2.15, que a diminuição da tensão superficial da água diminui o tamanho da bolha. Portanto, o uso de tensoativos (surfactantes) ao sistema pode levar à formação de microbolhas com alta eficiência mesmo a pressões mais baixas (203 – 304 kPa), conforme resultados apresentados por FÉRIS e RUBIO (1999).

$$d_{CB} = \frac{4\sigma}{\Delta P} \quad (2.15)$$

Estudos baseados na caracterização de tamanho de bolhas por análise de imagens, realizados por RODRIGUES (2004), mostraram que o diâmetro médio de bolha permanece constante entre 33 e 38 μm para uma faixa de pressão que variou de 196 a 588 kPa (3 a 6 kgf/cm²), sendo que todas as bolhas apresentaram tamanho menor que 120 μm . A Figura 2.24 ilustra tais resultados obtidos pelo autor citado.

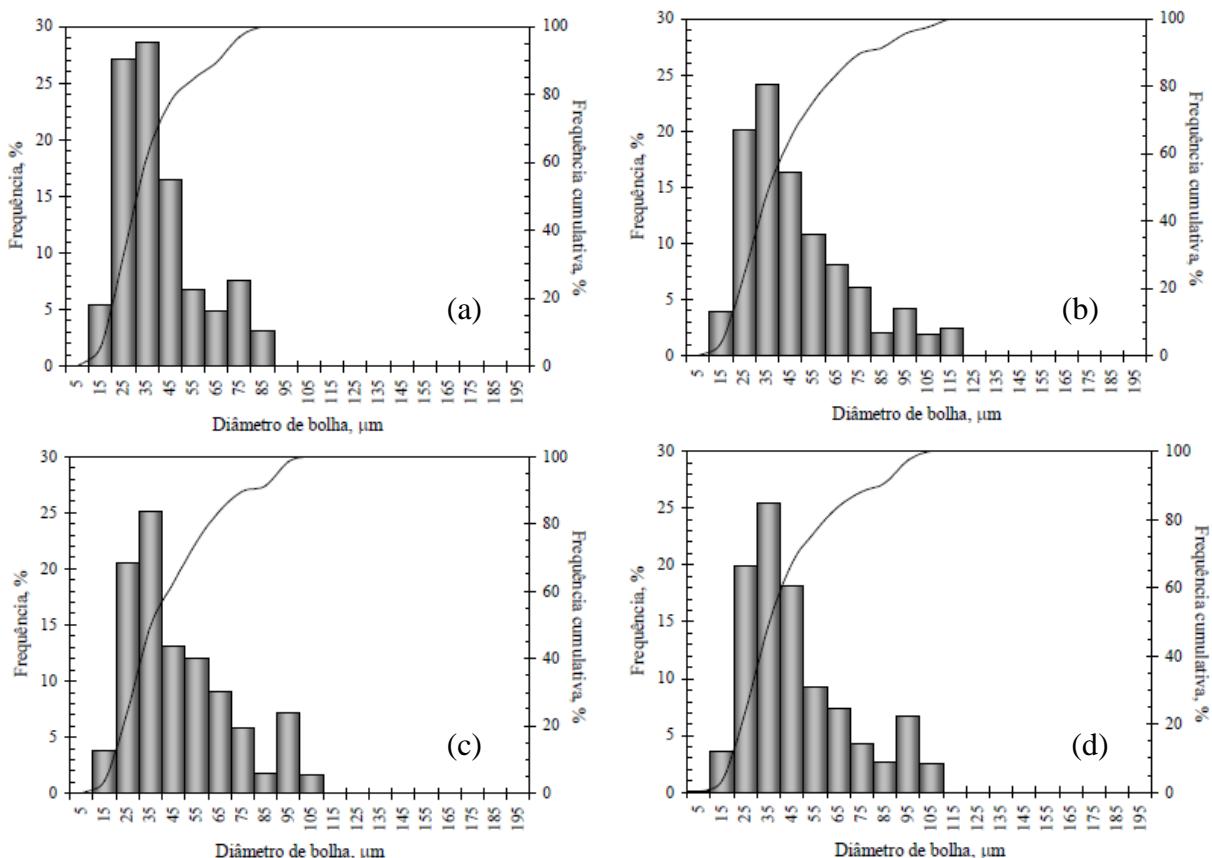


Figura 2.24: Efeito da pressão de saturação na distribuição do tamanho médio de bolha gerada por ar dissolvido: (a) 294 kPa, (b) 392 kPa, (c) 490 kPa e (d) 588 kPa (Fonte: RODRIGUES, 2004).

NUNES et al. (2007) obtiveram conclusões semelhantes a RODRIGUES (2004), com a análise de distribuição do tamanho de bolha pela técnica de espalhamento de luz (Mastersizer 2000SM® da Malvern Instruments), onde foi possível afirmar, a partir dos resultados obtidos, que acima de 4 kgf/cm² não há variação significativa no tamanho médio de bolhas.

O processo de formação das bolhas ocorre em duas etapas: nucleação da bolha ($< 1 \mu\text{m}$) seguida rapidamente pelo crescimento da bolha através da coalescência. De fato, as bolhas crescem também devido à diminuição da pressão hidrostática, à medida que ascendem no tanque de flotação. Contudo, em relação à FAD, a coalescência é o fenômeno de maior importância (EDZWALD, 2010).

Algumas características do sistema FAD podem alterar o número e o tamanho das bolhas: fatores físicos, como a pressão de saturação, temperatura e o tipo de válvula redutora de pressão, e fatores químicos do efluente como a tensão superficial e a presença de eletrólitos.

Adesão bolha-partícula

A formação de agregados bolha-partícula na FAD pode ser explicada por dois principais mecanismos: colisão e adesão das partículas com as bolhas pré-formadas e o crescimento dos núcleos de bolhas formados na superfície das partículas (nucleação) (EDZWALD, 1995). Uma maior compreensão da interação bolha-partícula é fundamental para melhorar o desempenho do processo de flotação. Assim sendo, os principais mecanismos para a ocorrência da flotação podem ser descritos por modelos probabilísticos, conforme representado pela Equação (2.16), destacado por OLIVEIRA (2010).

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_p \cdot P_r \cdot P_n \cdot P_o \cdot P_{arr} \quad (2.16)$$

onde: P_f é a probabilidade de flotação, P_c é a probabilidade de colisão, P_a é a probabilidade de adesão, P_p é a probabilidade de permanência (resistência na ascensão), P_r é a probabilidade de remoção ou coleta do produto flotado, P_n é a probabilidade de nucleação ou geração de bolhas em interfaces sólido ou líquido/solução, P_o é a probabilidade de oclusão (aprisionamento) de bolhas em agregados (coágulos ou flocos) em formação e P_{arr} é a probabilidade de arraste.

A colisão de uma partícula com uma bolha é especialmente influenciada por fatores físicos como tamanho de partícula e da bolha, densidade da partícula e do líquido, e em geral, por fatores hidrodinâmicos tais como viscosidade do líquido, força de cisalhamento (líquido/partícula), força de atração gravitacional, inércia, quantidade de movimento das partículas (partículas grossas), difusão ou movimento browniano (partículas finas e ultrafinas), turbulência, entre outros. É uma função do movimento relativo de partículas e bolhas, sendo independente da hidrofobicidade da partícula (SANTANA, 2007).

A adesão bolha-partícula é a etapa mais importante da flotação. Para que a adesão ocorra é necessário o deslocamento do filme líquido da bolha de ar pela superfície mineral da partícula. Entretanto, tal fenômeno só ocorre se a força de interação resultante entre a superfície da partícula e a bolha de ar for de caráter atrativo, condição determinada pela hidrofobicidade da superfície mineral. Assim, o processo de adesão é dependente do tamanho de bolha e da

partícula, propriedades superficiais da fase dispersa, temperatura, propriedades físico-químicas da fase contínua e condições hidrodinâmicas (TABOSA, 2007).

Assim, pode-se dividir o processo de adesão em três etapas (MONTE e PERES, 2002):

- Indução: tempo que leva após a colisão, para a partícula localizar-se no ponto onde ocorre a adesão propriamente dita. Depende do ângulo de contato, das forças interfaciais, da energia de colisão e da hidratação da superfície da partícula. Inclui o afinamento inicial do filme ou película líquida;
- Ruptura do filme ou película líquida: depende basicamente do ângulo de contato;
- Deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio ou expansão da linha trifásica: corresponde à restauração do equilíbrio. Depende do ângulo de contato, do tipo de tensoativo e da rugosidade das partículas.

A eficiência da adesão é definida como a fração de partículas que colidiram e apresentaram um tempo de deslizamento ou de contato maior que o tempo de indução, tempo necessário para o afinamento e deslocamento do filme hidratado das interfaces sólido/líquido e líquido/ar (DOBBY e FINCH, 1987). A Figura 2.25 ilustra o fenômeno de captura bolha-partícula.

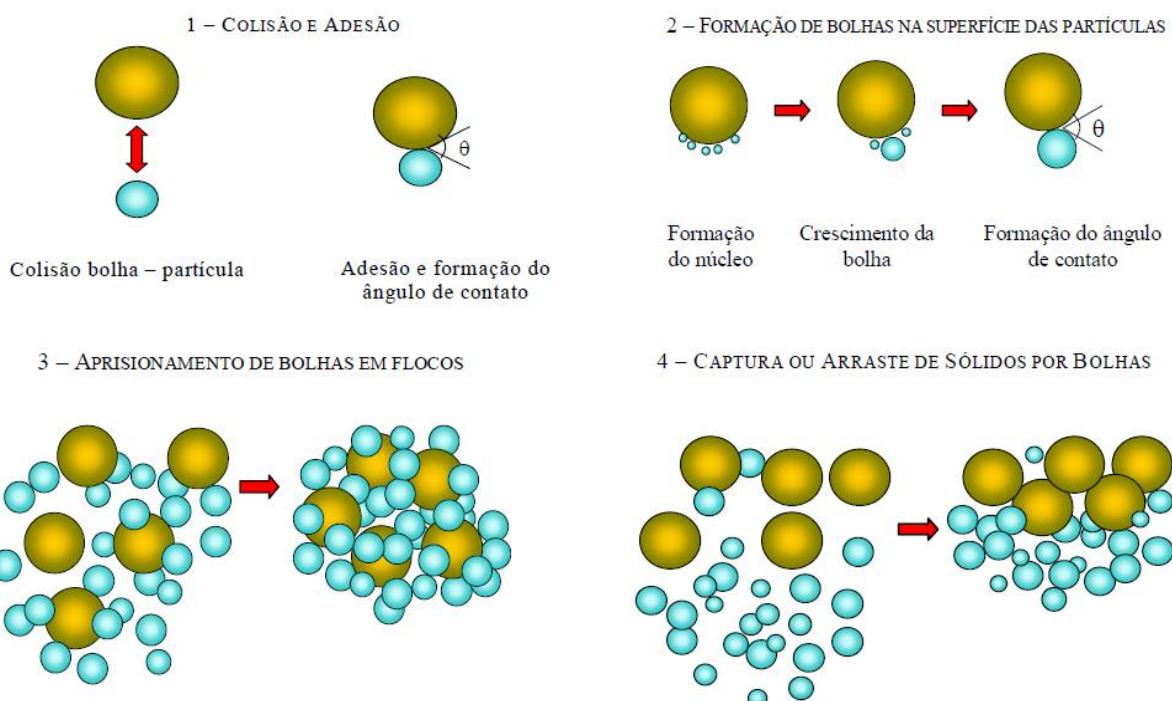


Figura 2.25: Fenômenos de colisão, adesão, nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas de ar na flotação por ar dissolvido (Fonte: CARRISIMI, 2007).

A probabilidade de permanência do agregado bolha-partícula (resistência), P_p , inclui os subprocessos de ascensão dos agregados bolha-partícula e sua recuperação com o produto flotado. Dois fatores são decisivos nesta etapa: o primeiro está relacionado ao cisalhamento na ascensão entre as próprias partículas e o segundo com o fenômeno de ruptura via colapso das unidades bolha-partícula. A probabilidade de arraste (P_{arr}) é função da relação entre a força de empuxo das bolhas em ascensão e a densidade dos agregados suspensos (TABOSA, 2007).

As probabilidades de nucleação P_n e de oclusão (P_o) de bolhas de ar nos flocos não dependem da hidrofobicidade das partículas, permitindo portanto, a flotação de partículas hidrofílicas. Parte do ar dissolvido na água não é convertido em bolhas ao passar pela válvula agulha, permanecendo em solução, “nucleando” e crescendo na superfície da partícula (Figura 2.26a).

O fenômeno de oclusão das bolhas, também conhecido como *entrapment* (Figura 2.26b), ocorre quando estas entram e permanecem dentro do floco. Como consequência, a densidade do agregado bolha- partícula cai drasticamente. A nucleação e a oclusão de bolhas nos agregados são dependentes da concentração de ar dissolvido na água, do tempo de residência, da eficiência na geração das microbolhas e da concentração de partículas (RODRIGUES E RUBIO, 2007).

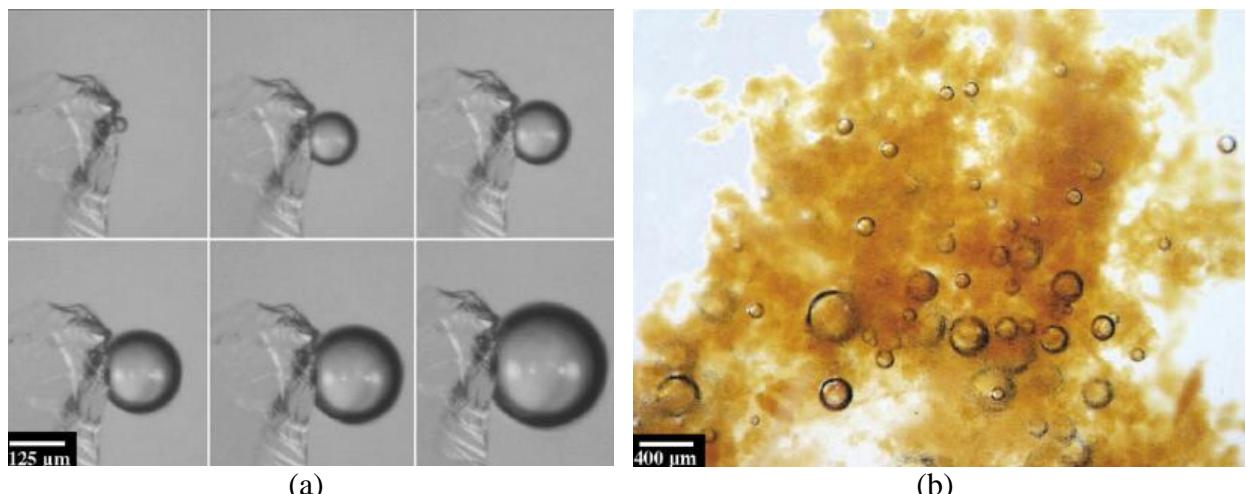


Figura 2.26: Nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo (a) e bolhas aprisionadas (*entrapment*) dentro de um floco de hidróxido de ferro (b) (Fonte: RODRIGUES E RUBIO, 2007).

Por fim, a probabilidade de remoção do produto flotado, P_t , está relacionada com a capacidade de transporte das unidades bolha-partícula ao concentrado final via coleta mecânica.

Portanto, este fator é controlado pelo grau de hidrofobicidade (ângulo de contato), pelos tamanhos de partículas, bolhas e agregados e por parâmetros físicos como o percentual de sólidos e ação mecânica do raspador do produto flotado (CARISSIMI, 2007).

2.6. Flotação de minérios

O processo de flotação tem sido usado extensivamente como uma separação rápida e eficiente de minerais de valor, dos minerais de ganga associados, baseados na diferença de hidrofobicidades destes componentes, seja ela natural ou induzida por reagentes químicos (CHAU et al., 2009).

Durante a flotação direta, são exploradas as diferenças nas características de superfície das espécies minerais presentes no sistema. Desta forma, partículas do mineral de interesse presentes em meio aquoso são separados da ganga por serem hidrofóbicas e se aderirem às bolhas de ar. Isto leva à formação de um agregado bolha-partícula de densidade aparente menor que o fluido que será conduzido até a superfície, formando uma espuma que será separada na corrente de flotado. As demais espécies minerais presentes na polpa, por serem hidrofílicas, são removidas do equipamento na linha de afundado.

A flotação é incontestavelmente a mais importante e versátil técnica para o processamento mineral. Não há outro método de tratamento de minérios que tenha promovido tamanhos avanços dentro da prática metalúrgica. Tanto o seu uso como sua aplicação, tem sido expandido para tratar minérios de baixo teor e minerais complexos que, a partir do aperfeiçoamento de novas tecnologias, passaram a ser depósitos economicamente lavráveis. (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

STECHEMESSE e NGUYEN (1999) ressaltam que a adesão das partículas às bolhas de ar constitui o mais importante microprocesso da flotação, uma vez que a adesão irá determinar uma separação seletiva entre os minerais hidrofóbicos/hidrofobizados dos hidrofílicos/hidrofilizados. Este é o mecanismo base no processo de flotação, controlado pelas propriedades química e físico-química da superfície das partículas e das bolhas.

As propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas que determinam a flotabilidade dos minerais estão diretamente relacionadas com sua polaridade. Partículas minerais hidrofóbicas/hidrofobizadas têm sua superfície essencialmente não-polar, pois não reagem com os dipolos da água (a associação entre as moléculas de água é mais forte que a interação entre as moléculas de sólido e água), apresentando maior afinidade por ar. Já as espécies hidrofílicas

são aquelas cuja superfície é de caráter polar ou iônico e se hidratam rapidamente (fenômeno conhecido por “molhabilidade”) possuindo maior afinidade com a água (OLIVEIRA, 2004).

A teoria da flotação é complexa, pois envolve três fases (sólido, líquido e gás) com muitos subprocessos e interações, ainda não completamente compreendidos. Envolve uma série de mecanismos de transporte de massa, sejam eles seletivos ou não-seletivos, os quais afetam tanto recuperação quanto o teor do concentrado.

O processo de recuperação de partículas por flotação compreende três mecanismos básicos (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006):

- i. Colisão e adesão seletiva (*attachment*) de partículas com as bolhas de ar, conhecido por *true flotation* (flotação “real” ou verdadeira);
- ii. Arraste hidrodinâmico (*entrainment*) de partículas à zona de espuma;
- iii. Aprisionamento físico (*entrapment*) de partículas entre os agregados bolha-partícula;

A adesão de partículas minerais às bolhas de ar é o mais importante mecanismo e é responsável pela maior quantidade de partículas recuperadas no concentrado. Embora a flotação “real” seja o mecanismo dominante na recuperação de minerais de valor, a eficiência da separação é também dependente do grau de *entrainment* (arraste hidrodinâmico) e *entrapment* (aprisionamento físico) do sistema. Ao contrário da flotação “real”, que é quimicamente seletiva às propriedades de superfície, tanto a ganga quanto os minerais de valor podem ser recuperados por arraste hidrodinâmico, oclusão em agregados ou ainda arraste por *slime coating*, fenômeno conhecido pelo recobrimento por ultrafinos ou lamas. Na prática industrial, *entrainment* de partículas indesejadas é comum, sendo necessários vários estágios de flotação, chamados circuitos, para alcançar uma qualidade economicamente aceitável do concentrado.

A Figura 2.27 ilustra os mecanismos envolvidos na recuperação de partículas.

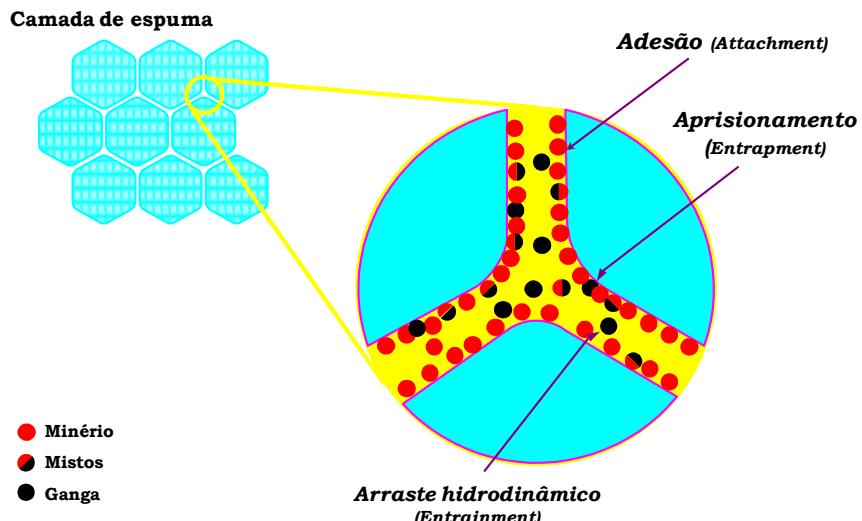


Figura 2.27: Mecanismos de recuperação (Fonte: CAPPONI, 2009).

Segundo MAO (1998) apud SANTANA (2011) o desempenho do processo de flotação depende de vários fatores: químicos, operacionais e de equipamentos, os quais afetam fortemente os diversos subprocessos da separação mineral (Figura 2.28). Todas as fases envolvidas na operação de flotação (partículas, água e bolhas de ar) interagem entre si e com outras espécies presentes na polpa, como as moléculas de reagentes e os íons dissolvidos na água, conforme estudos realizados por SANTOS et al. (2012) e SANTOS et al. (2010).

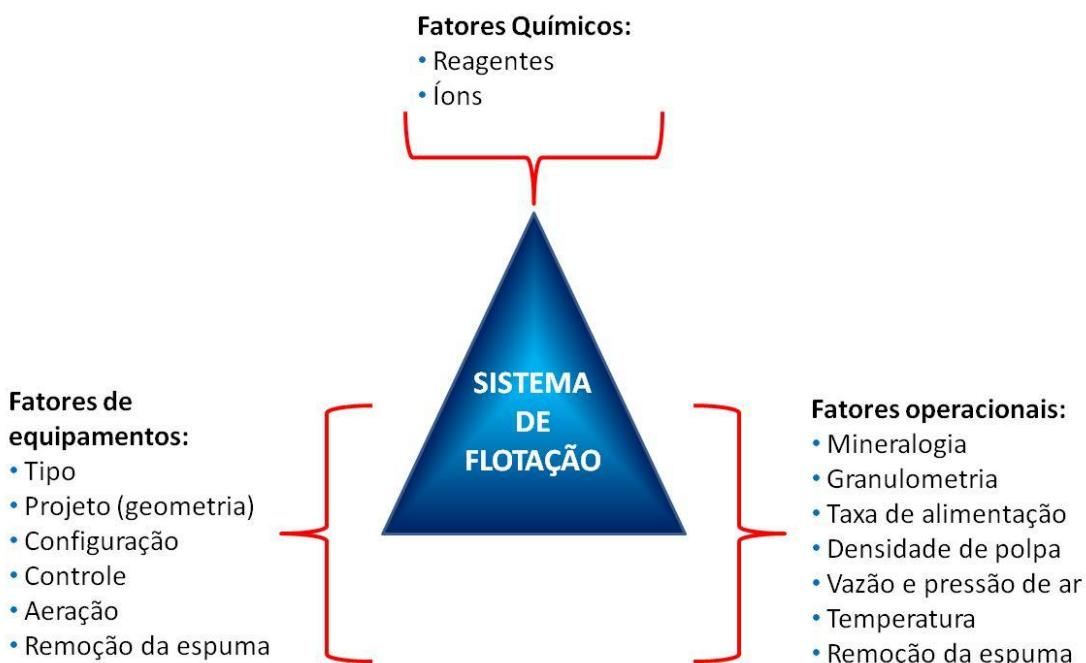


Figura 2.28: Flotação ilustrada como um sistema interativo de três vértices (Fonte: Adaptado de MAO, 1998 apud SANTANA, 2011).

De acordo com os estudos de SOLARI (1980) apud RODRIGUES (2004), os aspectos fundamentais dos fenômenos de colisão, adesão e captura da separação seletiva de minérios obedecem aos mesmos princípios termodinâmicos, cinéticos e mecanismos citados no tópico anterior de flotação por dissolvido.

2.6.1. Reagentes de flotação

Os reagentes de flotação tornaram-se elementos indispensáveis do processo, afetando bastante a característica superficial dos minerais e com extraordinária sensibilidade. São variáveis do processo sem as quais a flotação moderna não existiria. A viabilidade econômica da flotação reside na escolha criteriosa dos reagentes adequados a cada processo. Devido à importância da aplicação desses reagentes, estudos sobre a sua influência, dosagem e tempo de contato adequados, o uso de novos produtos (naturais ou sintéticos) e os fenômenos físico-químicos resultantes de sua adição são amplamente citados na literatura.

Para cada sistema de flotação existe um conjunto de reagentes que é mais adequado para se obter um melhor desempenho no processo. Por isso, a compreensão dos fenômenos envolvidos e dos efeitos da adição destas substâncias na operação, bem como, a busca por produtos alternativos tornam-se fundamentais na otimização dos processos já estabelecidos.

Os três principais grupos de reagentes de flotação, classificados segundo suas funções no processo são:

- Coletores, cuja função principal é proporcionar propriedades hidrofóbicas às superfícies dos minerais;
- Espumantes, que permitem a formação de uma espuma estável e o tamanho das bolhas apropriado para levar os minerais ao concentrado;
- Modificadores ou reguladores, que servem para adequar a ação efetiva do coletor e aumentar sua seletividade.

2.6.1.1. Coletores

A eficiência da separação depende fortemente do grau de hidrofobicidade das partículas a serem flotadas. Nesse sentido, o principal reagente da flotação é o coletor, cuja função é tornar a superfície hidrofílica de um mineral em hidrofóbica e assim possibilitar a adesão seletiva da partícula na bolha.

Estas substâncias depositam-se seletivamente na superfície mineral, recobrindo-a, sob a forma de um filme. Deste modo, quando são adicionadas bolhas de ar, a superfície que a partícula mineral apresenta não é mais a sua superfície própria, mas sim uma nova superfície, revestida desta substância hidrofóbica (CHAVES e LEAL FILHO, 2002). Seus íons adsorvem na superfície do mineral reduzindo a estabilidade da camada hidratada e tornando possível a formação do contato das três fases.

Os coletores são compostos orgânicos heteropolares. Apresentam em sua estrutura molecular uma parte iônica, de caráter polar, que adsorve na superfície do mineral, e outra covalente, formada por uma cadeia orgânica que dá a hidrofobicidade ao mineral.

Em solução, os coletores têm a sua porção polar ionizada. A porção molecular (não-polar) não é ionizável e, devido às características elétricas das ligações covalentes, tem maior afinidade pela fase gasosa do que pela líquida, ou seja, é hidrofóbica. Havendo no sistema uma interface sólido/gás, a molécula do coletor tenderá a se posicionar nessa interface, orientada do modo que a sua porção não-polar esteja em contato com o gás, conforme representado pela Figura 2.29.

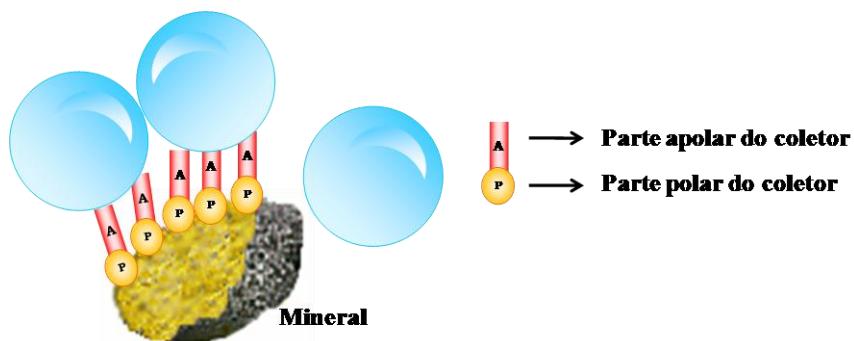


Figura 2.29: Atuação do coletor na etapa de colisão-adesão bolha-partícula (Fonte: CAPPONI, 2009).

Uma característica importante na escolha do coletor é a compatibilidade entre seu preço e os custos de operação aceitáveis para um dado processo. Óleos industriais de origem vegetal como o *tall oil*, soja, arroz, algodão, linhaça, girassol, milho, palma, mamona, etc. são muito utilizados como matéria-prima para a preparação de coletores. Os óleos que apresentam cadeias com cerca de 18 átomos de carbono possuem potencial para utilização como coletor de apatita, trabalhando em meio alcalino, ou então, saponificados (OLIVEIRA, 2004).

De acordo com a sua carga iônica os coletores são classificados em:

- Catiônicos: corresponde ao grupo das aminas e seus acetatos. São adsorvidos e dessorvidos fácil e rapidamente. São menos seletivos que os coletores aniônicos e mais

afetados por modificadores de coleta. Sua aplicação típica é na flotação de não-metálicos, tais como o quartzo, silicatos, aluminosilicatos e vários óxidos, talcos, micas etc.

- Aniônicos: subdividem-se de acordo com a função química correspondente, em: ácidos graxos e seus sabões, tiocarbonatos ou xantatos, sulfatos de alcoila ou arila, tióis (álcoois de enxofre) ou mercaptanas, tiouréias, ditiofosfatos ou aerofloats, tiocarbamatos.

2.6.1.2. Espumantes

Espumantes são substâncias químicas tensoativas adicionados na flotação para formar uma camada de espuma estável sob a polpa de tal forma que as partículas flotadas possam ser removidas da superfície ou, ainda, para controlar o tamanho de bolhas em colunas de flotação.

Sua estrutura é parecida com os coletores, diferindo no caráter funcional do grupo polar. É importante destacar que para condições distintas, um mesmo reagente pode desempenhar funções distintas. Alguns reagentes utilizados como coletores têm também poder espumante, como é o caso de ácidos graxos. Os ácidos graxos, em especial sua forma solúvel, os sabões de sódio, na faixa de pH em torno de 10, contam com grande predominância da forma iônica, prevalecendo dessa forma a ação coletora. Embora esta função possa ser desejável economicamente, devido a uma possível redução de um reagente, em muitos sistemas de flotação, esta característica prejudica a operação, pela impossibilidade de controle independente da espuma, o que leva, em certos casos, à adição de antiespumante ao processo (CHAVES e LEAL FILHO, 2002).

2.6.1.3. Modificadores ou Reguladores

Os modificadores são diferentes funções químicas como, ácidos, bases, sais e compostos orgânicos, são adicionados em um sistema de flotação, visando a favorecer uma ação mais efetiva do coletor e consequentemente proporcionar uma separação mais seletiva.

De acordo com SUTULOV (1963) e CHAVES e LEAL FILHO (2002), os reguladores recebem diversas denominações, tais como:

- Reguladores de pH: o valor do pH é uma das variáveis mais importantes que afetam a flotação devido a sua influência na dissociação dos demais reagentes e nas condições de adsorção ou hidratação na superfície das partículas. O critério de escolha desse reagente a ser utilizado é preponderantemente econômico. No caso da flotação de apatita é utilizado NaOH , pois o controle do pH com cal, apesar de mais barato, influencia negativamente

no desempenho da flotação, pois íons Ca^{2+} consomem o coletor disponível para a coleta de apatita;

- Ativadores: sua função é promover a ação do coletor, ativando seletivamente a superfície da espécie mineral desejada, tornando-a atrativa para o coletor. São utilizados quando o coletor não adsorve em nenhuma das espécies minerais presentes. Entre os ativadores destacam-se os cátions metálicos;
- Depressores: modificam, seletivamente, a superfície de determinados minerais impedindo sua coleta, ou seja, deprimem a ação do coletor nas partículas indesejáveis, reagindo com a superfície do mineral de ganga, elevando seu caráter hidrofílico. Sua aplicação deve-se ao fato da ação do coletor não ser seletiva e ao mesmo recobrir indiferentemente todas as partículas minerais presentes no sistema, resultando numa coleta sem seletividade. São usados sais metálicos ou substâncias orgânicas.

Entre os depressores orgânicos destacam-se os polissacarídeos, em especial o amido de milho, utilizado tradicionalmente como depressor de minerais de ganga na flotação de fosfatos. Suas aplicações industriais abrangem as principais operações de flotação do país. QUEIROZ (2003) verificou a importância de uma dosagem adequada na flotação da apatita. Uma quantidade excessiva deste reagente pode promover uma intensa inibição da flotação das partículas presentes, prejudicando também a flotação da apatita que é deprimida. Ao contrário, uma dosagem baixa do amido de milho pode não ser suficiente para inibir satisfatoriamente a coleta dos minerais indesejáveis.

2.6.2. Colunas de Flotação

Para se alcançar bons resultados na flotação, além das propriedades e características do minério e dos reagentes, a escolha do tipo de equipamento utilizado também é muito importante, podendo ser decisivo de acordo com a granulometria mineral, a seletividade e a recuperação desejadas.

A eficiência de uma máquina de flotação é determinada pela qualidade dos produtos, recuperações, consumo de energia elétrica e reagentes, gastos com operação e manutenção necessários por tonelada do mineral.

Desde sua invenção no início da década de 1960, a coluna de flotação é um dos mais importantes desenvolvimentos no processamento mineral. A importância deste tipo de equipamento pode ser constatada por meio das melhorias substanciais dos concentrados obtidos

nas colunas em diversas unidades industriais, com aplicabilidade a diversos tipos de minérios. Soma-se, ainda, às melhorias no desempenho metalúrgico, uma economia nos custos de capital e de operação. Tais fatores têm sido decisivos para a aplicação das colunas em processos de flotação, tanto para novos projetos como para expansões industriais (AQUINO et al., 2002).

Diferentes concepções foram desenvolvidas para as colunas de flotação, entretanto, o tipo mais comum é conhecido como “Coluna Canadense”. A alimentação da polpa - devidamente condicionada - é feita a aproximadamente 2/3 da altura da coluna a partir da sua base. Na zona de coleta, as partículas provenientes da alimentação da polpa são contatadas em contracorrente com o fluxo de bolhas de ar produzido pelo aerador instalado na parte inferior da coluna. As partículas hidrofóbicas colidem e aderem às bolhas ascendentes, sendo então transportadas até a zona de limpeza, constituída por uma camada de espuma que pode atingir até 1 m de espessura. Por outro lado, partículas hidrofílicas ou pouco hidrofóbicas e, portanto, não aderidas às bolhas, são removidas na base da coluna, constituindo a fração não-flotada (AQUINO et al., 2002).

No topo da coluna é adicionada a água de lavagem com o auxílio de dispersores, visando permitir uma adequada distribuição da água no interior da camada de espuma. A água de lavagem desempenha importante papel no processo de eliminação de partículas hidrofílicas arrastadas pelo fluxo ascendente (*entrainment*) e de estabilização da espuma.

O principal foco das pesquisas em colunas é a flotação de partículas finas. A ausência de agitação da polpa, o produto de limpeza situado acima da entrada da alimentação e a maior altura da camada de espuma permite a obtenção de concentrados com maiores teores comparados aos equipamentos convencionais (RUBINSTEIN, 1995).

De acordo com AQUINO et al. (2002), a coluna de flotação difere da célula mecânica convencional principalmente em quatro aspectos básicos: geometria (maior relação altura/diâmetro), existência da água de lavagem, ausência de agitação mecânica e quanto ao sistema de geração de bolhas.

O modelo de dimensionamento de uma coluna de flotação baseia-se na divisão do equipamento em duas zonas bastante distintas: a zona de recuperação (também chamada de zona de coleta ou zona de concentração), localizada entre a interface polpa/espuma e o sistema de aeração e a zona de limpeza (também chamada de zona de espuma), localizada entre a interface polpa/espuma e o transbordo. Um desenho esquemático de uma coluna de flotação com os seus principais aspectos é apresentado na Figura 2.30.

Na zona de recuperação, as partículas alimentadas entram em contato, em fluxo contracorrente, com as bolhas de ar geradas e distribuídas pelo aerador instalado na parte inferior do equipamento. As partículas hidrofóbicas aderidas às bolhas de ar são transportadas até a zona de limpeza ou espuma, enquanto as partículas hidrofílicas são retidas pela base da coluna.

As colunas industriais têm um diâmetro efetivo da seção transversal variando entre 0,3 e 5,5 metros, podendo ser adotadas seções retangulares ou circulares. Colunas com diâmetros efetivos superiores a 1,5 metros são normalmente compartimentadas através de *baffles* verticais, com o objetivo de minimizar os efeitos de “turbulência” interna. A altura total das colunas pode variar em função das características operacionais requeridas, notadamente dos tempos de residência exigidos, mas a maioria das colunas industriais tem uma altura variando entre 10 e 15 metros (OLIVEIRA e AQUINO, 2006; CAPPONI, 2009).

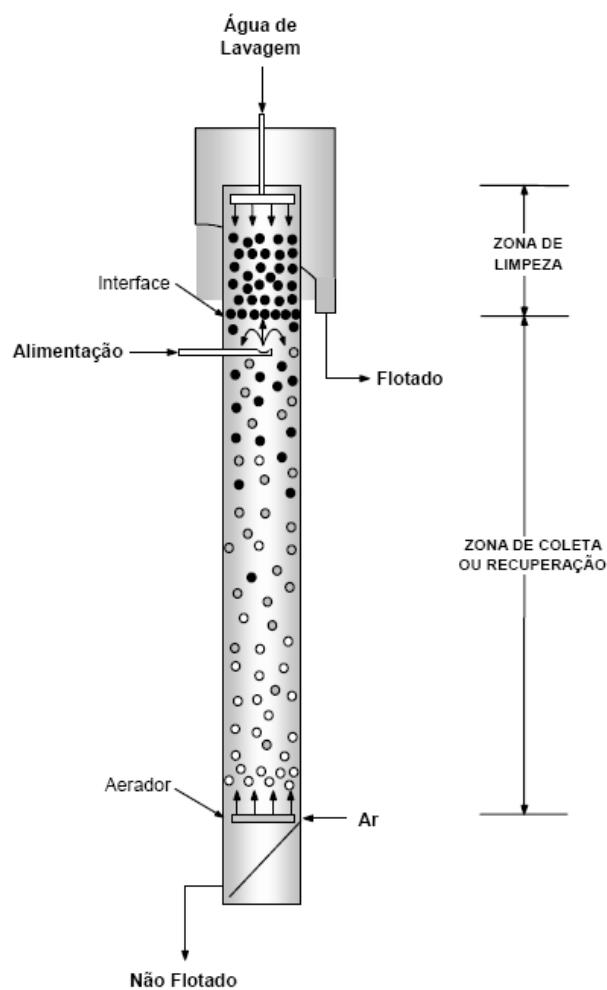


Figura 2.30: Esquema básico de uma coluna de flotação (Fonte: AQUINO et al., 2002).

As principais variáveis da coluna no processo de concentração por flotação serão descritas a seguir (AQUINO et al., 2002):

Vazão de ar

A vazão de ar é uma das variáveis mais importantes no controle do processo de flotação em coluna e tem um efeito significativo sobre a recuperação do mineral flotado. Dentro dos limites de estabilidade da coluna, a recuperação do mineral flotado é normalmente crescente com o aumento da vazão de ar até atingir o seu valor máximo. Este ganho na recuperação deve-se ao aumento do número e da área superficial total de bolhas introduzidas na coluna. Entretanto, um acréscimo significativo da vazão de ar pode prejudicar o processo de flotação devido à turbulência ou formação de espuma na zona de recuperação da coluna. Normalmente, utiliza-se velocidade superficial de ar entre 1 e 3 cm/s (AQUINO et al., 2002).

Hold up de ar

O *hold up* do ar é definido como uma fração volumétrica de ar contida em uma determinada zona da coluna. Constitui um parâmetro que depende da vazão de ar, do tamanho das bolhas, da densidade da polpa, do carregamento dos sólidos nas bolhas e da velocidade descendente da polpa. Através de sua medida é possível estimar o diâmetro médio das bolhas utilizando modelos matemáticos. O *hold up* do ar pode ser medido utilizando manômetros de coluna de água, transdutores ou transmissores de pressão.

Água de lavagem

Uma das grandes alterações da coluna de flotação em relação às células mecânicas é a introdução da água de lavagem na camada de espuma. Basicamente, apresenta três funções: substituir a água de alimentação na fração flotada minimizando o arraste hidráulico de partículas hidrofílicas, aumentar a altura e a estabilidade da camada de espuma e reduzir a coalescência das bolhas através da formação de um *packed bubble bed*.

Com a adição de água de lavagem, a coluna de flotação tem possibilidade de aumentar a seletividade do processo. A eficiência da água de lavagem está diretamente relacionada com a

sua distribuição que deve abranger toda a área da seção da camada de espuma sem prejudicar o transbordo do material flotado.

Altura da camada de espuma

A altura da camada de espuma é uma variável importante na seletividade do processo de flotação. As colunas de flotação industriais geralmente operam com camadas de espuma que variam de 0,5 a 1 m. Camadas maiores são usadas quando o processo requer alta seletividade entre as espécies. Quando se trabalha com elevadas camadas de espuma se o agregado partícula/bolha romper ou se partículas hidrofóbicas forem drenadas, estas partículas ainda poderão ser recuperadas, pois antes delas serem rejeitadas terão que percorrer toda a zona de espuma e zona de recuperação.

Bias

O *bias* representa a fração residual da água de lavagem que flui através da coluna e é o principal responsável pela ação de limpeza (rejeição de partículas hidráulicamente arrastadas). Convencionou-se que o *bias* será positivo, quando este fluxo residual se deslocar para baixo, ou seja, a vazão de água de lavagem será suficiente para substituir a água de alimentação na fração flotada e promover o deslocamento de uma fração de água nova para a base da coluna.

Tempo médio de residência

O tempo médio de residência da polpa é um parâmetro de informação limitada numa coluna de flotação. Isto é devido primeiramente ao fato da necessidade de se definir qual fluxo está sendo analisado: flotado, afundado ou interface polpa-espuma. Cada um destes fluxos apresenta uma curva peculiar de distribuição do tempo de residência (WHEELER, 1988).

As partículas mais finas apresentam distribuição do tempo de residência bastante similar ao da água. As partículas mais grosseiras apresentam tempo médio de residência bastante inferior devido à sua maior velocidade de sedimentação.

Tamanho das bolhas de ar

Um dos avanços significativos na utilização das colunas de flotação é a possibilidade de controlar o tamanho das bolhas através de ajuste das condições operacionais do sistema de aeração e da adição de agentes tensoativos. O tamanho médio das bolhas e sua distribuição são importantes na flotação, devido ao seu efeito na eficiência de coleta e no transporte das partículas. Um sistema eficiente é capaz de gerar bolhas da ordem de 400 a 900 µm (CAPPONI, 2009). A utilização de bolhas pequenas, com elevada área superficial, permite a obtenção de níveis mais elevados da cinética de coleta e transporte dos sólidos por volume de ar. Entretanto, as bolhas de tamanho muito reduzido apresentam uma velocidade de ascensão baixa podendo ser inferior à velocidade descendente da polpa acarretando por consequência, perdas de partículas hidrofóbicas coletadas no fluxo de material não flotado.

Diante do exposto anteriormente, quando comparada a células convencionais, a coluna de flotação possui inúmeras vantagens, dentre as quais podem-se citar:

- Aumento da altura e da estabilidade da camada de espuma;
- Aumento da recuperação das partículas finas e grosseiras através da presença de pequenas bolhas de ar com dimensões controladas;
- Fluxo contracorrente que garante uma maior probabilidade de adesão partícula/bolha e condições hidrodinâmicas adequadas ao processo de flotação na zona de recuperação;
- Aumento da seletividade através da diminuição do arraste de materiais de ganga garantida pelo controle da altura da camada de espuma e do uso da água de lavagem;
- Possibilidade de projeto, fabricação e operação de unidades de grande porte;
- Confiabilidade nas equações de dimensionamento;
- Diminuição do custo de fabricação devido a sua simplicidade construtiva;
- Necessidade de espaço reduzido por ser uma unidade predominantemente vertical;
- Diminuição dos custos de manutenção devido à ausência de partes móveis;
- Simplicidade e baixo custo de instrumentação e controle;
- Minimização de custos com operadores pela possibilidade de controle centralizado;
- Redução do consumo de energia;
- Diminuição de peças de reposição.

Como desvantagens podem-se citar a menor eficiência na flotação de partículas grosseiras e menor capacidade de transbordo do concentrado principalmente quando comparamos um circuito de células mecânicas com uma só coluna. Em grandes colunas o

comprimento das calhas para o transbordo da espuma deve ser aumentado, uma vez que o perímetro não cresce proporcionalmente ao aumento do volume da coluna. Em função disso a utilização de calhas internas é necessária e fundamentais para garantir o rendimento das colunas industriais.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Etapas do trabalho

Resumidamente, foram realizados nesta tese dois estudos distintos, porém complementares. Primeiro, efetuou-se um trabalho de tratamento de efluente por flotação por ar dissolvido com o objetivo de definir as melhores condições experimentais para o tratamento das águas coletadas na barragem de rejeitos da Vale Fertilizantes, unidade de Araxá (MG). Na segunda etapa do trabalho, foram realizados experimentos de flotação por ar disperso (flotação mineral) cujo objetivo final era verificar se água tratada na primeira etapa do trabalho conduziria à melhores resultados na flotação de apatita, visto que a mesma sem tratamento prejudica bastante o desempenho da flotação.

Todos os experimentos de ambas as etapas foram realizados no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU).

3.2. Tratamento de efluente mineral: flotação por ar dissolvido

Para o tratamento físico-químico do efluente mineral, a flotação por ar dissolvido foi escolhida por ser uma técnica simples, eficiente e promissora. Dentre as vantagens da FAD sobre a sedimentação, pode-se citar: melhor remoção de partículas leves, baixo custo inicial de investimento em instalação e equipamentos, maior concentração de sólidos no produto separado, alta eficiência na remoção de sólidos, menor área requerida para instalação, menor sensibilidade às variações do efluente e menores concentrações de coagulante e floculante utilizados. Já as desvantagens resumem-se à manutenção mais rigorosa e de maior custo além de um maior custo operacional devido à aplicação de altas pressões no processo (DEZOTTI, 2008).

3.2.1. Fluxograma do circuito das águas do Complexo Mineroquímico de Araxá (CMA)

A Figura 3.1 ilustra o fluxograma do circuito das águas do Complexo Mineroquímico de Araxá da Vale Fertilizantes. Nota-se que toda a água utilizada no complexo (usinas de concentração, fábrica de sulfúrico e de fertilizantes) é descartada na barragem B5 (barragem de rejeitos) que, por sua vez, é reutilizada no processo (usinas e fertilizantes).

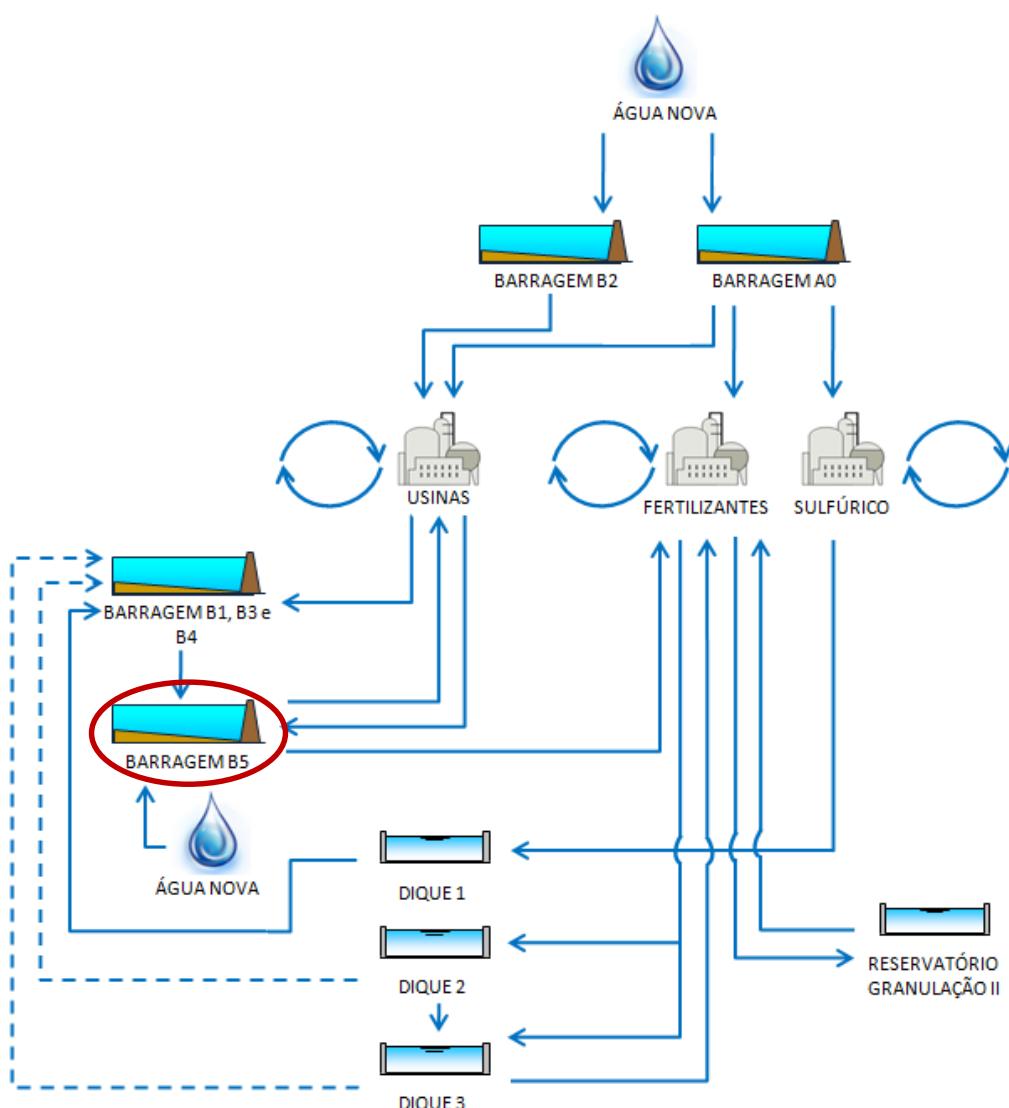


Figura 3.1: Fluxograma do circuito das águas da Vale Fertilizantes (Araxá-MG) com destaque para a origem da água utilizada neste trabalho (Fonte: RODRIGUES (2013)).

Conforme mencionado por RODRIGUES (2013), os compostos gerados nas plantas de fertilizantes da Vale Fertilizantes (Araxá) possuem concentrações consideráveis de fósforo, cálcio e magnésio na forma de íons solúveis. Os efluentes líquidos das plantas de fertilizantes são direcionados, através de um sistema de canaletas, para os diques 2 e 3 (Figura 3.1). Esses

diques possuem uma capacidade limitada e transbordam quando o volume recebido excede sua capacidade de retenção. Os transbordos dos diques 2 e 3 vão para as barragens B1, B3, B4 e dessas para a barragem B5, contaminado o conteúdo que é recirculado dessa barragem para as usinas de concentração do complexo industrial. Já o dique 1 recebe os efluentes da planta de ácido sulfúrico, os quais contêm uma vazão mássica considerável de fósforo solúvel. Os transbordos desse dique também deságuam na barragem B5, contaminando a mesma.

Normalmente, as usinas de concentração da rocha fosfática trabalham com uma fração de 85% de água recirculada, proveniente da barragem B5, sendo os outros 15% supridos pelo fornecimento de água nova.

Para a realização deste trabalho foram coletadas amostras de água da barragem B5 nos meses de agosto de 2011 e agosto 2012 (cerca de 300 L em cada período). Buscou-se fazer a coleta na mesma época a fim de garantir condições pluviométricas semelhantes, ou seja, período de seca na região.

3.2.2. Descrição da unidade experimental de flotação por ar dissolvido

A Figura 3.2 ilustra uma foto e um esquema da unidade experimental onde foram executados os ensaios de flotação por ar dissolvido. O equipamento, em escala de bancada, é composto por um tanque de saturação (volume útil de 3 L) e uma célula de flotação de 2 L.

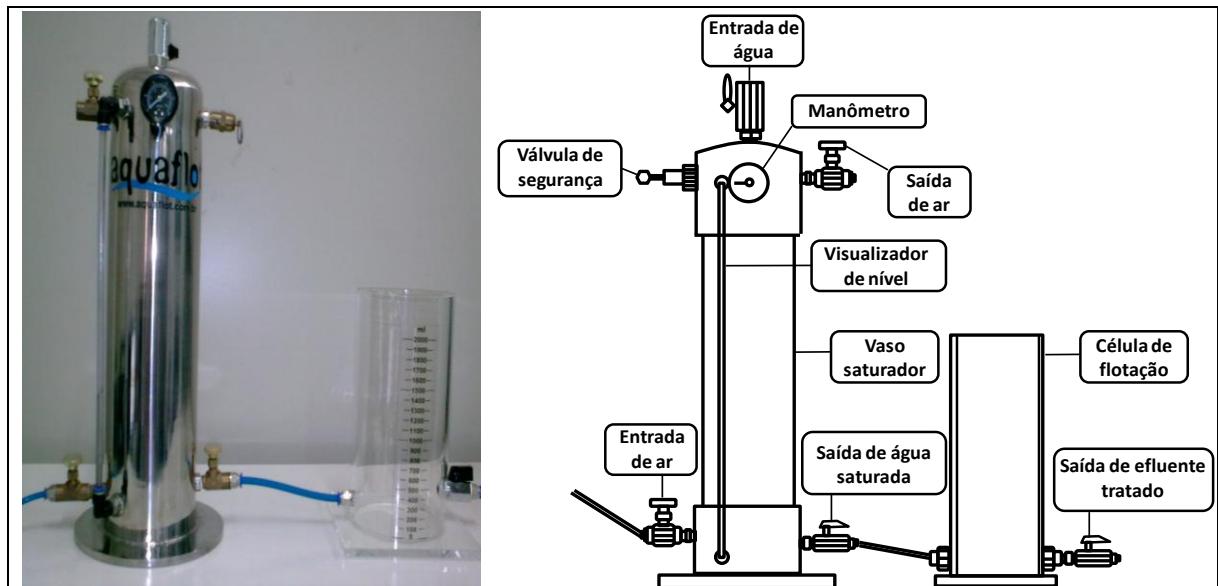


Figura 3.2: Unidade experimental de flotação por ar dissolvido (escala de bancada).

Previamente à etapa de FAD propriamente dita, era realizado um pré-tratamento com coagulação e floculação. A célula era preenchida com 1 L da água de processo onde foi mantida uma agitação rápida (1640 rpm) com o auxílio de um agitador magnético. Logo em seguida, ajustou-se o pH da solução conforme valor pré-estabelecido em um planejamento experimental (pH inicial da água de processo em torno de 7,3) e adicionou-se o coagulante, mantendo sob a agitação rápida por 1 min. Reduziu-se a rotação (400 rpm) onde, então, foi adicionado o floculante, ficando sob agitação por 2 min nesta etapa de mistura lenta.

Cessado este tempo, a agitação foi interrompida e o líquido saturado com ar, procedente do tanque de pressurização, foi liberado na célula através de uma válvula agulha (e controlado de acordo com a razão de reciclo prevista para o teste), promovendo, assim, o processo de flotação. A razão de reciclo foi definida segundo a Equação 3.1 (ZOUBOLIS e AVRANAS, 2000) e correspondia à quantidade de água saturada com ar injetada na célula. Foi utilizada uma pressão de saturação de 5 kgf/cm², baseado em estudos de caracterização de tamanho de bolhas que relatam que acima de 400 kPa não há mais variação no tamanho de bolha (RODRIGUES e RUBIO, 2003, NUNES et al., 2007). Finalizado o teste, amostras do clarificado foram coletadas para posterior análise, conforme ilustrado na Figura 3.2 (válvula de saída de efluente tratado).

$$R_R(\%) = \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

3.2.3. Análise da eficiência da flotação por ar dissolvido

Para avaliar a eficiência da flotação por ar dissolvido, foram analisadas as seguintes variáveis antes e depois do tratamento da água: turbidez, pH final do efluente tratado, fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (P).

As análises de turbidez foram realizadas em turbidímetro da Tecnopon v. 4.0, enquanto as leituras de pH foram realizadas em um medidor de pH Tecnal acoplado a um eletrodo. Para o 1º lote de água, as análises de fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (P) foram realizadas com o auxílio de kits para análise colorimétrica de água e efluentes da Kyoritsu Chemical (Pack Test®) em razão da praticidade e da rapidez da resposta. Para o 2º lote de água, as análises destes mesmos íons foram realizadas pela empresa Araxá Ambiental (Unidade de Uberlândia).

A eficiência da remoção das partículas foi calculada conforme a Equações 3.2 a seguir, em função da turbidez. Para corrigir a diluição do efluente devido à injeção de água saturada com ar é necessário incluir a razão V/V_0 nas equações abaixo. Assim a eficiência considerada é relacionada somente ao processo de flotação.

$$\eta_T (\%) = \left(1 - \frac{T \cdot V}{T_0 \cdot V_0} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

Em que T é a turbidez no clarificado, T_0 é a turbidez do efluente a ser tratado, V é o volume final e V_0 é o volume inicial.

3.2.4. Fluxograma do Estudo

A Figura 3.3 apresenta um fluxograma das etapas do estudo experimental realizado. De forma resumida, foram realizados dois estudos distintos, porém complementares: um de tratamento de água via flotação por ar dissolvido e outro de flotação mineral. Além disso, a parte de tratamento da água de processo (água da barragem) foi realizada em 2 etapas pois, foram coletados 2 lotes de água, conforme será elucidado adiante.

3.2.5. 1º Planejamento Experimental

A primeira fase do tratamento de água foi realizada com o lote de água de processo coletado em agosto de 2011 (período de seca na região de Araxá – MG) e contou com a realização de testes preliminares e outros diversos experimentos que buscavam a máxima eficiência na remoção dos íons pelo processo FAD.

3.2.5.1. Testes preliminares: *Jar Test*

Para a realização dos testes preliminares de coagulação foram utilizados os coagulantes $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$, ambos da Vetec. O polieletrólio (floculante) utilizado foi uma poliacrilamida aniónica (PRAESTOL® da Ashland) cedido pela empresa CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Soluções de NaOH (10%) e HCl (6M) foram utilizadas para possíveis correções no valor do pH. Além disso, cumpre ressaltar que, nesta etapa preliminar, foi utilizado um lote zero. Este lote também teve origem na barragem B5, porém foi fornecido em quantidade reduzida.

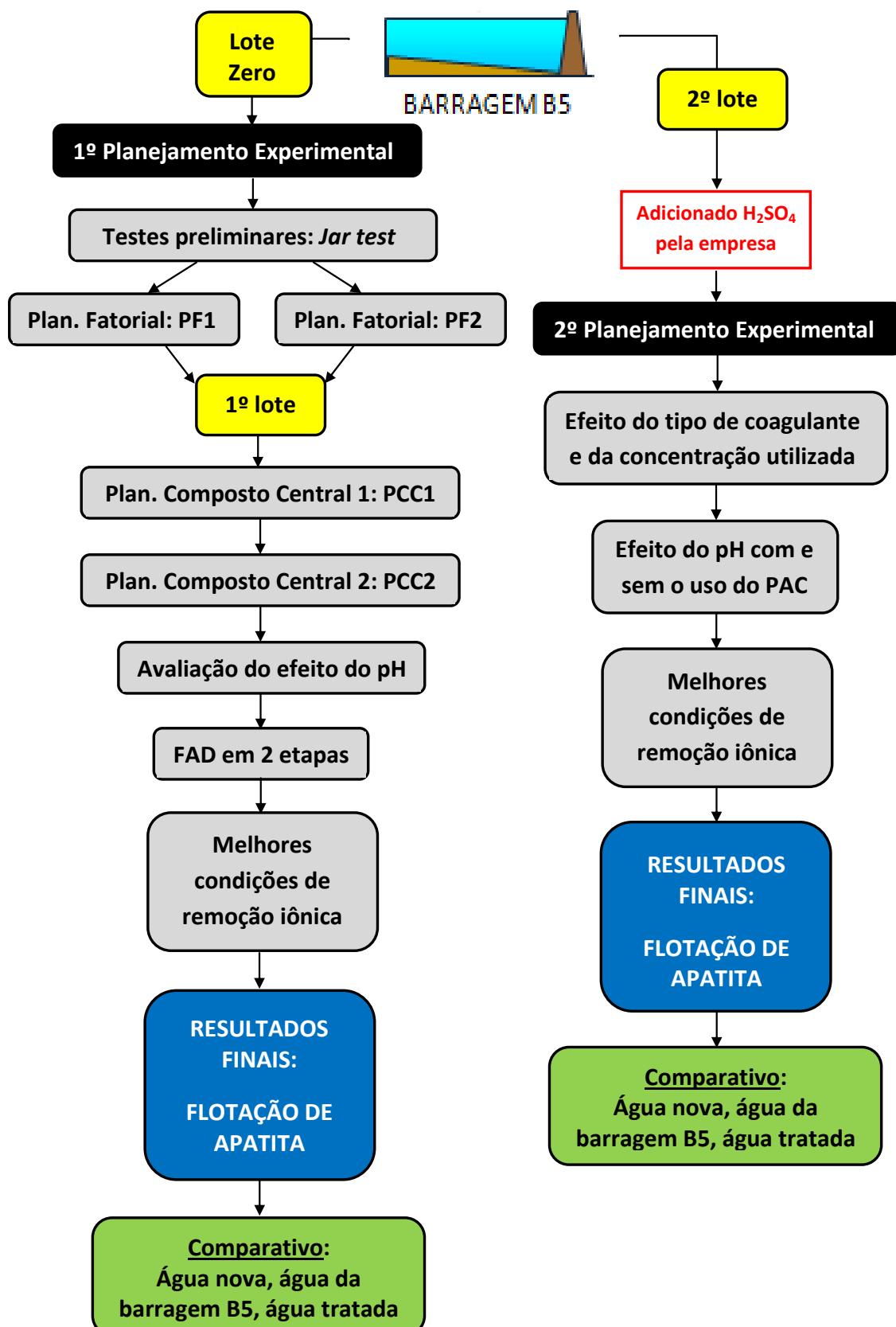


Figura 3.3: Fluxograma das etapas do estudo experimental.

Os experimentos foram realizados em um equipamento de *jar test* utilizando uma série de 6 beckeres com 500 mL de amostra em cada. As concentrações dos coagulantes testados variaram de 50 a 500 mg/L, sendo estes (sulfato de alumínio ou cloreto férrico) adicionados em seu respectivo becker no menor tempo possível. O valor do pH do efluente a ser tratado foi ajustado em 7. Nos experimentos realizados em *jar test* (3.2.5.1.1 e 3.2.5.1.2) foi a avaliado apenas a turbidez.

Após a adição do sulfato de alumínio ou do cloreto férrico, a agitação foi mantida em 80 rpm (mistura rápida) durante 1 minuto. Em seguida, a agitação foi reduzida para 50 rpm (mistura lenta) e o sistema foi mantido nesta velocidade por 10 minutos. Esperou-se 1 hora para a sedimentação dos flocos.

O uso do cloreto férrico como agente coagulante resultou na formação de flocos maiores e em maior quantidade que com o uso do sulfato de alumínio. A formação destes flocos volumosos e gelatinosos resultou numa sedimentação ruim com o uso do cloreto férrico. Além disso, o líquido sobrenadante ficou com uma coloração que variou do amarelado ao alaranjado (50 mg/L e 500 mg/L, respectivamente) com o uso do cloreto férrico, conforme pode ser observado na Figura 3.4. As faixas de concentrações dos reagentes utilizados inicialmente nesta tese foram baseados nos estudos propostos por NUNES et al. (2008), NUNES et al. (2009) e VIEIRA (2009).

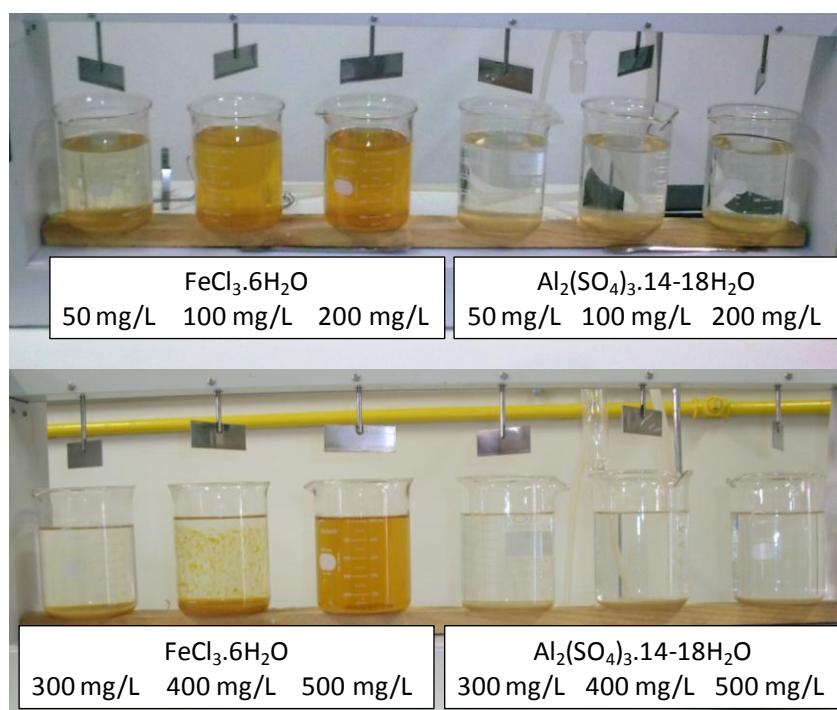


Figura 3.4: Testes preliminares no *jar test*.

Deste modo, com base em observações visuais, decidiu-se pelo uso do sulfato de alumínio para a realização dos experimentos posteriores. Neste caso, concentrações acima de 300 mg/L mostraram que a formação dos flocos ocorria somente a partir de 8 minutos de experimento.

3.2.5.1.1. Planejamento Fatorial 1 (PF1)

Um planejamento do tipo fatorial a três níveis (3^2) foi proposto a fim de avaliar o efeito da concentração do coagulante sulfato de alumínio e do floculante poliacrilamida (Praestol) na eficiência de remoção da turbidez da água de processo. A Tabela 3.1 a seguir apresenta as variáveis e os níveis estudados neste planejamento.

Tabela 3.1: Planejamento fatorial preliminar PF1.

| Teste | Concentração de coagulante (mg/L) (x₁) | Concentração de floculante (mg/L) (x₂) | x₁ | x₂ |
|--------------|--|--|----------------------|----------------------|
| 1 | 50 | 10 | -1 | -1 |
| 2 | 125 | 10 | 0 | -1 |
| 3 | 200 | 10 | 1 | -1 |
| 4 | 50 | 30 | -1 | 0 |
| 5 | 125 | 30 | 0 | 0 |
| 6 | 200 | 30 | 1 | 0 |
| 7 | 50 | 50 | -1 | 1 |
| 8 | 125 | 50 | 0 | 1 |
| 9 | 200 | 50 | 1 | 1 |
| 10 | 125 | 30 | 0 | 0 |

3.2.5.1.2. Planejamento Fatorial 2 (PF2)

Baseado nos resultados dos experimentos anteriores (PF1), um segundo planejamento preliminar foi realizado buscando refinar a faixa de concentração das variáveis coagulante (sulfato de alumínio) e floculante (poliacrilamida). Para tanto, um planejamento fatorial a três níveis (3^2) foi proposto cuja resposta avaliada foi a eficiência de remoção da turbidez da água de processo, conforme pode ser verificado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Planejamento fatorial preliminar PF2.

| Teste | Concentração de coagulante (mg/L) (x_1) | Concentração de floculante (mg/L) (x_2) | x_1 | x_2 |
|-------|---|---|-------|-------|
| 11 | 10 | 5 | -1 | -1 |
| 12 | 50 | 5 | 0 | -1 |
| 13 | 90 | 5 | 1 | -1 |
| 14 | 10 | 10 | -1 | 0 |
| 15 | 50 | 10 | 0 | 0 |
| 16 | 90 | 10 | 1 | 0 |
| 17 | 10 | 15 | -1 | 1 |
| 18 | 50 | 15 | 0 | 1 |
| 19 | 90 | 15 | 1 | 1 |
| 20 | 50 | 10 | 0 | 0 |

3.2.5.2. Avaliação do efeito das variáveis na eficiência de remoção de íons por flotação por ar dissolvido

Os ensaios visando à otimização das condições experimentais da flotação por ar dissolvido (FAD) foram realizados em quatro etapas, conforme apresentado a seguir.

3.2.5.2.1. Planejamento Composto Central 1 (PCC1)

Nesta etapa foi realizado um planejamento composto central a fim de avaliar os efeitos das variáveis concentração de coagulante (sulfato de alumínio), concentração de floculante (poliacrilamida), valor do pH inicial de coagulação e razão de reciclo, bem como as possíveis interações entre estas variáveis.

Apesar de ter verificado que menores concentrações de coagulante favoreceram a remoção da turbidez nos planejamentos PF1 e PF2, neste PCC1, buscou-se também avaliar a remoção dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (P). Por isso, maiores concentrações de coagulante foram avaliadas. A Tabela 3.3 apresenta as variáveis e os níveis estudados.

Foram adotados, nesta etapa, os procedimentos operacionais citados no item 3.2.2. Foram avaliadas as concentrações residuais dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (P) e a eficiência de remoção da turbidez da água de processo.

Tabela 3.3: Planejamento Composto Central 1 (PCC1).

| Teste | Conc. Coagulante (mg/L) (x_1) | Conc. Floculante (mg/L) (x_2) | pH (x_3) | Razão de reciclo (%) (x_4) | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 |
|-------|---|---|-----------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 21 | 100 | 2 | 6 | 20 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 22 | 100 | 2 | 6 | 40 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 23 | 100 | 2 | 8 | 20 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 24 | 100 | 2 | 8 | 40 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 25 | 100 | 10 | 6 | 20 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 26 | 100 | 10 | 6 | 40 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 27 | 100 | 10 | 8 | 20 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 28 | 100 | 10 | 8 | 40 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 29 | 500 | 2 | 6 | 20 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 30 | 500 | 2 | 6 | 40 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 31 | 500 | 2 | 8 | 20 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 32 | 500 | 2 | 8 | 40 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 33 | 500 | 10 | 6 | 20 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 34 | 500 | 10 | 6 | 40 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 35 | 500 | 10 | 8 | 20 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 36 | 500 | 10 | 8 | 40 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 37 | 0,00 | 6 | 7 | 30 | -1,48 | 0 | 0 | 0 |
| 38 | 600,00 | 6 | 7 | 30 | 1,48 | 0 | 0 | 0 |
| 39 | 300 | 0,00 | 7 | 30 | 0 | -1,48 | 0 | 0 |
| 40 | 300 | 12,00 | 7 | 30 | 0 | 1,48 | 0 | 0 |
| 41 | 300 | 6 | 5,50 | 30 | 0 | 0 | -1,48 | 0 |
| 42 | 300 | 6 | 8,50 | 30 | 0 | 0 | 1,48 | 0 |
| 43 | 300 | 6 | 7 | 15,00 | 0 | 0 | 0 | -1,48 |
| 44 | 300 | 6 | 7 | 45,00 | 0 | 0 | 0 | 1,48 |
| 45 | 300 | 6 | 7 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 46 | 300 | 6 | 7 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 |

3.2.5.2.2. Planejamento Composto Central 2 (PCC2)

Um segundo Planejamento Composto Central (PCC2) foi sugerido com o intuito de verificar a ação do coletor de apatita (óleo de soja saponificado) no sistema de flotação por ar dissolvido, já que a presença do coletor pode melhorar a hidrofobicidade das partículas. Com base nos resultados dos experimentos do planejamento anterior (PCC1), foram fixadas algumas condições experimentais (Tabela 3.4) para avaliação da concentração do coletor e do valor do pH na eficiência de remoção dos íons (fluoreto, cálcio, magnésio, fosfato) e da turbidez da água de processo. A Tabela 3.5 apresenta as variáveis avaliadas e os níveis estudados nesta etapa.

Tabela 3.4: Condições experimentais fixas no PCC2.

| Condição | Valor |
|----------------------------|----------|
| Concentração de coagulante | 500 mg/L |
| Concentração de floculante | 2 mg/L |
| Razão de reciclo | 20% |

Tabela 3.5: Planejamento Composto Central 2 (PCC2).

| Teste | Concentração de coletor (mg/L) (x ₅) | pH (x ₃) | x ₅ | x ₃ |
|-------|---|-------------------------|----------------|----------------|
| 47 | 5 | 4 | -1 | -1 |
| 48 | 5 | 8 | -1 | 1 |
| 49 | 25 | 4 | 1 | -1 |
| 50 | 25 | 8 | 1 | 1 |
| 51 | 0 | 6 | -1,48 | 0 |
| 52 | 30 | 6 | 1,48 | 0 |
| 53 | 15 | 3 | 0 | -1,48 |
| 54 | 15 | 9 | 0 | 1,48 |
| 55 | 15 | 6 | 0 | 0 |
| 56 | 15 | 6 | 0 | 0 |

3.2.5.2.3. Avaliação do efeito do pH na remoção de íons

Foram realizados outros experimentos buscando explorar melhor o efeito do pH (ampla faixa) na remoção dos íons em questão e da turbidez. Para esta etapa, foram mantidas as condições experimentais citadas na Tabela 3.4, sendo que, o pH variou de 4 a 11, conforme pode ser verificado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Testes exploratórios – efeito do pH.

| Teste | pH |
|-------|----|
| 57 | 4 |
| 58 | 5 |
| 59 | 6 |
| 60 | 7 |
| 61 | 8 |
| 62 | 9 |
| 63 | 10 |
| 64 | 11 |

3.2.5.2.4. Avaliação do efeito de duas etapas de tratamento da água de processo

Diante de todos os resultados obtidos nos experimentos anteriores, decidiu-se por realizar 2 etapas sequenciais de tratamento do efluente. Assim, primeiramente a água da

barragem era passada pelo processo de coagulação/flocação/FAD em um pH de 6 e, posteriormente, o efluente tratado passava por novo tratamento a um pH de 11 visando à melhoria da remoção dos contaminantes e dos sólidos suspensos. A concentração de floculante foi mantida em 2 mg/L e a razão de reciclo em 20% (em ambas as etapas). A Tabela 3.7 apresenta o planejamento experimental realizado para verificar a eficiência do método adotado.

Tabela 3.7: Testes FAD realizados em 2 etapas.

| Teste | 1 ^a Etapa | | 2 ^a Etapa | |
|-------|-------------------------|----|-------------------------|----|
| | Conc. coagulante (mg/L) | pH | Conc. coagulante (mg/L) | pH |
| 65 | 300 | 6 | 100 | 11 |
| 66 | 300 | 6 | 200 | 11 |
| 67 | 300 | 6 | 300 | 11 |
| 68 | 500 | 6 | 100 | 11 |
| 69 | 500 | 6 | 200 | 11 |
| 70 | 500 | 6 | 300 | 11 |
| 71 | 700 | 6 | 100 | 11 |
| 72 | 700 | 6 | 200 | 11 |
| 73 | 700 | 6 | 300 | 11 |

3.2.6. 2º Planejamento experimental

Esta segunda fase do tratamento da água foi realizada com um segundo lote de água de processo coletado em agosto de 2012 (mesma época do lote anterior, período de seca na região de Araxá – MG). Porém, na ocasião da coleta, foi advertido pela empresa que havia sido adicionado ácido sulfúrico na barragem para diminuir a turbidez da água.

Nesta fase, houve uma pequena alteração na metodologia usada nos experimentos de FAD, pois de acordo com os resultados apresentados no 1º planejamento experimental, a adição do sulfato de alumínio diminuía drasticamente o pH da água durante a coagulação/flocação. Isto poderia ter prejudicado a ação dos reagentes e, consequentemente, a eficiência de remoção dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (P). Por este motivo, optou-se por realizar um novo conjunto de experimentos, tomando o cuidado de monitorar e ajustar o pH durante o tempo de coagulação para o valor fixado no teste.

Nesta etapa, as análises das espécies iônicas, foram realizadas pela empresa Araxá Ambiental (Unidade de Uberlândia – MG) cuja metodologia seguiu o preconizado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (22th edition – 2012).

Foram realizados testes avaliando o efeito dos coagulantes $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{-}18\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de alumínio), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloreto férrico) e $\text{Al}_n(\text{OH})_m(\text{Cl}_3)_{n-m}$ (policloreto de alumínio – PAC), bem como o efeito do pH na remoção dos contaminantes e da turbidez da água de processo.

3.2.6.1. Avaliação do efeito dos coagulantes na eficiência de remoção de íons por flotação por ar dissolvido

Foram realizados experimentos a fim de avaliar o efeito dos coagulantes sulfato de alumínio, cloreto férrico e PAC na remoção dos íons em estudo (fluoreto, cálcio, magnésio, fosfato) e dos sólidos suspensos. Com base na experiência adquirida com os testes anteriores (1º planejamento experimental), optou-se por fixar o pH inicial de coagulação em 11, a concentração de floculante em 2 mg/L e a razão de reciclo em 20%. Nesta fase, as concentrações dos coagulantes foram arbitradas em termos dos elementos correspondentes à substância coagulante. Assim, a ação coagulante dos íons avaliados estaria na mesma faixa de comparação. A Tabela 3.8 apresenta o conjunto de testes realizados.

Tabela 3.8: Efeito dos coagulantes na eficiência do processo coagulação/flocação/FAD.

| Teste | Coagulante | Conc. $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ (mg/L) |
|--------------|---------------------|--|
| 74 | Sulfato de Alumínio | 2,5 |
| 75 | Sulfato de Alumínio | 5 |
| 76 | Sulfato de Alumínio | 10 |
| 77 | Sulfato de Alumínio | 15 |
| 78 | Sulfato de Alumínio | 30 |
| 79 | Sulfato de Alumínio | 50 |
| 80 | Sulfato de Alumínio | 80 |
| 81 | Cloreto Férrico | 2,5 |
| 82 | Cloreto Férrico | 5 |
| 83 | Cloreto Férrico | 10 |
| 84 | Cloreto Férrico | 15 |
| 85 | Cloreto Férrico | 30 |
| 86 | Cloreto Férrico | 50 |
| 87 | Cloreto Férrico | 80 |
| 88 | PAC | 2,5 |
| 89 | PAC | 5 |
| 90 | PAC | 10 |
| 91 | PAC | 15 |
| 92 | PAC | 30 |
| 93 | PAC | 50 |
| 94 | PAC | 80 |

3.2.6.2. Avaliação do efeito do pH na eficiência de remoção dos íons por flotação por ar dissolvido

Os resultados obtidos no item anterior permitiram definir um novo conjunto de experimentos a fim de avaliar o efeito do pH (faixa variando do pH natural a 12) sem o uso de coagulante e com o uso do PAC. As demais condições experimentais foram mantidas (concentração de floculante em 2 mg/L e razão de reciclo em 20%). Este conjunto de testes é apresentado na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Avaliação do efeito do pH: com e sem o uso do PAC.

| Teste | pH | Concentração de PAC (mg Al³⁺/L) |
|--------------|-------------------|---|
| 95 | pH natural – 7,17 | 0 |
| 96 | 8 | 0 |
| 97 | 9 | 0 |
| 98 | 10 | 0 |
| 99 | 11 | 0 |
| 100 | 12 | 0 |
| 101 | pH natural – 7,17 | 50 |
| 102 | 8 | 50 |
| 103 | 9 | 50 |
| 104 | 10 | 50 |
| 105 | 11 | 50 |
| 106 | 12 | 50 |

3.3. Tratamento de minério: flotação por ar disperso (flotação de apatita)

O estudo experimental de flotação por ar disperso foi realizado em batelada. A operação da flotação em batelada é usada extensivamente para investigar os efeitos de vários parâmetros que influenciam no desempenho da separação. Isto ocorre principalmente porque os testes em batelada são uma maneira de avaliar a resposta da flotação mineral em diferentes condições de operação com menor custo (MATHE et al., 2000 apud SANTANA, 2011). Resultados dos testes em bateladas tem sido reproduzidos com eficácia em testes industriais (RODRIGUES, 2013; QUEIROZ, 2003).

3.3.1. Fluxograma da usina de concentração: pontos de coleta dos minérios

O minério utilizado para a realização deste trabalho foi fornecido pela Vale Fertilizantes (unidade de Araxá-MG), cuja jazida de fosfato faz parte da chaminé alcalina do Barreiro. O complexo industrial instalado junto à jazida tem como objetivo a lavra, o beneficiamento da rocha fosfática e a fabricação de alguns tipos de fertilizantes. O beneficiamento da rocha fosfática é realizado através dos processos de cominuição, classificação, separação magnética, deslamagem, flotação, espessamento e filtração.

As amostras do minério fosfático coletadas correspondiam à alimentação do circuito de grossos da coluna de flotação de apatita, localizado após a flotação da barita (quando em funcionamento) e à alimentação do circuito de flotação de finos gerados. A Figura 3.5 apresenta um fluxograma simplificado da usina de concentração da Vale Fertilizantes com os respectivos pontos de coleta dos minérios (grosso e fino gerado).

A amostra coletada foi seca, homogeneizada, quarteada e transportada para a FEQUI/UFU, onde foi desenvolvido este trabalho.

3.3.2. Caracterização das Amostras de Alimentação dos minérios utilizados

Para determinar o parâmetro de separação dado pela recuperação metalúrgica (recuperação de apatita) é necessário o conhecimento da composição da amostra de alimentação. A composição química das amostras de alimentação (grosso e fino gerado) foi identificada por fluorescência de raios X no laboratório da Vale Fertilizantes, utilizando um espectrômetro Philips.

3.3.2.1. Caracterização química: fluorescência de raios X

O espectrômetro de fluorescência de raios X é constituído basicamente de quatro sistemas distintos: produção de raios X, excitação da amostra, sistema óptico e sistema de detecção. As formas mais comuns de preparação de amostras são: polimento da superfície, prensagem de pós com aglomerados e fusão para eliminação de interferências e obtenção de pastilhas.

A análise quantitativa é realizada através da medida das intensidades das linhas do espectro característico dos elementos procurados e do relacionamento destas intensidades com

sua concentração na matriz, onde se encontram dispersos, por meio de curvas de calibração (CHULA, 2004).

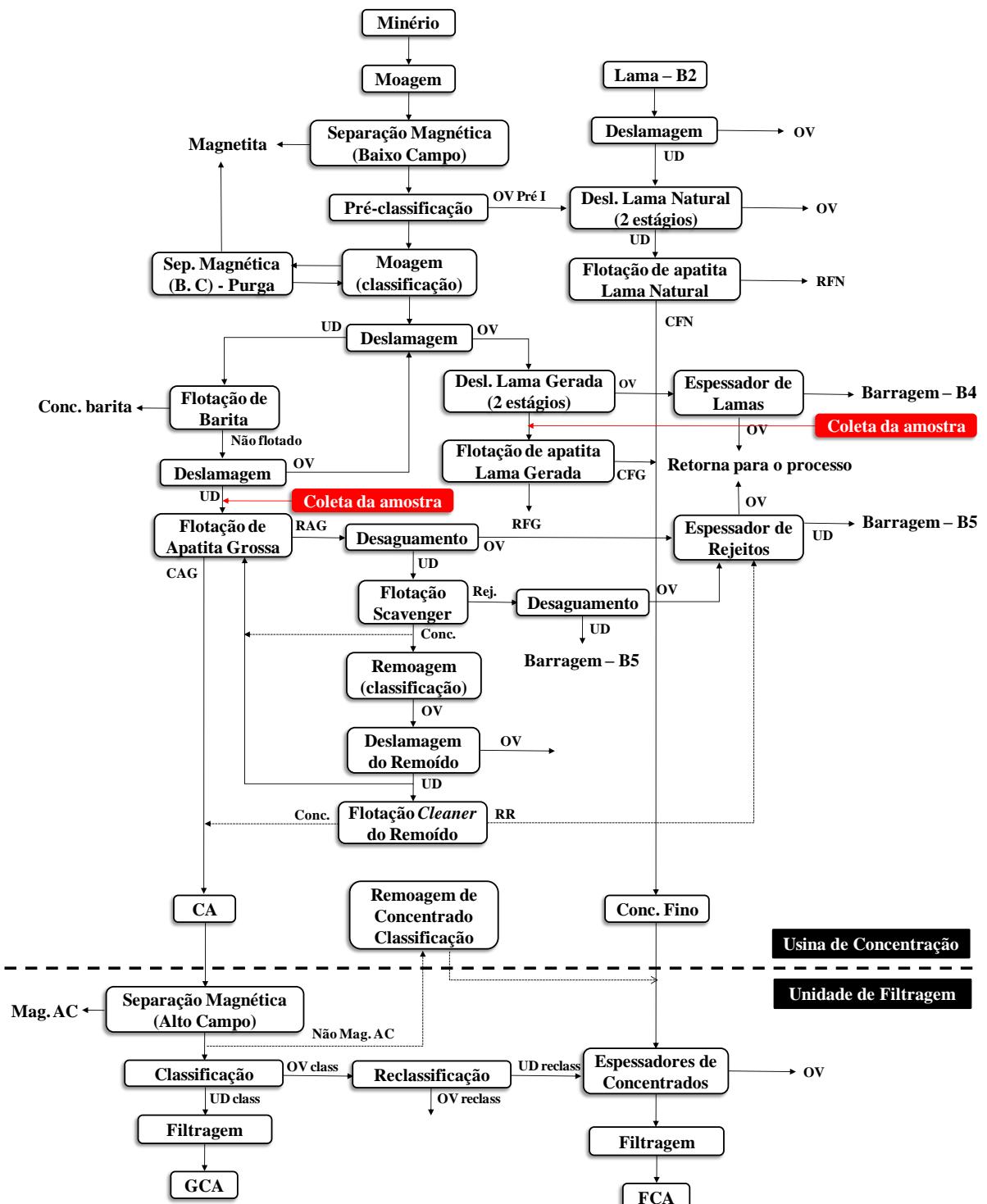


Figura 3.5: Fluxograma simplificado da Usina de Concentração da Vale Fertilizantes (Araxá-MG) com as posições de coleta das amostras utilizadas neste trabalho.

Parte do minério grosso foi peneirado para retirar a fração de granulometria acima de 150 µm (100#) que poderia prejudicar a recuperação de apatita. Assim, foram testados três variações de minério: grosso (não-peneirado), grosso peneirado (fração -150 µm) e finos gerados, codificados por AGR, AGRP e AFG. A composição química das amostras de alimentação destes minérios utilizados para realização deste trabalho é apresentada na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Composição química das amostras de alimentação.

| | Composição (%) | | | | | | |
|-------------|-------------------------------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-------------------|
| | P ₂ O ₅ | CaO | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | BaSO ₄ |
| AGR | 21,18 | 24,88 | 18,11 | 11,05 | 1,34 | 0,50 | 1,11 |
| AGRP | 21,84 | 24,93 | 19,83 | 8,67 | 1,38 | 0,47 | 1,30 |
| AFG | 20,16 | 22,28 | 18,68 | 11,38 | 2,03 | 0,56 | 1,23 |

3.3.2.2. Caracterização granulométrica

As distribuições de tamanhos das partículas das alimentações (grosso e fino gerado) foram realizadas através da técnica de difração de raios *laser*, utilizando o equipamento *Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001®* do Laboratório de Sistemas Particulados da FEQUI/UFU.

A velocidade de rotação foi de 2500 rpm, o suficiente para homogeneizar a amostra e ao mesmo tempo evitar excesso de turbulência (bolhas). A fim de evitar a presença de aglomerados de partículas durante as análises, era feito a aplicação de um banho ultra-sônico (30 segundos) e de um dispersante (hexametafosfato de sódio). Este procedimento prévio serviu para romper e evitar a formação de possíveis aglomerados de partículas presentes na amostra, os quais poderiam provocar distorções na medida.

Para cada análise, a amostra era diluída em um becker (600 mL) com água e solução de hexametafosfato de sódio (dispersante) em um volume aproximado de 500 mL. A concentração aproximada de dispersante foi de 1 g/L de suspensão.

Feito isto, realizava-se a análise granulométrica do material particulado em suspensão, mediante o uso do *software* do equipamento *Malvern Mastersizer®*. Ao término de cada análise, o *software* fornecia o diâmetro médio de Sauter, assim como os dados da distribuição granulométrica na forma de diâmetros de partículas e suas correspondentes frações volumétricas cumulativas. As Figuras 3.6, 3.7 e 3.8 ilustram as curvas de distribuição

cumulativa e de frequência das amostras do minério grosso (AGR), grosso peneirado (AGRP) e fino gerado (AFG), respectivamente.

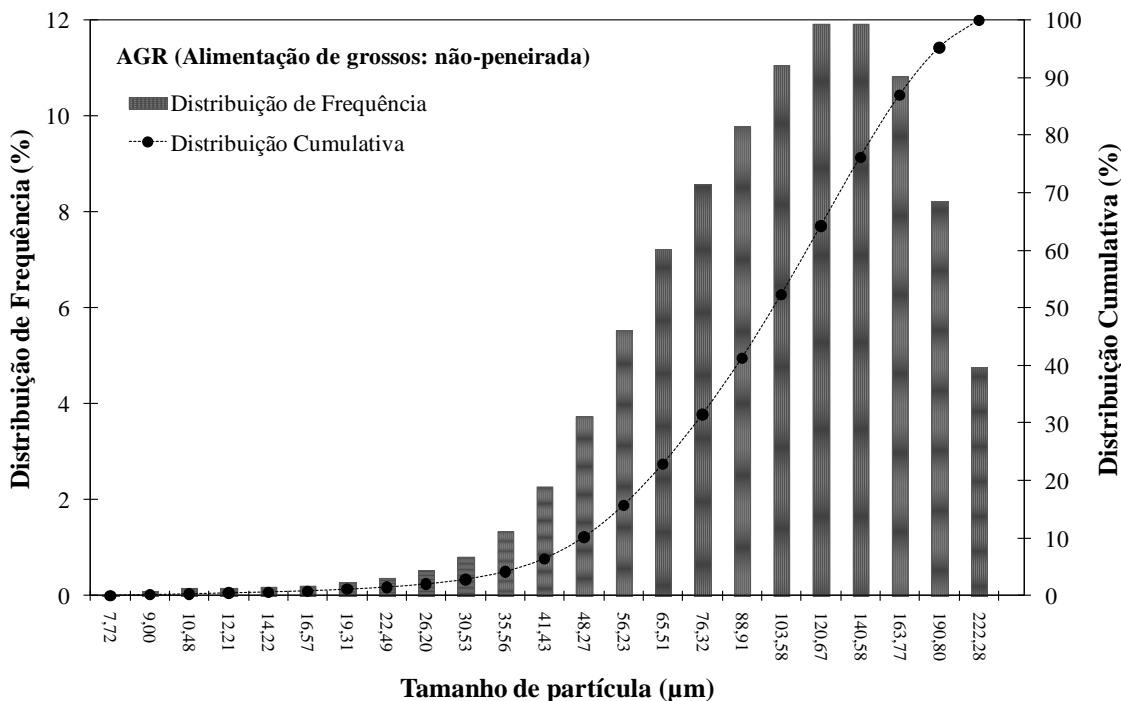


Figura 3.6: Distribuição de frequência e cumulativa do minério grosso (não-peneirado).

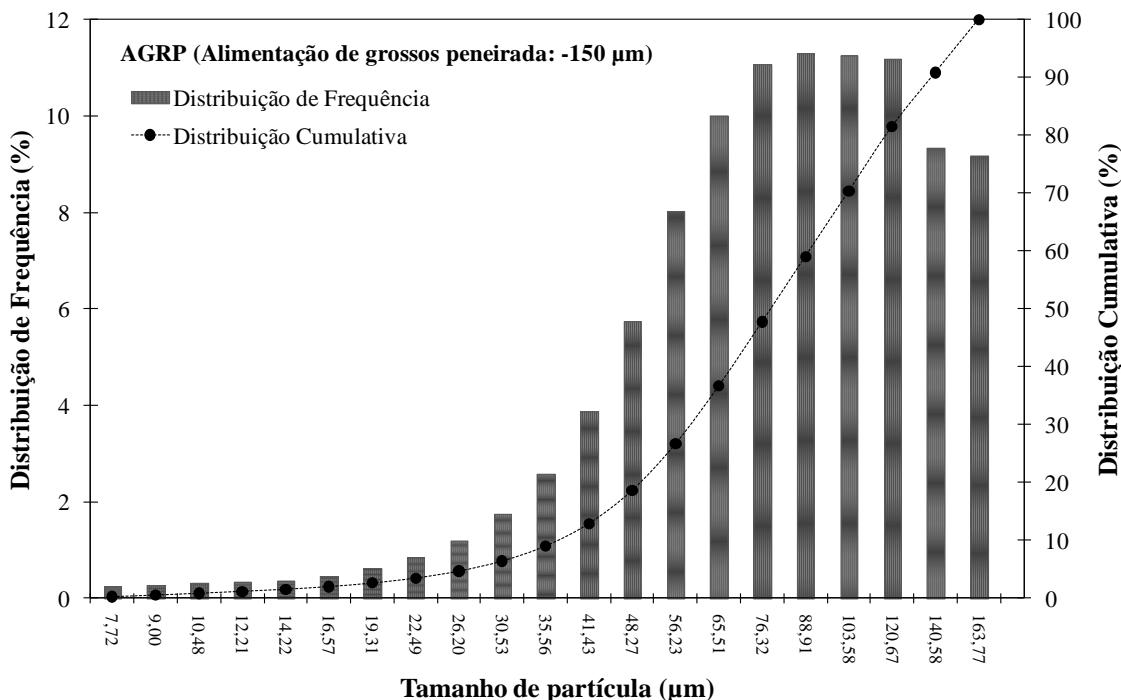


Figura 3.7: Distribuição de frequência e cumulativa do minério grosso peneirado (fração -150 μm).

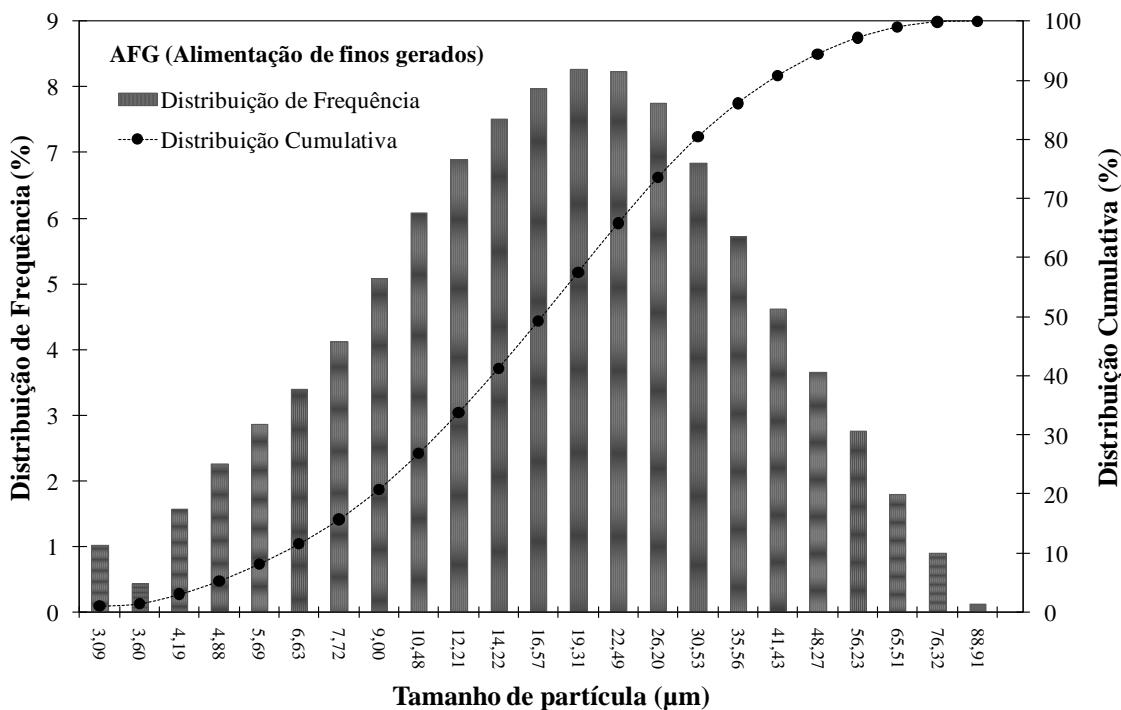


Figura 3.8: Distribuição de frequência e cumulativa do minério fino gerado.

Finalmente, com estas informações da distribuição granulométrica foi feita uma regressão não linear utilizando o software STATISTICA® 7.0, estimando assim os parâmetros do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, que foi o modelo RRB (Rosin-Rammler-Bennett), dado pela Equação 3.3. No modelo, d_p é o diâmetro das partículas, X é a fração acumulativa e $d_{63,2}$ e n, os parâmetros estimados.

A Figura 3.9 ilustra os ajustes obtidos para as diferentes amostras de minério. Nota-se que as amostras apresentam distribuições de tamanho de partícula bem distintas.

A Tabela 3.11 apresenta os valores do quadrado do coeficiente de correlação e os parâmetros do modelo com seus respectivos desvios-padrão e também os diâmetros médios de Sauter.

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{d_{63,2}} \right)^n \right] \quad (3.3)$$

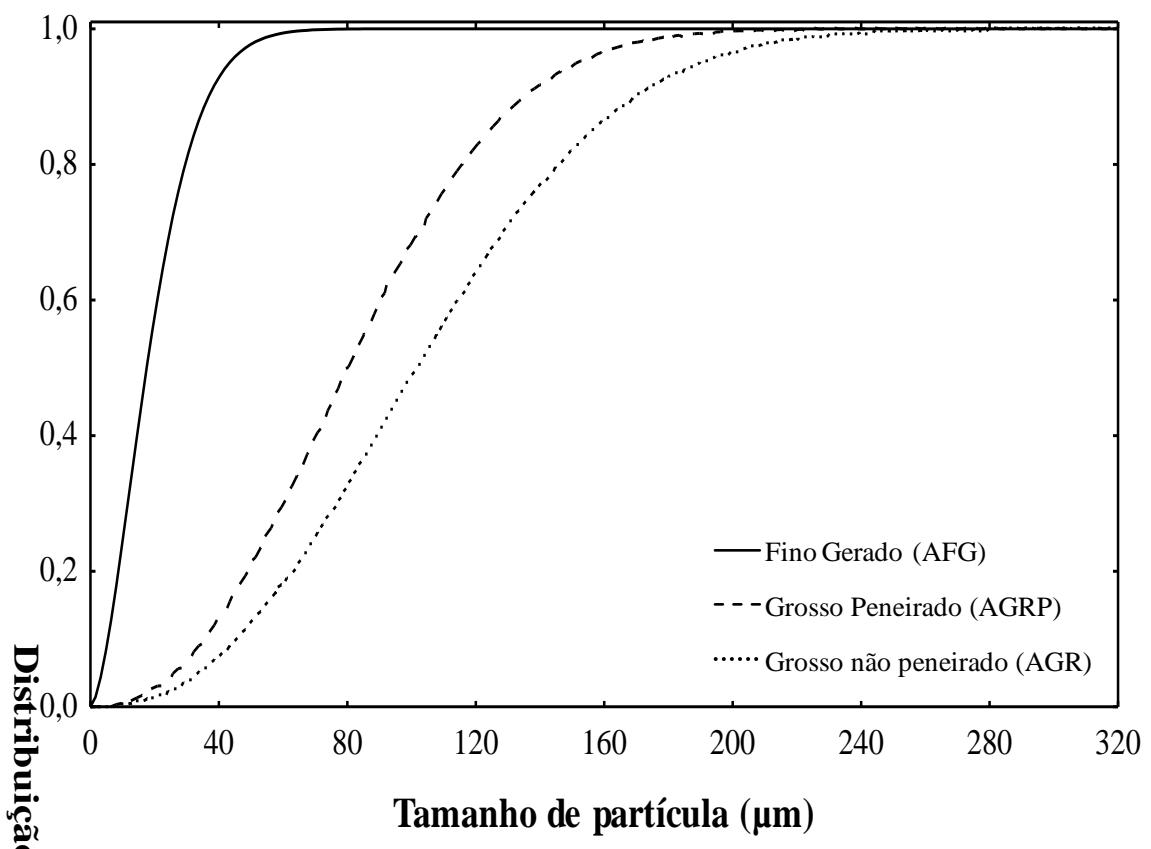


Figura 3.9: Distribuição granulométrica fornecida pelo modelo RRB.

Tabela 3.11 – Resultados da regressão para o modelo RRB e diâmetro médio de Sauter.

| Amostra | Resultado da Regressão | | |
|---------|--------------------------|------------------------------|------|
| | r^2 | $d_{63,2}$ (μm) | |
| AGR | r^2 | 0,9992 | |
| | Parâmetros ajustados | $d_{63,2}$ (μm) | n |
| | Valor | 118,72 | 2,34 |
| | Desvio Padrão | 0,63 | 0,03 |
| | Diâmetro médio de Sauter | 80,1 μm | |
| AGRP | r^2 | 0,9996 | |
| | Parâmetros ajustados | $d_{63,2}$ (μm) | n |
| | Valor | 94,08 | 2,30 |
| | Desvio Padrão | 0,45 | 0,03 |
| | Diâmetro médio de Sauter | 61,0 μm | |
| AFG | r^2 | 0,9966 | |
| | Parâmetros ajustados | $d_{63,2}$ (μm) | n |
| | Valor | 22,00 | 1,62 |
| | Desvio Padrão | 0,32 | 0,05 |
| | Diâmetro médio de Sauter | 12,7 μm | |

3.3.3. Reagentes utilizados no condicionamento do minério

Os reagentes de flotação atuam executando funções específicas por meio da manipulação da química da polpa, promovendo uma modificação seletiva na superfície dos minerais, de modo a afetar e induzir as propriedades de hidrofobicidade e hidrofilicidade, possibilitando seletividade na separação.

Os reagentes utilizados no condicionamento do minério foram o fubá de milho gelatinizado, como depressor, sabão de óleo de soja, como coletor e solução de NaOH a 10 % como regulador de pH. Os reagentes utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Vale Fertilizantes S.A. O coletor natural foi obtido por uma reação de saponificação do óleo de soja e o depressor foi preparado utilizando fubá de milho misturado a hidróxido de sódio a 10% e água numa reação de gelatinização. Os materiais e os procedimentos de preparação do coletor e do depressor são apresentados no APÊNDICE 1.

3.3.4. Procedimentos para o condicionamento do minério

Previamente à alimentação na coluna de flotação, efetuava-se o condicionamento do minério para que as partículas minerais entrassem em contato com os reagentes. Esta etapa é essencial para inibir a adsorção do coletor sobre a superfície das partículas de ganga (mantendo-a hidrofílica) e promover a hidrofobicidade nas partículas de apatita. Assim, o coletor tornava a apatita hidrofóbica, propriedade necessária para posterior adesão às bolhas de ar e coleta seletiva na coluna de flotação.

Primeiramente, toda a água utilizada para cada teste era separada e dividida em 225 mL em um bêquer de 250 mL para a realização do condicionamento, 1725 mL em outro bêquer (de 2L) para a diluição da polpa e, por fim, 200 mL em uma pisseta.

As massas do depressor e do coletor eram pesadas nos respectivos beckeres (50 mL), bem como 340 g do minério em um becker (de 500 mL).

Em seguida, uma hélice adequada era inserida no agitador e este era colocado no becker (de 2L) juntamente com a referida massa do minério e 225 mL de água (água de abastecimento público, água de processo ou água tratada por FAD). Esta quantidade de água era suficiente para realizar o condicionamento do minério a 60% de sólidos, condição necessária para proporcionar maior contato partícula-reagente.

Montou-se, então, o suporte universal com a bureta contendo a solução de NaOH a 10%. Após o início da mistura da suspensão (agitador IKA Labortechnik RW20.n) a uma agitação de aproximadamente 1610 rpm, ajustava-se o pH em 11,5 (ou 12, no caso do minério fino gerado) por meio da adição da solução de NaOH contida na bureta, monitorando o pH neste valor durante 5 minutos. As leituras de pH foram realizadas em um medidor de pH da Tecnal, acoplado a um eletrodo combinado de vidro.

Após 5 minutos, o depressor era adicionado à suspensão, de forma completa, enxaguando o béquer com água contida na pisseta. A agitação da suspensão era mantida durante 5 minutos, com o controle do pH em 11,5/12.

Decorrido este tempo, era feita a adição do coletor, enxaguando o béquer com água contida na pisseta. Continuou-se agitando a suspensão durante 5 minutos, mantendo-se o pH em 11,5/12.

Por fim, a água de diluição contida no becker (de 2L) foi adicionada à polpa e aumentou-se a velocidade do agitador (aproximadamente 2000 rpm). O pH da polpa diluída foi ajustado novamente em 11,5/12.

Após este procedimento a polpa estava pronta para ser alimentada na coluna de flotação.

3.3.5. Descrição da unidade experimental de flotação em coluna

As Figuras 3.10 e 3.11 apresentam, respectivamente, uma foto e um esquema da unidade experimental, montada no Laboratório de Sistemas Particulados da FEQUI/UFU.

O equipamento em escala de bancada utilizado na realização deste trabalho consiste numa coluna cilíndrica modular de 2 m de altura (podendo chegar a 3 m de altura pela adição de módulos) e diâmetro interno de 40 mm. A coluna foi construída em acrílico, o que facilita a observação visual da flotação, principalmente da interface entre a zona de coleta e a zona de espuma (fator determinante para o término de cada batelada). No topo da coluna ficava o módulo no qual a espuma era despejada e removida, seguindo por gravidade até um reservatório.

A alimentação da polpa era realizada na parte superior da coluna com o auxílio de um funil. A vazão de ar era suprida por uma linha de ar comprimido e ajustada pela manipulação do rotâmetro de ar (60 ou 80 L/h, a depender do experimento). Na parte inferior da coluna foi acoplado um meio poroso cônico constituído de partículas finas de bronze sinterizadas, que promovia a distribuição do ar.

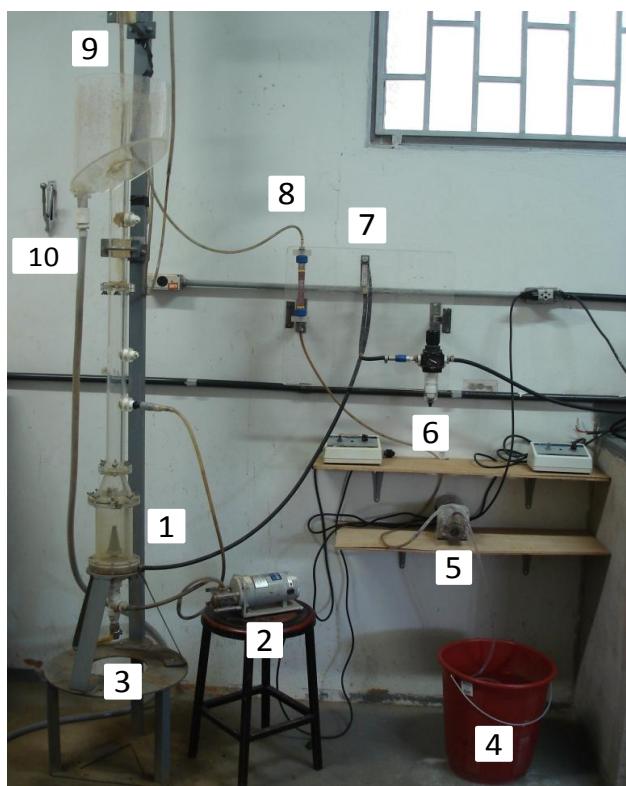


Figura 3.10: Unidade Experimental

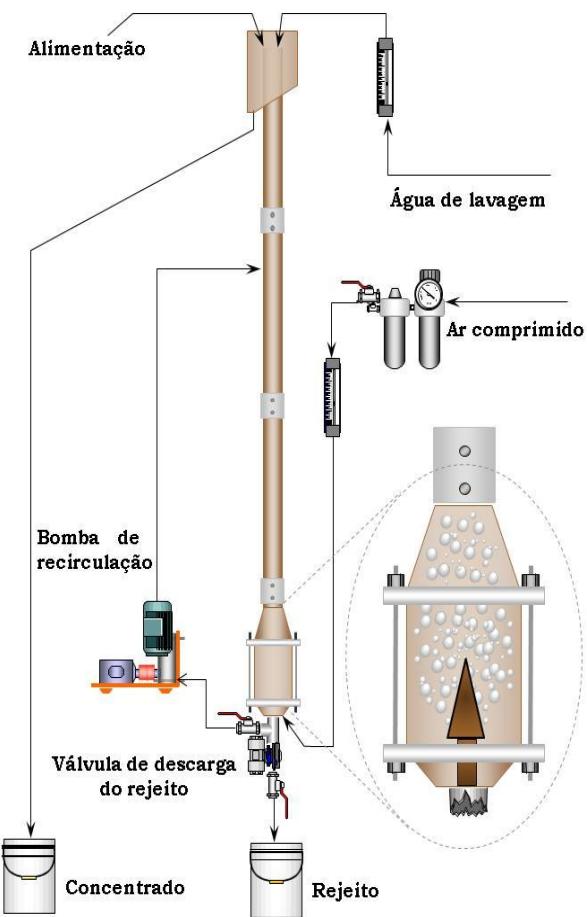


Figura 3.11: Representação esquemática da unidade experimental

A fim de melhorar o contato em sentido contracorrente de partículas hidrofóbicas com as bolhas de ar, a operação era realizada com carga circulante. Desta forma, os minerais alimentados eram suspensos, assegurando a passagem de todas as partículas pela zona de coleta. O reciclo era realizado na posição de 0,50 m acima da base da coluna, por meio de um tubo ligado a uma bomba peristáltica que fazia a captação do rejeito na base inferior da coluna, recirculando-o para a posição superior. A vazão do reciclo era mantida, durante o teste, em 0,5 L/min, ajustada em teste específico. O distribuidor de água de lavagem foi instalado no topo da coluna. A água de lavagem era alimentada neste lavador por meio de uma bomba peristáltica e a vazão medida por meio de um rotâmetro e ajustada de acordo com o experimento.

3.3.6. Procedimentos preliminares de operação da unidade de flotação em coluna

Alguns procedimentos preliminares eram feitos antes do início de cada teste. Primeiramente, verificava-se o suprimento de ar por meio do rotâmetro e, então, a vazão era ajustada em 40 L/h (valor mantido durante a alimentação em todos os testes). A bomba peristáltica da água de lavagem era ligada para verificar seu funcionamento e eliminar o ar da tubulação. Variava-se a velocidade da bomba para verificar o funcionamento do rotâmetro. Só então, a vazão da água de lavagem era ajustada ao valor requerido. Já para a bomba peristáltica do reciclo, sua vazão era calibrada coletando-se a água passante na linha durante 1 min numa proveta de 1 L. Encontrada e marcada no controlador da bomba a posição que fornecia a vazão de 0,5 L/min, a vazão da carga circulante era ajustada a 1,5 L/min (valor mantido durante a alimentação em todos os testes) para evitar entupimentos. Por fim, a água da coluna era descartada, a válvula de descarga fechada e os recipientes para a coleta do concentrado e do rejeito colocados nas suas respectivas posições.

A polpa previamente condicionada era alimentada no topo da coluna utilizando um funil. Uma vez que a polpa era transferida do bêquer para a coluna, o funil e o bêquer eram enxaguados com o restante da água contida na pisseta. Após a alimentação de todo minério, a velocidade da bomba peristáltica do reciclo e da vazão de ar eram ajustados aos valores pré-estabelecidos e a água de lavagem era adicionada a fim de promover a lavagem da espuma. O material flotado era coletado no balde reservado ao concentrado. Quando a interface polpa-espuma atingia o topo da coluna a válvula de descarga era aberta encerrando-se o teste. A

polpa restante na coluna era coletada no balde destinado ao rejeito. A coluna era lavada com água, coletando-se o material residual do concentrado e do rejeito nos seus respectivos baldes.

3.3.7. Caracterização química dos produtos de flotação

Após sedimentação dos produtos da flotação por aproximadamente 12 horas, o excesso de água contida nos baldes era retirado cautelosamente e o sólido transferido a cápsulas de evaporação de porcelana previamente identificadas. As cápsulas com o concentrado e o rejeito eram levadas para uma estufa numa temperatura de 105 °C durante 24 horas. Decorrido este tempo, as cápsulas, já secas, eram retiradas da estufa. Após o resfriamento até temperatura ambiente durante aproximadamente 30 minutos, determinava-se a quantidade em massa dos produtos. A determinação da massa de flotado e de rejeito era feita pela diferença entre o peso das cápsulas contendo os produtos já secos e o peso das cápsulas vazias. Em seguida, o material era transferido asacos de plástico e identificados.

A determinação do teor das espécies químicas presentes nas amostras foi realizada utilizando-se o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X do Laboratório de Análises da Vale Fertilizantes.

3.3.8. Planejamento experimental: flotação por ar disperso

Nesta etapa de flotação em coluna de apatita foram realizados testes preliminares com água de abastecimento público, tanto para o minério grosso como para o fino, para obtenção de condições experimentais ótimas. Estes testes tiveram o objetivo de criar um teste padrão comparativo ao avaliar o desempenho da flotação de apatita com relação ao tipo de água utilizada (água nova, água de processo e água tratada por FAD).

3.3.8.1. Testes preliminares com o minério de granulometria grossa

Um planejamento fatorial 2^k foi proposto a fim de definir as seguintes variáveis: granulometria do minério (peneirado: -150 µm ou não: bruto), altura da coluna (1 ou 2 m), concentração de coletor (120 ou 240 g/t) e concentração de depressor (200 ou 400 g/t). Os valores de concentração de coletor e depressor foram baseados em dados históricos da FEQUI/UFU e Vale Fertilizantes. As condições operacionais citadas na Tabela 3.12 foram mantidas constantes durante a realização dos testes para o minério de granulometria grossa. Estes valores constantes foram escolhidos tendo como base resultados anteriormente obtidos.

Tabela 3.12: Condições operacionais fixas na flotação de apatita grossa.

| Condição | Valor |
|---|-----------------------|
| Vazão de ar | 80 L/h |
| Pressão da linha de ar | 3 bar |
| Vazão da água de lavagem | 0,15 L/min |
| Vazão de reciclo | 0,5 L/min |
| Tempo de condicionamento | 5 min (cada reagente) |
| pH no condicionamento | 11,5 |
| Porcentagem de sólidos no condicionamento | 60% |
| Porcentagem de sólidos na flotação | 14% |

A Tabela 3.13 apresenta o conjunto de testes realizados nesta etapa preliminar.

Tabela 3.13: Planejamento fatorial 2^4 para o minério grosso.

| Teste | Granulometria (x ₁) | Altura da coluna (m) (x ₂) | Conc. de coletor (g/t) (x ₃) | Conc. de depressor (g/t) (x ₄) | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₄ |
|-------|------------------------------------|--|--|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 107 | -150 µm | 1 | 120 | 200 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 108 | -150 µm | 1 | 120 | 400 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 109 | -150 µm | 1 | 240 | 200 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 110 | -150 µm | 1 | 240 | 400 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 111 | -150 µm | 2 | 120 | 200 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 112 | -150 µm | 2 | 120 | 400 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 113 | -150 µm | 2 | 240 | 200 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 114 | -150 µm | 2 | 240 | 400 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 115 | não-peneirado | 1 | 120 | 200 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 116 | não-peneirado | 1 | 120 | 400 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 117 | não-peneirado | 1 | 240 | 200 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 118 | não-peneirado | 1 | 240 | 400 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 119 | não-peneirado | 2 | 120 | 200 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 120 | não-peneirado | 2 | 120 | 400 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 121 | não-peneirado | 2 | 240 | 200 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 122 | não-peneirado | 2 | 240 | 400 | 1 | 1 | 1 | 1 |

3.3.8.2. Testes preliminares com o minério de granulometria fina (finos gerados)

Da mesma forma, como foi realizado para o minério de granulometria grossa, um planejamento fatorial 2^k foi realizado para os finos gerados a fim de obter condições experimentais ótimas para a comparação com os testes usando água de processo e água tratada via FAD. A Tabela 3.14 apresenta as condições experimentais mantidas fixas neste planejamento, enquanto a Tabela 3.15 apresenta o conjunto experimental testado nesta etapa preliminar.

Tabela 3.14: Condições operacionais fixas na flotação de apatita fina.

| Condição | Valor |
|---|-----------------------|
| Altura da coluna | 2 m |
| Pressão da linha de ar | 3 bar |
| Vazão de reciclo | 0,5 L/min |
| Tempo de condicionamento | 5 min (cada reagente) |
| pH no condiconamento | 12 |
| Porcentagem de sólidos no condicionamento | 60% |
| Porcentagem de sólidos na flotação | 14% |

Tabela 3.15: Planejamento fatorial 2^4 para o minério fino.

| Teste | Conc. de coletor (g/t) (x ₁) | Conc. de depressor (g/t) (x ₂) | Vazão de ar (L/h) (x ₃) | Vazão água de lavagem (L/min) (x ₄) | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₄ |
|-------|---|---|--|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 123 | 120 | 800 | 60 | 0,15 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 124 | 120 | 800 | 60 | 0,25 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 125 | 120 | 800 | 80 | 0,15 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 126 | 120 | 800 | 80 | 0,25 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 127 | 120 | 1200 | 60 | 0,15 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 128 | 120 | 1200 | 60 | 0,25 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 129 | 120 | 1200 | 80 | 0,15 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 130 | 120 | 1200 | 80 | 0,25 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 131 | 240 | 800 | 60 | 0,15 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 132 | 240 | 800 | 60 | 0,25 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 133 | 240 | 800 | 80 | 0,15 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 134 | 240 | 800 | 80 | 0,25 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 135 | 240 | 1200 | 60 | 0,15 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 136 | 240 | 1200 | 60 | 0,25 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 137 | 240 | 1200 | 80 | 0,15 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 138 | 240 | 1200 | 80 | 0,25 | 1 | 1 | 1 | 1 |

3.3.9. Rendimento da flotação

A avaliação da qualidade dos concentrados foi realizada com base no teor de fósforo nos produtos da flotação, bem como pela seletividade da separação da apatita em relação aos principais minerais de ganga. Já a produtividade foi determinada pela recuperação de apatita na massa flotada. São considerados satisfatórios pela indústria os teores de P₂O₅ a partir de 30-33% e recuperações maiores que 60%.

A recuperação de apatita (R_{apatita}) nas amostras flotadas foi calculada de acordo com a Equação 3.4. Foi considerado o teor de óxido de cálcio para o cálculo de recuperação devido ao fato do coletor utilizado para concentrar o mineral apatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ reagir com o cálcio presente na fórmula química da apatita, coletando indiretamente o fósforo contido no mesmo mineral.

$$R_{\text{apatita}} (\%) = \frac{M_F \cdot x_C}{M_A \cdot x_A} \cdot 100 \quad (3.4)$$

onde:

M_F é a massa flotada (g)

M_A é a massa do minério na alimentação (g)

x_C é o teor de CaO na massa flotada (%)

x_A é o teor de CaO na alimentação (%)

Esta alternativa ao cálculo da recuperação de apatita está de acordo com a prática industrial realizada pela Vale Fertilizantes (Araxá-MG). Assim, foi possível estabelecer uma relação entre o teor de apatita do minério e a quantidade dos demais minerais de cálcio presentes no corpo mineral. Segundo estudos geológicos realizados na jazida do Barreiro em Araxá, esta relação é dada pela expressão (com análise do teor de cálcio feita baseada no teor de CaO):

$$\text{Teor de apatita} = \text{Teor de CaO}/1,356$$

3.4. Avaliação da relação entre o desempenho da flotação de apatita e o tipo de água utilizada no processo

Conforme relatado em estudos anteriores (SANTOS, 2010; SANTOS et al. 2010; SANTOS et al., 2012), a qualidade da água na flotação mineral afeta significativamente o desempenho do processo de concentração de fosfato. Por este motivo, é importante buscar soluções para melhorar a qualidade da água de reuso das usinas em prol do processo.

3.4.1. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 1º Planejamento Experimental – Minério de granulometria grossa

Definidas as condições experimentais do tratamento de água por FAD no 1º Planejamento Experimental (item 3.2.5), realizado com o 1º lote de água coletado na barragem B5 da Vale Fertilizantes, foram realizados testes de flotação de apatita com a água nova (abastecimento público), água de processo e água tratada, sendo que para esta última foram fixadas 5 condições de tratamento do efluente para serem avaliados frente ao desempenho da flotação (recuperação de apatita e teor de P₂O₅).

A Tabela 3.16 apresenta os experimentos realizados com o intuito de avaliar o comportamento da flotação de apatita grossa com o tipo de água utilizada no processo.

Tabela 3.16: Condições experimentais das águas utilizadas durante a flotação de apatita grossa.

| Teste | Tipo de água | Conc. Coagulante [1ª FAD] (mg/L) | Conc. Coagulante [2ª FAD] (mg/L) | Conc. Floculante [1ª FAD] (mg/L) | Conc. Floculante [2ª FAD] (mg/L) | pH [1ª FAD] | pH [2ª FAD] |
|-------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------|-------------|
| 139-1 | nova | - | - | - | - | - | - |
| 139-2 | nova | - | - | - | - | - | - |
| 140-1 | barragem | - | - | - | - | - | - |
| 140-2 | barragem | - | - | - | - | - | - |
| 141-1 | tratada | 500 | - | 2 | - | 6 | - |
| 141-2 | tratada | 500 | - | 2 | - | 6 | - |
| 142-1 | tratada | 500 | - | 2 | - | 11 | - |
| 142-2 | tratada | 500 | - | 2 | - | 11 | - |
| 143-1 | tratada | 300 | 300 | 2 | 2 | 6 | 11 |
| 143-2 | tratada | 300 | 300 | 2 | 2 | 6 | 11 |
| 144-1 | tratada | 500 | 200 | 2 | 2 | 6 | 11 |
| 144-2 | tratada | 500 | 200 | 2 | 2 | 6 | 11 |
| 145-1 | tratada | 700 | 100 | 2 | 2 | 6 | 11 |
| 145-2 | tratada | 700 | 100 | 2 | 2 | 6 | 11 |

Estes testes, como pode ser observado na Tabela 3.16, foram realizados em duplicata. O termo água nova refere-se à água de abastecimento público. Para a realização destes testes, foram mantidas constantes as condições citadas anteriormente na Tabela 3.12. Além disso, as concentrações de coletor e depressor foram fixadas em 240 e 200 g/t, respectivamente e a altura da coluna em 2 m.

3.4.2. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 1º Planejamento Experimental – Minério de granulometria fina

Da mesma forma com que foi realizado com o minério grosso, procedeu-se também com o minério de granulometria fina a avaliação do desempenho do processo de concentração de apatita de acordo com o tipo de água utilizada. A Tabela 3.17 apresenta os testes realizados (em duplicata) com o minério finos gerados de apatita. As condições experimentais citadas anteriormente na Tabela 3.14 foram mantidas constantes. Além dessas condições, a concentração do coletor foi fixada em 120 g/t, a concentração do depressor em 800 g/t, a vazão de ar em 60 L/h e a vazão da água de lavagem em 0,25 L/min, com base nos resultados obtidos do planejamento do item 3.3.8.2 (testes preliminares com o minério de granulometria fina).

Tabela 3.17: Condições experimentais das águas utilizadas durante a flotação de apatita fina.

| Teste | Tipo de água | Conc. Coagulante (mg/L) | Conc. Floculante (mg/L) | pH |
|--------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|
| 146-1 | nova | - | - | - |
| 146-2 | nova | - | - | - |
| 147-1 | barragem | - | - | - |
| 147-2 | barragem | - | - | - |
| 148-1 | tratada | 500 | 2 | 6 |
| 148-2 | tratada | 500 | 2 | 6 |
| 149-1 | tratada | 500 | 2 | 11 |
| 149-2 | tratada | 500 | 2 | 11 |

3.4.3. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 2º Planejamento Experimental – Minério de granulometria grossa

Após a definição das melhores condições experimentais para o tratamento de água no 2º Planejamento Experimental (item 3.2.6), realizado com o 2º lote de água coletado na barragem B5 da Vale Fertilizantes, foram realizados novos testes de flotação de apatita com a água tratada nesta etapa. As condições experimentais foram as mesmas adotadas no item 3.4.1. A Tabela 3.18 apresenta os experimentos realizados com a finalidade de avaliar o resultado dos diferentes tratamentos de FAD no desempenho da flotação de apatita grossa.

Tabela 3.18: Condições experimentais das águas utilizadas durante a flotação de apatita grossa.

| Teste | Tipo de água | Tipo de Coagulante | Conc. Coagulante (mg/L) | Conc. Floculante (mg/L) | pH |
|-------|--------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|---------|
| 150-1 | nova | - | - | - | - |
| 150-2 | nova | - | - | - | - |
| 151-1 | barragem | - | - | - | - |
| 151-2 | barragem | - | - | - | - |
| 152-1 | tratada | Sulfato de alumínio | 50 | 2 | 11 |
| 152-2 | tratada | Sulfato de alumínio | 50 | 2 | 11 |
| 153-1 | tratada | Cloreto férrico | 5 | 2 | 11 |
| 153-2 | tratada | Cloreto férrico | 5 | 2 | 11 |
| 154-1 | tratada | PAC | 50 | 2 | natural |
| 154-2 | tratada | PAC | 50 | 2 | natural |
| 155-1 | tratada | PAC | 50 | 2 | 12 |
| 155-2 | tratada | PAC | 50 | 2 | 12 |
| 156-1 | tratada | Sem coagulante | - | 2 | 12 |
| 156-2 | tratada | Sem coagulante | - | 2 | 12 |

3.4.4. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 2º Planejamento Experimental – Minério de granulometria fina

De maneira semelhante como foi realizado para o minério grosso, o mesmo procedimento foi adotado para avaliar a qualidade da água tratada nesta etapa na flotação do minério fino gerado. A Tabela 3.19 apresenta o planejamento adotado para a realização dos testes.

Tabela 3.19: Condições experimentais das águas utilizadas durante a flotação de apatita fina.

| Teste | Tipo de água | Tipo de Coagulante | Conc. Coagulante (mg/L) | Conc. Floculante (mg/L) | pH |
|--------------|---------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|
| 157-1 | nova | - | - | - | - |
| 157-2 | nova | - | - | - | - |
| 158-1 | barragem | - | - | - | - |
| 158-2 | barragem | - | - | - | - |
| 159-1 | tratada | Sulfato de alumínio | 50 | 2 | 11 |
| 159-2 | tratada | Sulfato de alumínio | 50 | 2 | 11 |
| 160-1 | tratada | Cloreto férrico | 5 | 2 | 11 |
| 160-2 | tratada | Cloreto férrico | 5 | 2 | 11 |
| 161-1 | tratada | PAC | 50 | 2 | natural |
| 161-2 | tratada | PAC | 50 | 2 | natural |
| 162-1 | tratada | PAC | 50 | 2 | 12 |
| 162-2 | tratada | PAC | 50 | 2 | 12 |
| 163-1 | tratada | Sem coagulante | - | 2 | 12 |
| 163-2 | tratada | Sem coagulante | - | 2 | 12 |

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados do 1º Planejamento Experimental

4.1.1. Planejamento do tipo Fatorial 1 (PF1)

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos para a eficiência de remoção de turbidez para o planejamento fatorial preliminar PF1 realizado no *jar test*. A turbidez inicial da água de processo (água da barragem B5) era de 72,7 NTU (amostra lote zero). Uma análise visual dos experimentos 2, 3, 5, 6, 8, 9 e 10 mostrou que houve formação de flocos em forma de fios que se enroscavam nas hélices, característica não desejada para um floco e indicativo de grande dosagem de floculante utilizada. Os testes 1 e 4 apresentaram uma boa formação de flocos, maiores e mais densos. Já o experimento 7, apesar da boa eficiência de remoção de turbidez apresentou, visualmente, um crescimento de flocos menor que os testes 1 e 4.

Tabela 4.1: Resultados do planejamento fatorial preliminar PF1.

| Teste | Concentração de coagulante (mg/L) (x ₁) | Concentração de floculante (mg/L) (x ₂) | Eficiência de Remoção de Turbidez, η (%) |
|-------|--|--|--|
| 1 | 50 | 10 | 97,9 |
| 2 | 125 | 10 | 91,7 |
| 3 | 200 | 10 | 98,3 |
| 4 | 50 | 30 | 97,3 |
| 5 | 125 | 30 | 82,3 |
| 6 | 200 | 30 | 75,8 |
| 7 | 50 | 50 | 96,1 |
| 8 | 125 | 50 | 76,8 |
| 9 | 200 | 50 | 82,5 |
| 10 | 125 | 30 | 83,4 |

Os dados experimentais contidos na Tabela 4.1 foram submetidos a uma múltipla regressão a fim de quantificar os principais efeitos das variáveis concentração de coagulante (sulfato de alumínio) e floculante (poliacrilamida), bem como verificar as possíveis interações entre essas variáveis e contribuições quadráticas. Foi adotado um nível de significância de

10% no teste de hipótese. O resultado para a estimativa dos efeitos relacionados às variáveis estudadas é apresentado na Tabela 4.2. Nota-se que ambas as variáveis concentração de coagulante e floculante influenciaram isoladamente na eficiência de remoção de turbidez, com intensidades muito próximas (-5,77 e -5,42). O sinal negativo destes parâmetros indica que, na faixa experimental investigada, a eficiência de remoção de turbidez tendeu a diminuir à medida que as concentrações de coagulante e floculante aumentavam. O fato da interação quadrática para a concentração de coagulante ter sido significativa indica que esta variável pode se comportar diferentemente em condições extremas.

Tabela 4.2: Variáveis significativas no planejamento fatorial preliminar PF1.

| Variável | Coeficiente |
|----------------------------------|-------------|
| Média | 83,52 |
| Conc. de coagulante (linear) | -5,77 |
| Conc. de floculante (linear) | -5,42 |
| Conc. de coagulante (quadrático) | 7,81 |

A Figura 4.1 exibe a superfície de resposta para a variação da eficiência de remoção de turbidez em função das concentrações de coagulante e floculante. Nota-se que melhores índices de remoção de turbidez são alcançados para menores concentrações de floculante e coagulante utilizados, conforme pode ser observado nos resultados obtidos na Tabela 4.1.

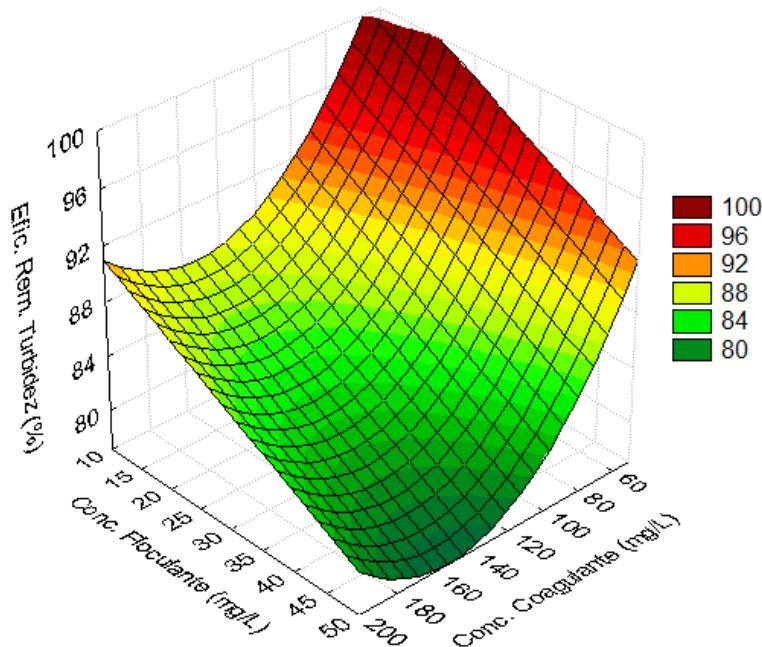


Figura 4.1: Superfície de resposta para a eficiência de remoção de turbidez em função da concentração de floculante e da concentração de coagulante.

4.1.2. Planejamento do tipo Fatorial 2 (PF2)

De acordo com os resultados obtidos no planejamento anterior (PF1), um segundo planejamento preliminar foi proposto buscando refinar a faixa de concentração das variáveis coagulante (sulfato de alumínio) e floculante (poliacrilamida). A Tabela 4.3 apresenta os resultados alcançados para a eficiência de remoção de turbidez para o planejamento fatorial preliminar PF2 realizado no *jar test*. A turbidez inicial da água de processo (água da barragem B5) era de 72,7 NTU (amostra lote zero).

Tabela 4.3: Resultados do planejamento fatorial preliminar PF2.

| Teste | Concentração de coagulante (mg/L) (x_1) | Concentração de floculante (mg/L) (x_2) | Eficiência de Remoção de Turbidez, η (%) |
|-------|---|---|---|
| 11 | 10 | 5 | 92,1 |
| 12 | 50 | 5 | 96,5 |
| 13 | 90 | 5 | 99,0 |
| 14 | 10 | 10 | 92,5 |
| 15 | 50 | 10 | 96,4 |
| 16 | 90 | 10 | 92,4 |
| 17 | 10 | 15 | 96,9 |
| 18 | 50 | 15 | 94,9 |
| 19 | 90 | 15 | 97,5 |
| 20 | 50 | 10 | 95,0 |

Conforme pode ser observado na Tabela 4.3, ótimas eficiências de remoção de turbidez foram alcançadas, chegando a valores de até 99% (teste 13), sendo o menor valor obtido de 92,1% (teste 11). Visualmente, os testes de número 12 e 15 foram aqueles que apresentaram as melhores formações de flocos, de bom tamanho e sem formação de flocos em forma de fios. Os demais experimentos acarretaram em atrasos na formação dos flocos e na formação de flocos em forma de fios que se enroscavam nas hélices (alta concentração de floculante).

Da mesma forma como no planejamento anterior (PF1), os dados experimentais contidos na Tabela 4.3 foram submetidos a uma múltipla regressão. Entretanto, nenhuma variável se mostrou significativa a uma probabilidade máxima de erro de 10%. Isto ocorreu devido à pouca variabilidade dos dados dentro da faixa estudada neste planejamento preliminar PF2, apesar das ótimas remoções de turbidez alcançadas.

4.1.3. Planejamento Composto Central 1 (PCC1)

A etapa anterior foi importante para definir a faixa de concentração de floculante a ser utilizada. Entretanto, não foram avaliadas as remoções dos íons que prejudicam a flotação de apatita (fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato). Para tanto, foi proposto um Planejamento Composto Central com maiores concentrações de coagulante. A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos do Planejamento Composto Central 1 (PCC1) realizado na unidade experimental de flotação por ar dissolvido em escala de bancada utilizando os procedimentos descritos no item 3.2.2.

Tabela 4.4: Resultados do Planejamento Composto Central 1 (PCC1).

| Teste | Variáveis Avaliadas | | | | Respostas Avaliadas | | | | | |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--|---------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | Conc. Coag. (mg/L) (x ₁) | Conc. Floc. (mg/L) (x ₂) | pH (x ₃) | Razão de reciclo (%) (x ₄) | pH final | Fluoreto Residual (mg/L) | Cálcio Residual (mg/L) | Magnésio Residual (mg/L) | Fosfato (P) Residual (mg/L) | Efic. Rem. Turbidez, η (%) |
| Alim. | - | - | 7,3 | - | - | 2,3 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | - |
| 21 | 100 | 2 | 6 | 20 | 4,8 | 0 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | 95,8 |
| 22 | 100 | 2 | 6 | 40 | 4,8 | 0,2 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | 91,9 |
| 23 | 100 | 2 | 8 | 20 | 6,7 | 2,3 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | 90,0 |
| 24 | 100 | 2 | 8 | 40 | 6,7 | 2,3 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | 90,2 |
| 25 | 100 | 10 | 6 | 20 | 4,5 | 0 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | 93,6 |
| 26 | 100 | 10 | 6 | 40 | 4,8 | 0 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | 94,9 |
| 27 | 100 | 10 | 8 | 20 | 6,6 | 2,3 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | 96,8 |
| 28 | 100 | 10 | 8 | 40 | 6,8 | 2,3 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | 94,4 |
| 29 | 500 | 2 | 6 | 20 | 3,3 | 0 | 15,0 | 1,50 | 33,0 | 92,1 |
| 30 | 500 | 2 | 6 | 40 | 3,4 | 0 | 15,0 | 1,50 | 33,0 | 87,4 |
| 31 | 500 | 2 | 8 | 20 | 3,7 | 0 | 35,0 | 1,50 | 24,8 | 86,9 |
| 32 | 500 | 2 | 8 | 40 | 3,2 | 0 | 35,0 | 1,50 | 24,8 | 84,7 |
| 33 | 500 | 10 | 6 | 20 | 3,3 | 0 | 15,0 | 1,50 | 33,0 | 94,8 |
| 34 | 500 | 10 | 6 | 40 | 3,4 | 0 | 35,0 | 1,50 | 33,0 | 88,8 |
| 35 | 500 | 10 | 8 | 20 | 3,6 | 0 | 15,0 | 1,50 | 24,8 | 90,8 |
| 36 | 500 | 10 | 8 | 40 | 3,8 | 0 | 35,0 | 1,50 | 24,8 | 89,3 |
| 37 | 0,00 | 6 | 7 | 30 | 7,1 | 2,3 | 35,0 | 7,50 | 33,0 | 84,4 |
| 38 | 600,00 | 6 | 7 | 30 | 3,5 | 0 | 15,0 | 1,50 | 33,0 | 88,0 |
| 39 | 300 | 0,00 | 7 | 30 | 3,6 | 0 | 35,0 | 3,50 | 33,0 | 70,9 |
| 40 | 300 | 12,00 | 7 | 30 | 3,7 | 0 | 35,0 | 3,50 | 33,0 | 92,8 |
| 41 | 300 | 6 | 5,50 | 30 | 3,5 | 0 | 35,0 | 3,50 | 33,0 | 86,5 |
| 42 | 300 | 6 | 8,50 | 30 | 4,0 | 0 | 35,0 | 7,50 | 11,6 | 92,6 |
| 43 | 300 | 6 | 7 | 15,00 | 3,7 | 0 | 35,0 | 3,50 | 33,0 | 91,2 |
| 44 | 300 | 6 | 7 | 45,00 | 3,7 | 0 | 35,0 | 3,50 | 33,0 | 87,2 |
| 45 | 300 | 6 | 7 | 30 | 3,7 | 0 | 35,0 | 3,50 | 33,0 | 90,1 |
| 46 | 300 | 6 | 7 | 30 | 3,7 | 0 | 35,0 | 3,50 | 33,0 | 89,4 |

A primeira linha da tabela apresenta os valores dos parâmetros da água de processo na alimentação, ou seja, antes do tratamento via FAD. A turbidez inicial da água de processo (1º lote água da barragem B5) era de 288 NTU. Conforme foi dito no capítulo anterior, as análises de fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (P) foram realizadas com o auxílio de kits para análise colorimétrica (Pack Test[®]) que, por sua vez, forneciam uma resposta rápida, prática e confiável (DAHI et al., 2004), porém dentro de determinadas faixas. Por este motivo, os valores apresentado na Tabela 4.4 são valores médios obtidos destas faixas.

De acordo com os dados na Tabela 4.4, à exceção dos testes 23, 24, 27, 28 e 37, o pH final do efluente tratado foi muito baixo. Os testes 23, 24, 27 e 28 apresentam menores quedas no valor do pH em razão do próprio afluente estar com o pH mais elevado (pH=8) e por causa da menor quantidade de coagulante utilizada. Já o teste 37 apresentou um pH_{final} neutro em razão da ausência de coagulante utilizada neste teste. A queda substancial no valor do pH nos demais experimentos não é desejável, uma vez que está muito abaixo do valor recomendado para descarte ou mesmo reuso nas etapas de beneficiamento mineral. Isto pode acarretar, por exemplo, em maiores quantidade de NaOH utilizada na regulagem do pH para a flotação de apatita.

Em concentrações de 100 mg/L de sulfato de alumínio, a remoção de fluoreto da água de processo foi mais eficiente para valor de pH mais baixo (pH=6). Entretanto, a partir da concentração de 300 mg/L de coagulante houve remoção total de fluoreto, independente do valor do pH, concentração de floculante e razão de reciclo. A ausência de coagulante (teste 37) não apresentou resultado satisfatório para remoção de fluoreto.

A remoção de cálcio da água de processo não se apresentou muito eficiente para a faixa experimental estudada, a exceção dos testes 29, 30, 35 e 38. Tais experimentos conduzem a um indicativo de uma melhor remoção de cálcio para menores valores de pH e maiores concentrações de coagulante. Destes, o teste 29 pode ser considerado a melhor condição experimental para remoção de cálcio, visto que requer uma menor quantidade floculante e menor razão de reciclo.

Em relação à remoção de magnésio, não houve mudança na concentração deste contaminante na faixa de 100 mg/L de sulfato de alumínio dosado. Já para concentrações maiores de coagulante (500 mg/L), ótimas remoções de magnésio foram alcançadas onde foram obtidas concentrações residuais de magnésio da ordem de 1,5 mg/L.

De acordo com o exposto na Tabela 4.4, a remoção de fosfato (fósforo) só foi possível onde estavam presentes maiores concentrações de coagulante (500 mg/L) em pH 8,

conforme os experimentos 31, 32, 35 e 36. O teste 42, onde o pH utilizado foi maior (pH 8,5) apresentou o melhor desempenho para remoção de fosfato (P) da água de processo, mesmo a uma concentração mais baixa de sulfato de alumínio. Tal situação indica que valores de pH maiores que 8 favorecem a remoção de fosfato.

Em relação à eficiência de remoção da turbidez, o processo de flotação por ar dissolvido mostrou-se muito eficiente na remoção do material particulado suspenso apresentando valores de eficiência superiores a 84% (chegando a 94,5% de eficiência de remoção, ou seja, turbidez residual de 10,2 NTU), exceto para o teste 39, onde a turbidez da água tratada ficou mais elevada (64,5 NTU) em razão da ausência de floculante.

Foi realizado um tratamento estatístico dos dados presentes na Tabela 4.4 através de uma múltipla regressão. Foi adotado um nível de significância de 5% para o teste de hipótese. A Tabela 4.5 apresenta os resultados para a estimativa dos parâmetros (coeficientes) relacionados às variáveis estudadas e seus respectivos coeficientes de correlação.

Tabela 4.5: Variáveis significativas no Planejamento Composto Central 1 (PCC1).

| Variáveis | Respostas Avaliadas | | | | | |
|--------------------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | pH final | Fluoreto Residual (mg/L) | Cálcio Residual (mg/L) | Magnésio Residual (mg/L) | Fosfato (P) Residual (mg/L) | Eficiência Rem. Turbidez η (%) |
| r ² | 0,98 | 0,94 | 0,84 | 0,85 | 0,76 | 0,42 |
| Média | 3,76 | 0 | 34,85 | 3,69 | 33,94 | 86,07 |
| Conc. coag. (linear) | -1,13 | -0,61 | -5,38 | -5,73 | -1,62 | * |
| Conc. floc. (linear) | * | * | * | * | * | 2,81 |
| pH (linear) | 0,47 | 0,43 | 1,96 | * | -3,18 | * |
| Razão de reciclo (linear) | * | * | 1,96 | * | * | * |
| Conc. coag X pH | -0,44 | -0,55 | 2,50 | * | -2,06 | * |
| Conc. coag. X Razão de reciclo | * | * | 2,50 | * | * | * |
| Conc. floc. X pH | * | * | -2,50 | * | * | * |
| Conc. floc. X Razão de reciclo | * | * | 2,50 | * | * | * |
| Conc. coag. (quadrático) | 0,77 | 0,53 | -4,71 | 1,66 | * | * |
| pH (quadrático) | * | * | * | 2,11 | -3,87 | 2,47 |
| Razão de reciclo (quadrático) | * | * | * | * | * | 2,31 |

*nenhum efeito estatístico significativo a 5% de probabilidade máxima de erro.

Nota-se, a partir dos dados apresentados na Tabela 4.5, que as variáveis isoladas concentração de coagulante e pH de coagulação influenciaram diretamente no desempenho de todas as respostas analisadas no processo de FAD, a exceção da eficiência de remoção em

relação à turbidez, que em se tratando somente das variáveis isoladas mostrou-se dependente apenas da concentração de floculante. Entretanto, como o r^2 foi muito baixo, nas condições experimentais utilizadas deste planejamento, não é possível ter confiabilidade estatística para verificar o efeito dessas variáveis na eficiência de remoção de turbidez.

Pelo valor dos coeficientes isolados encontrados para a concentração de coagulante na remoção de cálcio e magnésio uma forte influência deste parâmetro pode ser esperada no sentido de diminuir o valor da resposta à medida que se aumenta a concentração de coagulante, na faixa experimental estudada.

Percebe-se que a remoção de cálcio é mais fortemente afetada pela concentração de coagulante do que pelo pH de coagulação da água de processo. Além disso, o aumento do pH inicial do teste prejudicaria a remoção de cálcio. Assim, nas condições estudadas maiores concentrações de coagulante em menores valores de pH favoreceram a remoção de cálcio, conforme ilustrado na Figura 4.2.

Situação inversa ocorre para a remoção de fosfato (P), onde a remoção deste contaminante é favorecida em valores de pH maiores. Neste caso, a remoção de fósforo é mais afetada pelo valor do pH do que pela concentração do coagulante utilizada. Este comportamento encontra-se bem representado na Figura 4.3. O forte componente quadrático relacionado ao pH de coagulação, para a resposta concentração de fosfato (P) residual, indica uma situação de comportamento diferente em situações extremas.

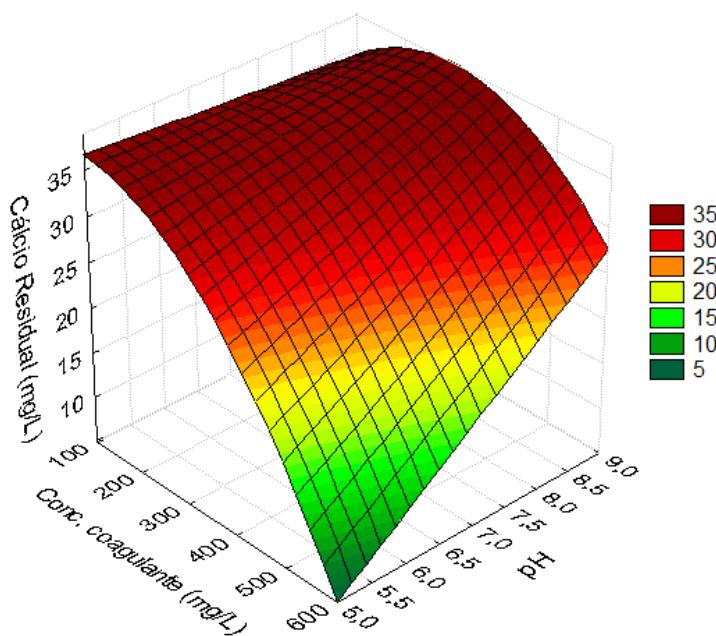


Figura 4.2: Superfície de resposta para o cálcio residual em função da concentração de coagulante e do pH.

Ainda na Tabela 4.5, percebe-se que a interação entre as variáveis concentração de coagulante e pH de coagulação foi significativa para todas as respostas estudadas, à exceção da concentração de magnésio residual e da eficiência de remoção de turbidez. A existência de um efeito de interação significativo indica que os efeitos devem ser interpretados conjuntamente, uma vez que dependendo do nível de uma variável, o efeito da outra na resposta pode ser distinto. Veja por exemplo o efeito distinto da concentração de coagulante no teor de fosfato residual, para níveis baixos e altos de pH (Figura 4.3).

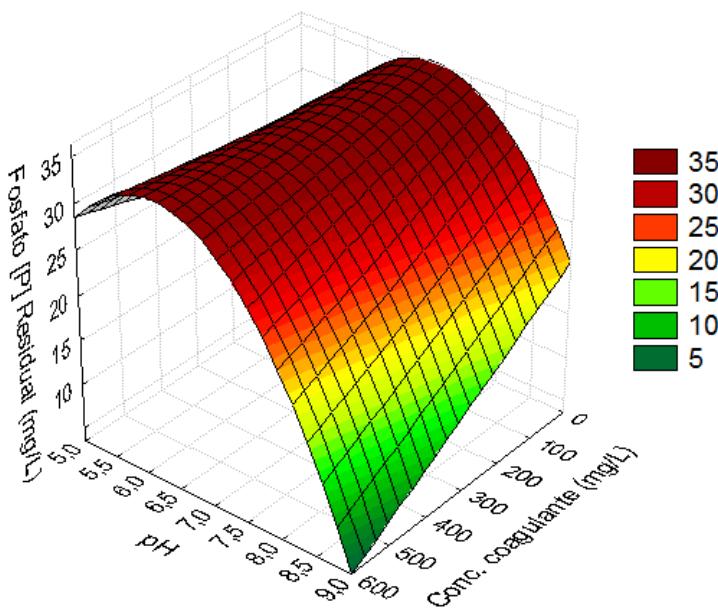


Figura 4.3: Superfície de resposta para o fosfato (P) residual em função da concentração de coagulante e do pH.

Em resumo, verificou-se que a melhor condição de remoção dos íons fluoreto, cálcio e magnésio foi para uma concentração de 500 mg/L de coagulante, 2 mg/L de floculante a um pH de 6 (teste 29). Entretanto nenhuma remoção de fosfato (P) foi obtida nestas condições, somente em pH de 8,5. Além disso, uma razão de reciclo baixa de 20% mostrou-se eficiente na redução da turbidez.

4.1.4. Planejamento Composto Central 2 (PCC2)

Fixadas algumas condições a partir dos experimentos anteriores (PCC1), o segundo Planejamento Composto Central (PCC2) buscou avaliar a presença do coletor na melhora da hidrofobicidade das partículas, além de verificar o efeito do pH na remoção dos contaminantes. A concentração de coagulante foi fixada em 500 mg/L e a de floculante em 2 mg/L. A razão de reciclo foi mantida em 20%.

SANTOS et al. (2010) verificaram que o uso do coletor aniônico (sabão de soja saponificado) na flotação de apatita reage com o cálcio e o magnésio presente na água. Desta forma, impediria a ação do coletor sobre a superfície de apatita uma vez que o reagente seria consumido pelos cátions presentes na água. Assim, buscou-se também verificar neste planejamento uma possível melhora da remoção do cálcio e do magnésio com o uso do coletor.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos no segundo planejamento composto central (PCC2). Nota-se que uma boa eficiência de remoção de turbidez foi alcançada, assim como uma completa remoção do fluoreto do efluente de origem mineral. Além disso, baixas concentrações residuais de magnésio foram obtidas e também boas remoções de cálcio foram alcançadas através do processo coagulação/flocação/FAD. Novamente, observa-se que a remoção de fósforo (fosfato) só foi possível em valores de pH maiores (testes 48, 50 e 54). Em contrapartida, estes testes conduziram a piores remoções de cálcio.

Tabela 4.6: Resultados do Planejamento Composto Central 2 (PCC2).

| Teste | Variáveis | | Respostas Avaliadas | | | | | | |
|-------|--|----------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| | Concentração de coletor (mg/L) (x_5) | pH (x ₃) | pH final | Fluoreto Residual (mg/L) | Cálcio Residual (mg/L) | Magnésio Residual (mg/L) | Fosfato (P) Residual (mg/L) | Efic. Rem. Turbidez, η (%) | |
| Alim. | - | 7,3 | - | 2,3 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | - | |
| 47 | 5 | 4 | 3,2 | 0 | 7,5 | 0,5 | 33,0 | 94,4 | |
| 48 | 5 | 8 | 3,6 | 0 | 15 | 1,5 | 11,6 | 82,9 | |
| 49 | 25 | 4 | 3,2 | 0 | 7,5 | 0,5 | 33,0 | 89,0 | |
| 50 | 25 | 8 | 3,6 | 0 | 35 | 0,5 | 11,6 | 73,1 | |
| 51 | 0 | 6 | 3,3 | 0 | 7,5 | 0,5 | 33,0 | 85,4 | |
| 52 | 30 | 6 | 3,4 | 0 | 7,5 | 0,5 | 33,0 | 75,0 | |
| 53 | 15 | 3 | 2,9 | 0 | 7,5 | 0,5 | 33,0 | 89,2 | |
| 54 | 15 | 9 | 3,8 | 0 | 35 | 1,5 | 4,9 | 76,3 | |
| 55 | 15 | 6 | 3,4 | 0 | 15 | 0,5 | 33,0 | 85,6 | |
| 56 | 15 | 6 | 3,4 | 0 | 15 | 0,5 | 33,0 | 86,9 | |

Os dados contidos na Tabela 4.6 foram submetidos a uma análise de múltipla regressão a fim de quantificar os principais efeitos das variáveis concentração de coletor e pH bem como as interações e contribuições quadráticas às respostas avaliadas. Foi adotado um nível de significância de 10% na análise de regressão dos parâmetros e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Variáveis significativas no Planejamento Composto Central 2 (PCC2).

| Variáveis | Respostas Avaliadas | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| | Fluoreto Residual (mg/L) | Cálcio Residual (mg/L) | Magnésio Residual (mg/L) | Fosfato (P) Residual (mg/L) | Efic. Rem. Turbidez, η (%) |
| r^2 | ** | 0,94 | 0,91 | 0,96 | 0,92 |
| Média | ** | 11,4 | 0,5 | 31,6 | 83,8 |
| Conc. de coletor (linear) | ** | * | -0,1 | * | -3,7 |
| pH (linear) | ** | 9,0 | 0,3 | -10,1 | -5,5 |
| Conc. de coletor X pH | ** | 5,0 | -0,3 | * | * |
| Conc. de coletor (quadrático) | ** | * | * | * | * |
| pH (quadrático) | ** | 4,6 | 0,2 | -6,8 | * |

*nenhum efeito estatístico significativo a 10% de probabilidade máxima de erro.

** A variável dependente fluoreto residual não teve variância e, portanto, seus coeficientes não puderam ser calculados.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.7, observa-se que nas condições estudadas no PPC2, o efeito das variáveis sobre a eficiência de remoção de turbidez pode ser estatisticamente analisada ($r^2=0,92$). Esta resposta sofreu forte influência das variáveis isoladas concentração de coletor e pH de coagulação. Além disso, o sinal negativo dos parâmetros indica que o aumento destas variáveis provoca uma queda na eficiência de remoção da turbidez. A Figura 4.4 claramente ilustra este comportamento.

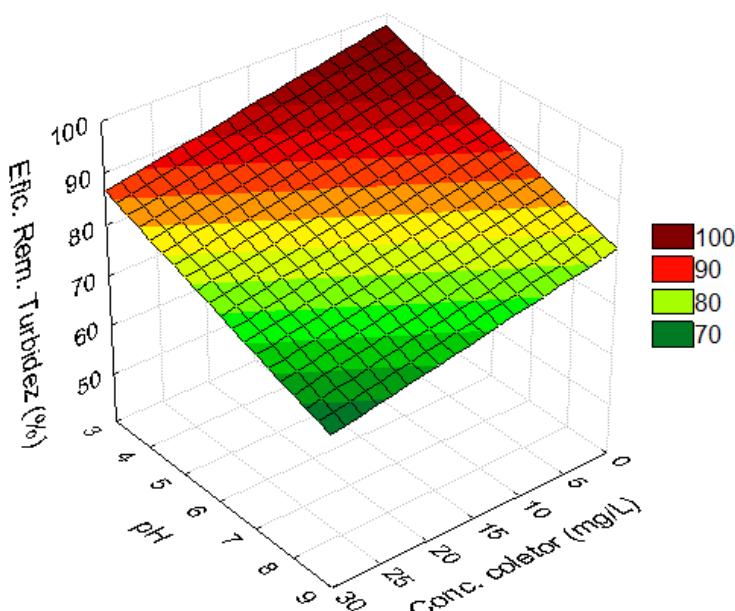


Figura 4.4: Superfície de resposta para a eficiência de remoção de turbidez em função da concentração de coletor e do pH.

Acreditava-se num desempenho contrário da turbidez, uma vez que com o uso do coletor um aumento da hidrofobicidade das partículas seria esperado. É possível que a ação do coletor tenha sido mascarada devido à alta concentração de coagulante utilizada (500 mg/L) e também pela presença do floculante (2 mg/L). Com isso, uma melhora da turbidez poderia ser alcançada. Entretanto, outros fatores relacionados à coleta podem estar interferindo negativamente na turbidez.

Conforme pode ser observado na Tabela 4.6, a remoção do íon magnésio quase não sofre influência das variáveis estudadas nas condições experimentais deste planejamento, apesar dos excelentes índices de remoções. Este fato pode ser verificado pela magnitude dos parâmetros estimados pela regressão.

A metodologia da superfície de resposta também foi utilizada para ilustrar os principais resultados na remoção do cálcio e do fosfato/fósforo. Assim a Figura 4.5 (a) mostra a superfície de resposta para o cálcio residual como função da concentração do coletor e do pH de coagulação, enquanto que a Figura 4.5 (b) apresenta nitidamente o efeito do pH na remoção de fósforo (fosfato).

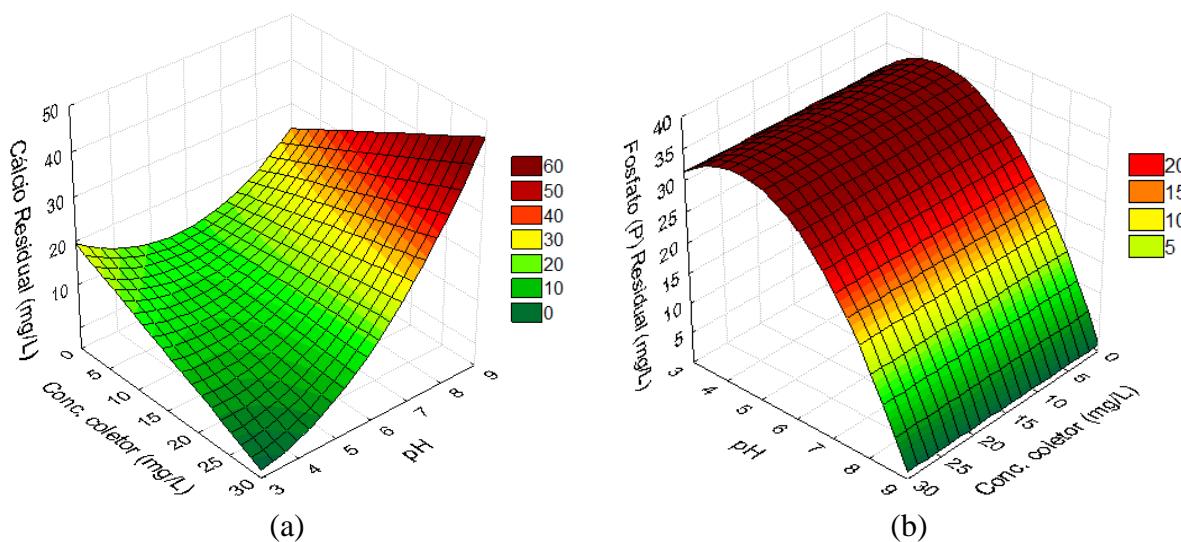


Figura 4.5: Superfície de resposta para: (a) cálcio residual em função da concentração do coletor e do pH; (b) fosfato (P) residual em função da concentração do coletor e do pH.

Para o cálcio residual, ambas as variáveis relacionadas ao pH (isolada e quadrática) foram significativas na faixa experimental estudada, bem como a interação entre a concentração de coletor e o pH de coagulação. O alto valor do parâmetro desta interação indica um comportamento distinto do efeito de uma variável nos níveis extremos da outra. Essa situação pode ser facilmente verificada na Figura 4.5 (a) onde, para baixos valores de

pH, o aumento na concentração de coletor provoca uma aumento na remoção de cálcio. Já para maiores valores de pH, o aumento na concentração de coletor implica no aumento da resposta, ou seja, na ineficiência de remoção de cálcio.

Por outro lado, assim como para a remoção de cálcio a remoção de fosfato (P) também foi altamente dependente do pH (variável isolada e quadrática). Entretanto, o sinal negativo dos parâmetros, ao contrário do cálcio, indica que a remoção de fósforo tende a aumentar com o aumento do pH. O considerável valor obtido para o efeito quadrático denota um forte caráter não-linear indicando que a remoção deste íon pode se comportar diferentemente em condições extremas (como por exemplo, o pH de coagulação). Esta situação fica evidenciada na Figura 4.5 (b).

Estatisticamente falando, o uso do coletor teve pouca influência na eficiência do processo de separação por FAD. Entretanto, este estudo deixou bastante claro o forte efeito do pH principalmente na remoção de íons fosfato (P) e cálcio e também na eficiência de remoção da turbidez.

4.1.5. Efeito do pH na eficiência de remoção dos íons

Os resultados apresentados a seguir objetivaram avaliar apenas o efeito do pH na remoção dos íons e da turbidez numa faixa mais ampla (de 4 a 11), sendo que com base nos resultados anteriores foram fixadas algumas condições experimentais: concentração de coagulante (sulfato de alumínio): 500 mg/L, concentração de floculante (poliacrilamida): 2 mg/L e razão de reciclo: 20%. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.8. Os testes 59 e 61 correspondem às mesmas condições experimentais dos testes 29 e 31, respectivamente, citados na Tabela 4.4 do PCC1 e mostram uma boa reprodutibilidade dos dados.

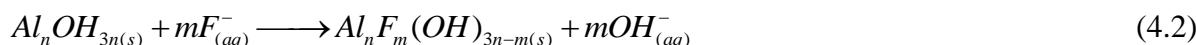
O sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$ é o coagulante mais usado no tratamento de água industrial. A química aquosa do Al é complexa e a adição de um coagulante de Al no tratamento de água possibilita vários caminhos de reação. Parâmetros como pH, temperatura, dosagem de coagulante, composição da água (espécies iônicas presentes) pode influenciar na formação de espécies de hidrólise de alumínio e afetar o processo de remoção dos contaminantes. Conforme foi ressaltado no Capítulo II (Revisão Bibliográfica) para baixos valores de pH, são formados produtos de hidrólise positivamente carregados e íons de Al^{3+} aquosos, como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Já para altos valores de pH, são formados produtos de

hidrólise negativamente carregados, como Al(OH)_4^- (LETTERMAN et al., 1999). Além disso, espécies poliméricas como $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ e $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ também podem ser formadas (DUAN e GREGORY, 1996). O mecanismo de desestabilização é conhecido como neutralização de carga, ou quando é formado $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ é muito usado o termo *sweep flocculation* (coagulação por varredura).

Tabela 4.8: Resultados do efeito do pH na remoção dos íons e da turbidez.

| Teste | pH | pH final | Respostas Avaliadas | | | | |
|-------|-----|----------|--------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| | | | Fluoreto Residual (mg/L) | Cálcio Residual (mg/L) | Magnésio Residual (mg/L) | Fosfato (P) Residual (mg/L) | Efic. Rem. Turbidez, η (%) |
| Alim. | 7,3 | - | 2,3 | 35,0 | 15,0 | 33,0 | - |
| 57 | 4 | 3,3 | 0 | 35,0 | 0,5 | 33,0 | 84,2 |
| 58 | 5 | 3,4 | 0 | 35,0 | 1,5 | 33,0 | 85,0 |
| 59 | 6 | 3,5 | 0 | 15,0 | 0,5 | 33,0 | 89,8 |
| 60 | 7 | 3,6 | 0 | 35,0 | 0,5 | 33,0 | 84,8 |
| 61 | 8 | 3,7 | 0 | 35,0 | 0,5 | 24,8 | 85,8 |
| 62 | 9 | 3,8 | 0 | 35,0 | 0,5 | 11,6 | 89,0 |
| 63 | 10 | 4,2 | 0 | 35,0 | 1,5 | 5,0 | 90,8 |
| 64 | 11 | 4,4 | 0 | 35,0 | 7,5 | 2,5 | 95,0 |

Nota-se, na Figura 4.6, uma remoção total do fluoreto presente no efluente mineral independente do valor do pH de coagulação. Assim, todo o fluoreto dissolvido foi transferido para a fase sólida como resultado da co-precipitação ou de adsorção dos íons hidratados de alumínio, conforme as equações 4.1 e 4.2, respectivamente, citadas em HU et al. (2005):



O fenômeno da co-precipitação corresponde ao processo no qual a remoção das substâncias solúveis se dá por precipitação de outra espécie, incorporando-se ao precipitado, seja por adsorção superficial ou por oclusão dos íons na rede cristalina.

Vale lembrar que apesar da baixa concentração de fluoreto encontrada neste 1º lote de água de processo coletado (2,3 mg/L), ainda está acima do limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para água potável que seria de 1,5 mg/L (SHEN et al.

2003). O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece em 1,4 mg/L o limite para o fluoreto em águas da classe 1, 2, 3, 5 e 7.

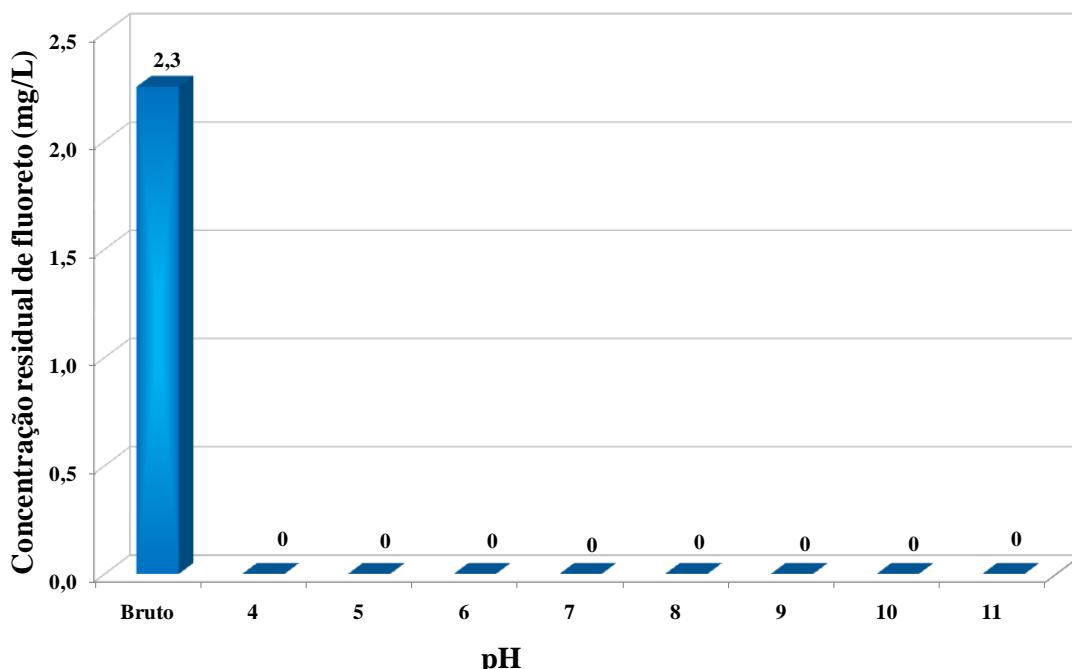


Figura 4.6: Efeito do pH na remoção de fluoreto.

Observa-se na Figura 4.7, a nítida tendência do aumento da remoção de íons fosfato (P) para valores de pH básicos (a partir de 8). A concentração residual de fosfato (P) alcançada em pH 11 (2,5 mg/L) é baixa o suficiente para não interferir no processo de flotação de apatita. Os mecanismos de interação entre o sulfato de alumínio e os íons fosfato podem ser adsorção direta entre estes íons e os produtos de hidrólise formados, incorporação dos fosfatos solúveis aos colóides em suspensão (*sweep flocculation*) e remoção do fosfato pela formação de sais insolúveis com Al (GEORGANTAS e GRIGOROPOULOU, 2007). A química de hidrólise do sulfato de alumínio é complexa, mas a reação que acontece com a precipitação do fosfato pode ser resumida abaixo:



Os resultados obtidos da não remoção do fosfato em pH abaixo de 7 indicam uma dificuldade dos precipitados metálicos formados em co-precipitar o ânion formado. Além disso, conforme retratado por GEORGANTAS e GRIGOROPOULOU (2007) a solubilização de $AlPO_4$ abaixo de pH 6 explica a baixa remoção de fósforo em baixos valores

de pH. Alguns autores mencionam que a presença de ambos os ânions, fluoreto e fosfato, no sistema pode inibir a remoção de um deles (CHUANG et al. 2002; GRZMIL e WRONKOWSKI, 2006). Os mesmos autores sugerem tratamentos de precipitação separadamente (em 2 estágios) para garantir uma maior eficiência de remoção dos íons.

Cumpre salientar ainda que o descarte de efluentes com grande concentrações de compostos fosfatados (e nitrogenados) colaboram com o fenômeno da eutrofização dos corpos hídricos, que leva ao crescimento excessivo de algas e à diminuição do oxigênio dissolvido na água e, consequentemente, a morte de diversas espécies animais e vegetais (DEZZOTI, 2008).

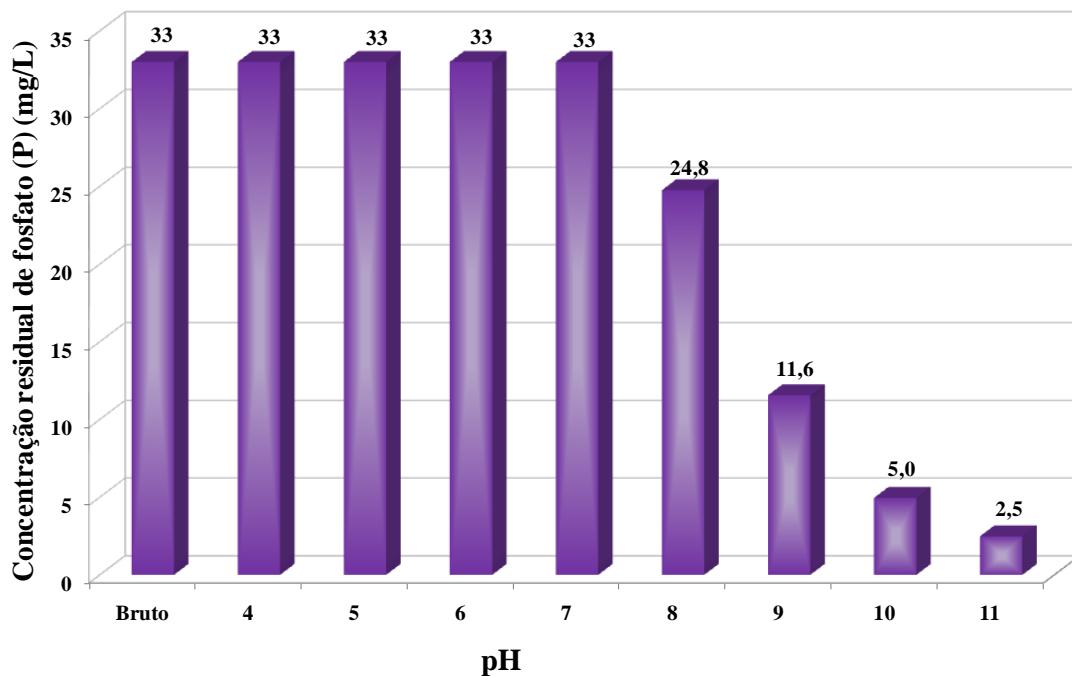


Figura 4.7: Efeito do pH na remoção de fosfato (P).

A remoção de cálcio com sulfato de alumínio só foi possível, ainda que parcial, para o pH de 6, conforme pode ser visto na Figura 4.8. Este resultado confirma o valor obtido no teste 29 (PCC1), onde a melhor condição alcançada para a remoção de cálcio foi para a concentração de coagulante de 500 mg/L, concentração de floculante de 2 mg/L, razão de reciclo de 20% e pH de 6. Baixas remoções de cálcio (< 10%) de um efluente de máquina de papel também foram obtidas com o uso de sulfato de alumínio num faixa de pH de 5 a 10 por SOUSA et al. (2011).

Entretanto, pode ter ocorrido uma competição entre o cálcio e magnésio, já que a remoção deste último foi substancialmente maior, conforme pode ser observado na Figura 4.9. Nota-se que foi alcançada uma remoção bastante satisfatória na faixa de pH avaliado, a exceção do pH 11, cuja eficiência de remoção foi de 50%. Essa considerável remoção obtida

para o íon magnésio pode estar relacionada com as fortes ligações iônicas citadas por BOLTO e GREGORY (2007) onde íons metálicos bivalentes como Ca^{2+} e Mg^{2+} atuam como verdadeiras pontes entre os grupamentos aniónicos na superfície das poliacrilamidas e outras superfícies negativamente carregadas, apesar da repulsão eletrostática.

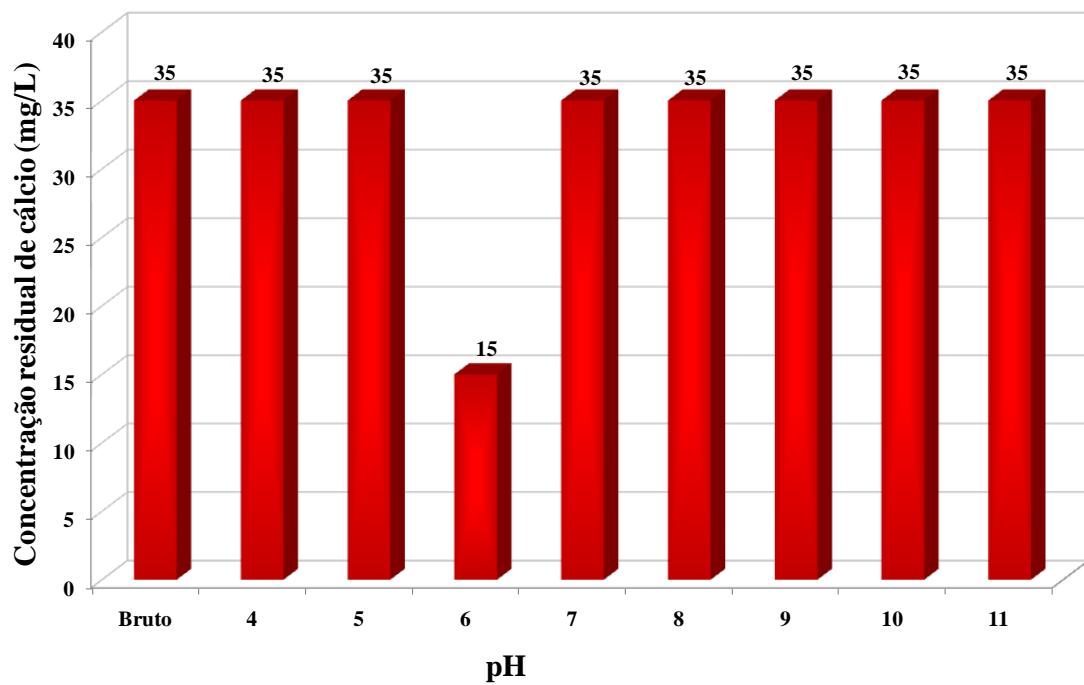


Figura 4.8: Efeito do pH na remoção de cálcio.

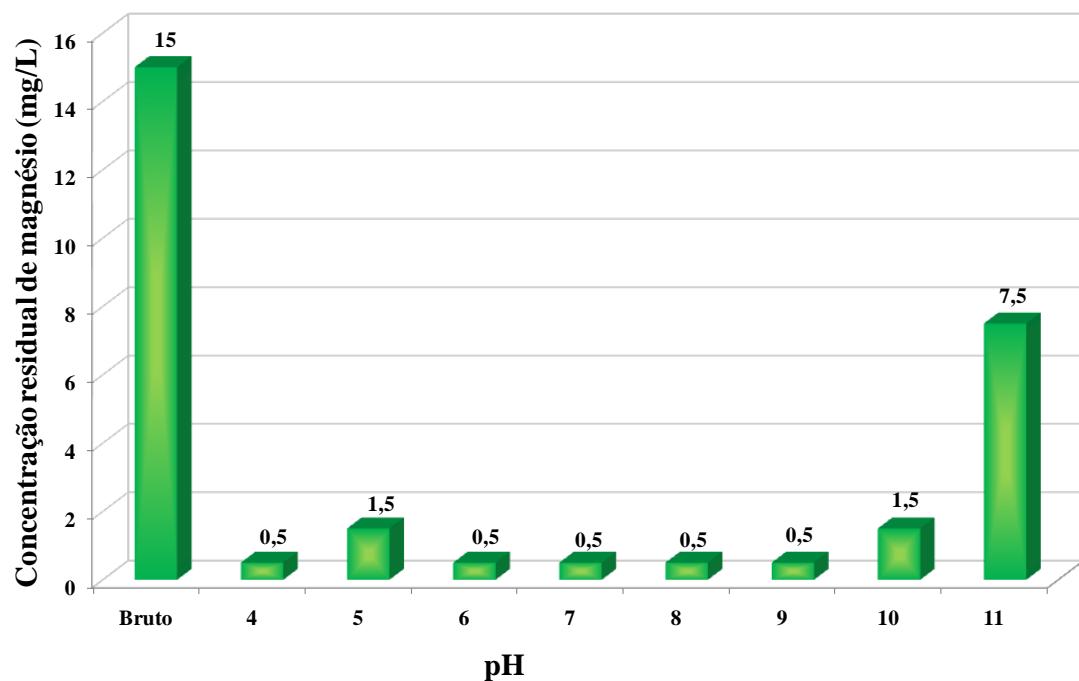


Figura 4.9: Efeito do pH na remoção de magnésio.

O efeito do pH na eficiência de remoção da turbidez é ilustrado na Figura 4.10 a seguir. Eficiências de remoção de turbidez acima de 84% foram obtidas com tendência de aumento com o incremento do pH, atingindo o máximo de 95% (turbidez residual: 12,0 NTU) para o pH de 11. Esta alta eficiência está relacionada ao tipo de flocos formado durante o processo de coagulação/flocação: flocos pequenos e em grande quantidade que favorecem o processo de flotação por ar dissolvido. Já em pH 4, os flocos formados foram maiores, se agrupando em forma de fios e parte acabaram se sedimentando no fundo na célula de flotação, justificando a menor eficiência obtida (84,2%; Turbidez residual: 38,0 NTU).

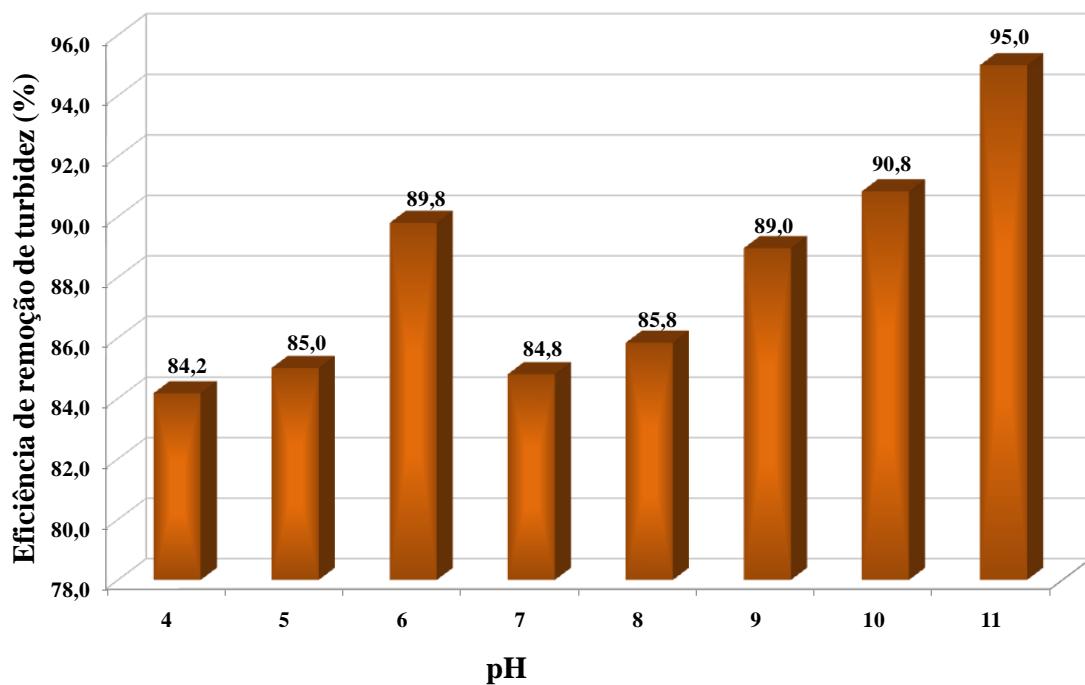


Figura 4.10: Efeito do pH na eficiência de remoção de turbidez.

4.1.6. Avaliação do efeito de duas etapas de tratamento da água de processo

Mediante todos os resultados obtidos, observou-se que as melhores remoções de cálcio aconteciam para altas concentrações de coagulante (sulfato de alumínio) em pH 6. Entretanto, nestas condições a remoção de fosfato (P) ficava prejudicada. Por esse motivo optou-se por realizar 2 etapas de tratamento do efluente (coagulação/flocação/FAD): a 1^a etapa em pH 6 e, posteriormente, o efluente resultante (tratado) passava por um novo tratamento a um pH 11 com a finalidade de remover os compostos de fósforo e o restante dos sólidos suspensos. Nesta fase, a concentração de floculante também foi mantida em 2 mg/L

(em ambas as etapas) e a razão de reciclo em 20%. A Tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos a fim de verificar a eficiência do procedimento adotado.

Tabela 4.9: Resultados dos testes FAD realizados em 2 etapas.

| Teste | 1ª Etapa | | 2ª Etapa | | Respostas Avaliadas | | | | | |
|-------|--------------------------|----|--------------------------|----|---------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--|
| | Conc. coag. (mg/L) | pH | Conc. coag. (mg/L) | pH | pH final | Fluoreto Residual (mg/L) | Cálcio Residual (mg/L) | Magnésio Residual (mg/L) | Fosfato (P) Residual (mg/L) | Efic. Rem. Turbidez, η (%) |
| | - | - | - | - | 7,33 | 2,3 | 35 | 15 | 33 | |
| 65 | 300 | 6 | 100 | 11 | 9,22 | 0 | 15 | 1,5 | 5,0 | 98,7 |
| 66 | 300 | 6 | 200 | 11 | 8,27 | 0 | 15 | 3,5 | 5,0 | 99,1 |
| 67 | 300 | 6 | 300 | 11 | 6,90 | 0 | 15 | 3,5 | 1,2 | 99,3 |
| 68 | 500 | 6 | 100 | 11 | 9,59 | 0 | 15 | 0,5 | 11,6 | 98,1 |
| 69 | 500 | 6 | 200 | 11 | 9,15 | 0 | 15 | 0,5 | 2,5 | 98,9 |
| 70 | 500 | 6 | 300 | 11 | 7,81 | 0 | 15 | 3,5 | 1,2 | 99,2 |
| 71 | 700 | 6 | 100 | 11 | 9,76 | 0 | 3,5 | 0,5 | 11,6 | 98,7 |
| 72 | 700 | 6 | 200 | 11 | 9,45 | 0 | 15 | 0,5 | 2,5 | 99,1 |
| 73 | 700 | 6 | 300 | 11 | 8,46 | 0 | 15 | 3,5 | 1,2 | 99,2 |

Conforme pode ser observado na Figura 4.11 o processo de coagulação/flocação/FAD realizado em 2 etapas foi determinante para garantir excelentes índices de eficiência de remoção da turbidez, garantindo um efluente límpido e praticamente livre de sólidos suspensos.

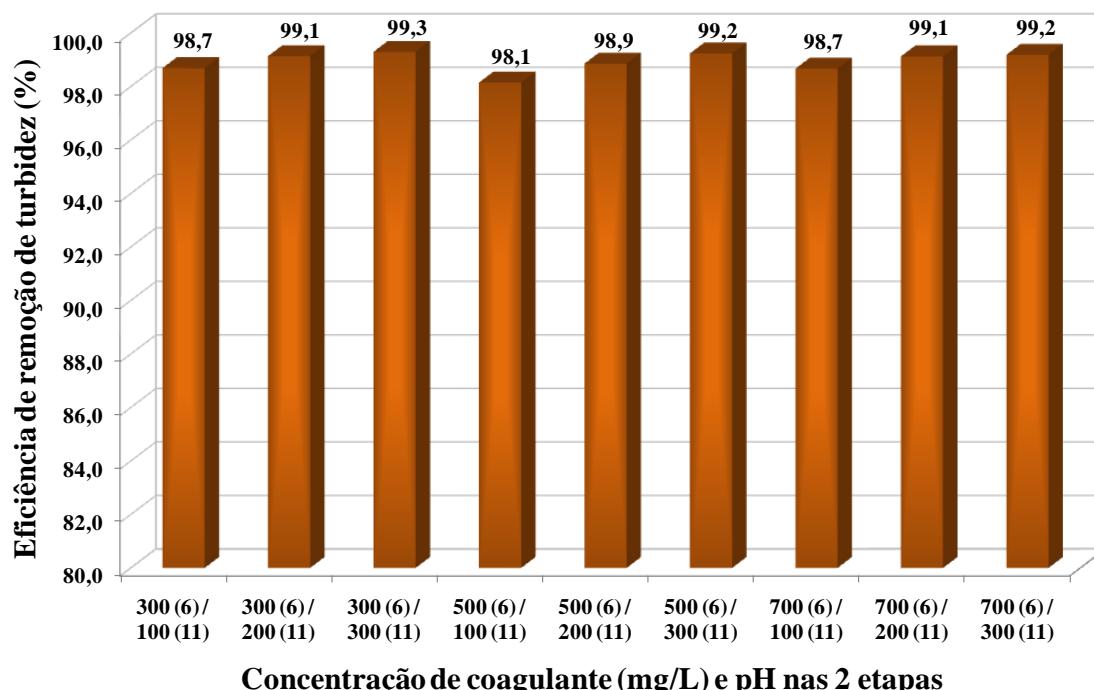


Figura 4.11: Efeito de 2 etapas de FAD na eficiência de remoção de turbidez.

Como pode ser notado nos resultados anteriores, a remoção do fluoreto foi bastante eficiente e, portanto, não seria diferente com a realização de 2 etapas de tratamento do efluente em questão, conforme pode ser observado a remoção total do fluoreto na Figura 4.12, já com as mínimas concentrações de coagulante adotadas. Remoções satisfatórias de fosfato (P) foram alcançadas já para o conjunto com as concentrações mais baixas de coagulante avaliada (300/100 mg/L, 300/200 mg/L e 300/300 mg/L). O re-tratamento do efluente num pH mais elevado (pH 11) possibilitou a precipitação, ainda que incompleta, do fosfato (P) sendo posteriormente removidos por flotação.

A exceção dos testes 68 e 71, onde as concentrações residuais de fosfato (P) ficaram em torno de 11,6 mg/L, todos os outros testes resultaram em concentrações residuais abaixo de 5 mg/L. Acredita-se que essas concentrações não afetam grandemente o processo de flotação de apatita (SANTOS, 2010).

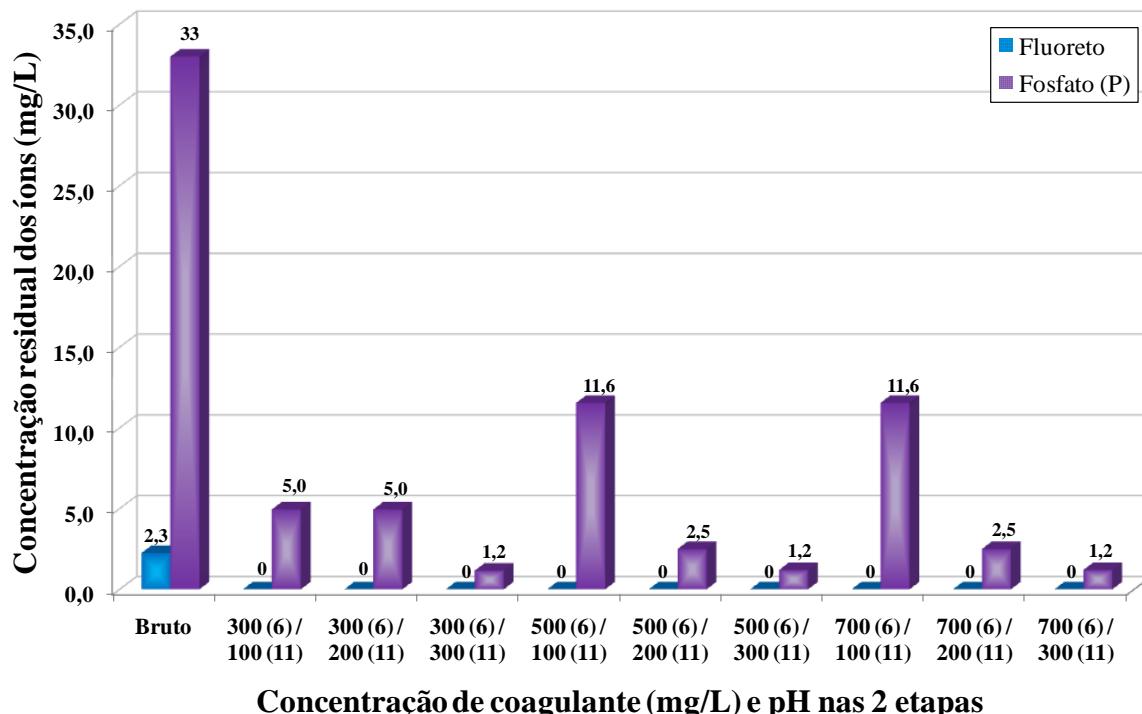


Figura 4.12: Efeito de 2 etapas de FAD na eficiência de remoção dos ânions fluoreto e fosfato.

A Figura 4.13 ilustra a remoção dos cátions cálcio e magnésio como resultado do tratamento do efluente em 2 etapas de FAD. Novamente, a remoção de cálcio se mostrou menos eficiente, mesmo passando por um duplo tratamento de coagulação floculação. Isso nos leva a crer que a adsorção/co-precipitação do cálcio em pH alcalino na presença de sulfato de alumínio não ocorreu, visto que a remoção parcial do cálcio se deveu à 1^a etapa de

tratamento por FAD. Observa-se, ainda na Figura 4.13, que remoções satisfatórias de magnésio alcançadas, cujas concentrações residuais são baixas o suficiente para não causar danos à recuperação e ao teor de P₂O₅.

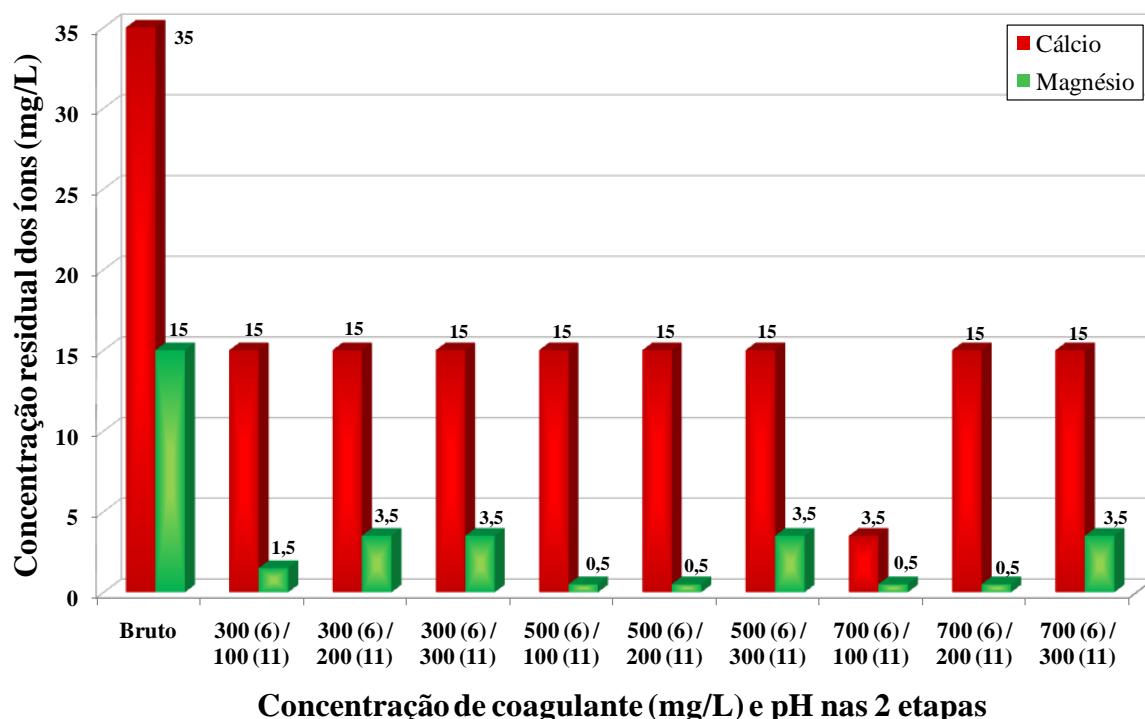


Figura 4.13: Efeito de 2 etapas de FAD na eficiência de remoção dos cátions cálcio e magnésio.

Vale lembrar que apesar da melhor remoção da carga iônica com 2 etapas de tratamento via FAD, isto acarretaria num custo mais elevado para o processo de tratamento de água e só se justificaria se os ganhos no processo de flotação de apatita fossem economicamente restabelecidos.

Finalizando esta etapa, foram selecionados 5 condições experimentais que reuniam as melhores remoções da carga iônica para testar estas águas tratadas na flotação de apatita: testes 59 (boa remoção de cálcio, porém sem remoção de fosfato/fósforo), 64 (boa remoção de fosfato/fósforo, porém sem remoção de cálcio), estes dois em etapa única, e testes 67, 69 e 71 em 2 etapas.

4.2. Resultados do 2º Planejamento Experimental

Conforme foi elucidado no Capítulo III de Materiais e Métodos, este 2º Planejamento Experimental foi realizado com um 2º lote de água de processo da barragem B5 (mesma

época do lote anterior, período de seca na região de Araxá – MG). Entretanto, para diminuir a turbidez da água da barragem B5, foi adotado pela empresa o procedimento de adição de ácido sulfúrico junto à barragem, ação esta que altera as propriedades da água. Além disso, a metodologia usada nos experimentos de FAD foi ligeiramente alterada, em função dos resultados anteriormente obtidos, tomando o cuidado de re-ajustar o pH de coagulação após adição do coagulante, já que este caía bruscamente devido à hidrólise do agente coagulante e isto podia afetar a ação dos reagentes frente à remoção dos íons.

4.2.1. Avaliação do tipo de coagulante utilizado na eficiência de remoção dos íons

Nesta etapa, foram utilizados os coagulantes: sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio (PAC), na remoção dos íons em estudo e dos sólidos suspensos (turbidez). Assim, baseado na experiência dos testes anteriores, optou-se por fixar o pH inicial de coagulação em 11, a concentração de floculante em 2 mg/L e a razão de reciclo em 20%.

Além disso, os valores das concentrações dos íons fluoreto, cálcio, magnésio fosfato e também da turbidez foram corrigidos em função da diluição do efluente devido à injeção de água saturada com ar. Assim, levou-se em consideração que a água de abastecimento público continha valores médios de fluoreto, cálcio, magnésio e fósforo total de: 0,5; 0,39; 0,36 e 0,15 mg/L, respectivamente e para a turbidez o valor de 1,78 NTU.

Vale lembrar que, nesta fase, ao contrário da outra onde as análises de concentração dos íons foram realizadas com kits colorimétricos (Pack Test[®]), as análises foram realizadas pela empresa Araxá Ambiental (Uberlândia – MG), cuja metodologia seguiu o recomendado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (22th edition – 2012).

A Tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos da análise do tipo de coagulante utilizado no processo de coagulação/flocação/FAD. Nota-se, na Tabela 4.10, que a concentração dos coagulantes está, desta vez, em termos do íon que possui a ação coagulante. Desta forma, estariam todos na mesma faixa de comparação. Observa-se também que o pH final sofreu ligeira queda com a mudança na metodologia de ajuste do pH de coagulação. As concentrações dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (P) da água de processo (barragem B5) foram de 8,7; 36,3; 7,3 e 119,3 mg/L, respectivamente. O pH medido foi de 7,3 e a turbidez foi de 72,6 NTU.

Vale lembrar que estas concentrações encontradas na água da barragem, de acordo com o trabalho desenvolvido no Mestrado (SANTOS, 2010), já são suficientes para, de

maneira isolada, provocar uma queda considerável na recuperação de apatita. Assim, comparativamente, nos testes realizados no Mestrado, onde foi utilizado 10 mg/L de fluoreto (próximo de 8,7 mg/L), a recuperação de apatita caiu de 65% (teste com água nova) para 56%. Para o cálcio, onde no Mestrado foi utilizado 30 mg/L (próximo de 36 mg/L) a recuperação de apatita caiu de 65% para 61%. Já para o fosfato (P), uma concentração de 100 mg/L foi utilizada nos experimentos do Mestrado (próximo de 119,3 mg/L). Esta concentração foi suficiente para provocar uma queda de 40% na recuperação de apatita, ou seja, caiu de 65% para 39%.

Por este motivo, as expressivas remoções alcançadas na Tabela 4.10 representam uma grande importância do processo de coagulação/flocação seguido de flotação por ar dissolvido.

Tabela 4.10: Resultados do efeito dos coagulantes na eficiência do processo coagulação/flocação/FAD.

| Teste | Coagulante | Variáveis | | Respostas Avaliadas | | | | | |
|-------|-------------|---|-------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| | | Conc. Al ³⁺ /Fe ³⁺ (mg/L) | pH final | Efic. Rem. Fluoreto (%) | Efic. Rem. Cálcio (%) | Efic. Rem. Magnésio (%) | Efic. Rem. Fosfato [P] (%) | Efic. Rem. Turbidez, η (%) | |
| 74 | Sulf. Alum. | 2,5 | 10,7 | 0 | 84,1 | 74,4 | 92,8 | 92,3 | |
| 75 | Sulf. Alum. | 5 | 10,8 | 9,9 | 81,9 | 16,6 | 92,5 | 93,0 | |
| 76 | Sulf. Alum. | 10 | 10,8 | 5,2 | 84,4 | 80,5 | 91,6 | 89,8 | |
| 77 | Sulf. Alum. | 15 | 10,9 | 11,9 | 87,1 | 85,3 | 94,7 | 92,3 | |
| 78 | Sulf. Alum. | 30 | 10,8 | 46,0 | 76,7 | 87,8 | 92,9 | 92,4 | |
| 79 | Sulf. Alum. | 50 | 10,8 | 15,6 | 90,3 | 54,4 | 95,4 | 81,8 | |
| 80 | Sulf. Alum. | 80 | 10,7 | 3,8 | 93,2 | 65,0 | 91,5 | 85,2 | |
| 81 | Clor. Férr. | 2,5 | 10,9 | 7,1 | 84,4 | 82,8 | 93,3 | 92,7 | |
| 82 | Clor. Férr. | 5 | 10,9 | 4,5 | 85,2 | 85,1 | 93,8 | 93,7 | |
| 83 | Clor. Férr. | 10 | 10,9 | 9,7 | 86,1 | 86,8 | 93,5 | 94,3 | |
| 84 | Clor. Férr. | 15 | 10,9 | 29,9 | 86,8 | 87,4 | 93,9 | 93,5 | |
| 85 | Clor. Férr. | 30 | 10,9 | 31,0 | 71,7 | 46,9 | 94,7 | 79,1 | |
| 86 | Clor. Férr. | 50 | 10,8 | - | 75,1 | 52,7 | 97,8 | 87,9 | |
| 87 | Clor. Férr. | 80 | 10,7 | 50,7 | 72,5 | 62,4 | 99,1 | 88,3 | |
| 88 | PAC | 2,5 | 10,9 | 48,7 | 84,7 | 80,8 | 93,8 | 95,2 | |
| 89 | PAC | 5 | 10,8 | 51,4 | 82,9 | 81,6 | 92,9 | 93,5 | |
| 90 | PAC | 10 | 10,9 | 50,6 | 84,5 | 84,4 | 92,9 | 93,5 | |
| 91 | PAC | 15 | 10,9 | 50,1 | 84,1 | 84,3 | 91,7 | 90,7 | |
| 92 | PAC | 30 | 10,7 | 48,7 | 78,3 | 68,2 | 94,8 | 91,3 | |
| 93 | PAC | 50 | 10,7 | 81,3 | 78,8 | 77,2 | 98,0 | 89,7 | |
| 94 | PAC | 80 | 10,7 | 79,2 | 82,0 | 85,8 | 98,5 | 91,9 | |

A eficiência de remoção do íon fluoreto pode ser observada na Figura 4.14. Houve, em geral, uma menor eficiência de remoção deste elemento com o uso do sulfato de alumínio,

onde a máxima remoção foi obtida para 30 mg/L de Al^{3+} . Esta situação é contrária ao exposto anteriormente para a remoção de fluoreto para o 1º lote de água coletado. Vale lembrar que o fato da adição de ácido sulfúrico à barragem visando diminuir a turbidez da água, pode ter também como consequência à dissolução de diversas espécies iônicas no meio. E isso muda completamente a química da água e o comportamento do processo de coagulação/flocação.

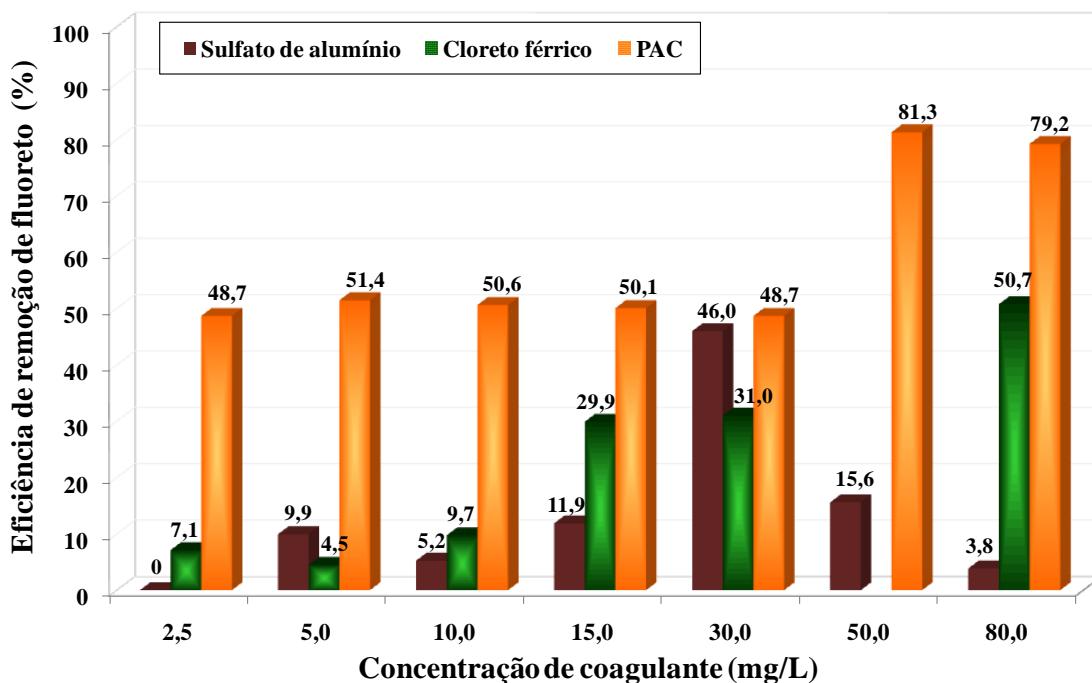


Figura 4.14: Eficiência de remoção de fluoreto (2º lote água B5).

A remoção do fluoreto com auxílio do cloreto férrico foi em geral, percentualmente, menos satisfatório, mas indicando uma tendência de aumento da eficiência de remoção com o aumento da concentração do coagulante no pH avaliado (pH 11). O teste 87 removeu aproximadamente 50% do fluoreto, isto é, a água de processo ainda continha 4,3 mg/L de fluoreto residual. Entretanto, de acordo com estudos do mestrado (SANTOS, 2010) esta concentração residual pouco influencia na recuperação/teor/seletividade de apatita. Já o policloreto de alumínio (PAC) se mostrou mais eficiente que os demais coagulantes, sendo que os melhores resultados para este reagente foram alcançados para os seus maiores níveis de concentrações avaliadas.

Cumpre ressaltar que altas concentrações de fluoreto presente na água destinada ao processo de flotação de apatita (>100 mg/L) podem favorecer a formação de CaF_2 , conforme mencionado por LIN et al. (1981). Isto porque o fluoreto pode reagir com o cálcio presente na fluorapatita, impedindo a ação do coletor sobre as partículas de apatita. Além disso, apesar da

baixa concentração deste íon encontrada no efluente coletado (8,5 mg/L), deve-se monitorar sua concentração no efluente, visto que as indústrias produtoras de fertilizantes fosfatados geram o ácido fluossílico (H_2SiF_6) como subproduto da produção de ácido fosfórico (H_3PO_4), e esta é, sem dúvida, uma fonte potencial de fluoreto.

Em um estudo recente realizado por RODRIGUES (2013) na empresa Vale Fertilizantes na Unidade de Araxá (MG) sobre a caracterização química e quantificação dos efluentes das plantas de fertilizantes e de ácido sulfúrico, o autor verificou, com base em estudos estatísticos, que o transbordo de determinados diques (principalmente o dique 3) era preponderante para elevar as concentrações de íons fluoreto na barragem B5. Sabendo que o dique 3 recebia efluentes industriais da acidulação e da granulação (veja Figura 3.1), o referido autor selecionou os quatro principais efluentes que poderiam afetar a carga iônica de fluoreto no dique 3: efluente de rocha do processo de acidulação, efluente de ácido fluossílico proveniente da lavagem de gases da acidulação, drenagem de ácido sulfúrico e efluente da granulação. Assim, com o auxílio de ferramentas estatísticas, o autor comprovou que o efluente de ácido fluossílico era o que mais contribuía para elevar a concentração de fluoreto na barragem B5 seguido da drenagem de ácido sulfúrico, sendo que a contribuição do primeiro era 3 vezes maior que o segundo. A presença de ácido sulfúrico no dique 3 solubiliza compostos presentes nesse dique, inclusive íons fluoreto.

A eficiência de remoção de fosfato é apresentada na Figura 4.15.

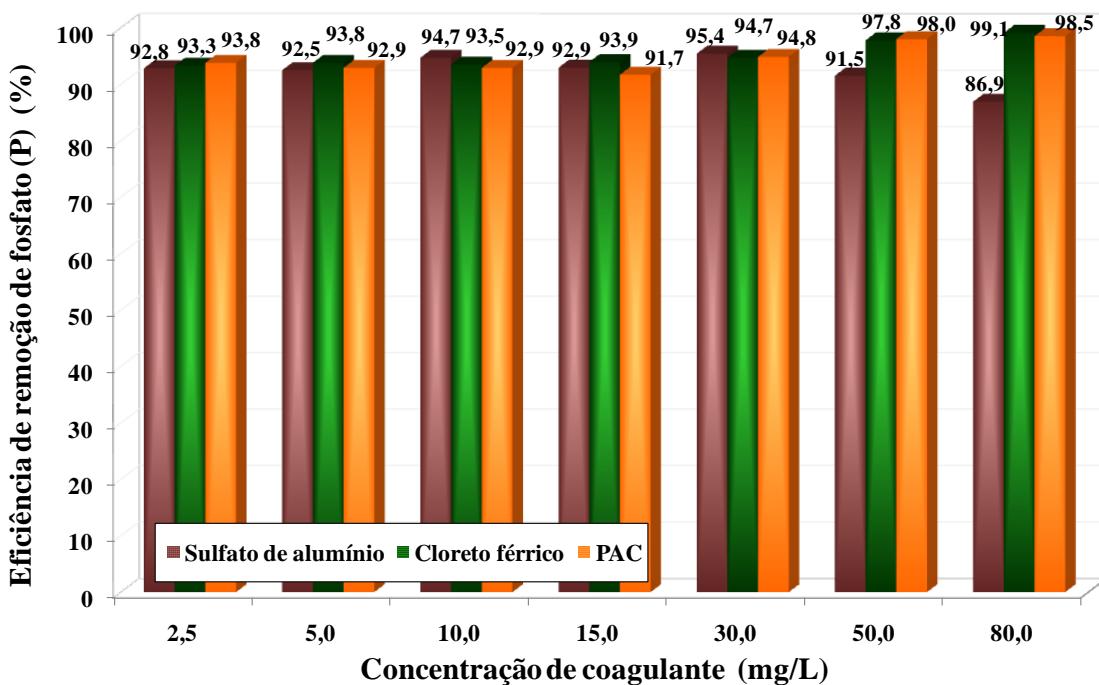


Figura 4.15: Eficiência de remoção de fosfato (P) (2º lote água B5).

Observa-se que, nestas condições, uma excelente remoção de fosfato/fósforo foi obtida praticamente independente da concentração e do tipo de coagulante utilizado. Ao que parece, o reajuste do pH de coagulação após adição do coagulante associado a menores concentrações utilizadas, favoreceram a remoção do íon em questão por coprecipitação/adsorção.

Os mecanismos de coagulação sofrem a influência de parâmetros como o pH, temperatura, a dosagem de coagulante e composição química presente na água (carga iônica do meio), podendo influenciar a geração de espécies de hidrólise dos coagulantes e afetar a remoção do fosfato (GEORGANTAS e GRIGOROPOULOU, 2007). Além disso, VAN BENSCHOTEN e EDZWALD (1990) afirmam que reações competitivas paralelas podem ocorrer na adsorção do Al com ligantes inorgânicos (ex. PO_4^{3-} , F, OH^- , SO_4^{2-}) e ligante orgânicos (ex. ácidos húmicos). Portanto, desta vez a remoção do fosfato em maior proporção pode ter prejudicado a remoção do fluoreto.

Apesar de não ser diretamente comparáveis, com o 1º lote de água da B5 em pH de 11, 500 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 2 mg/L de floculante e 20% de reciclo, obteve-se uma concentração residual de fosfato de 2,5 mg/L. Já com o 2º lote de água da B5, para 80 mg/L de Al^{3+} (\approx 507 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e mesmas condições anteriormente citadas, a concentração residual de fosfato foi de 15,6 mg/L. Entretanto, a concentração inicial de fosfato no 2º lote era aproximadamente 3,5 vezes maior que no 1º lote.

A eficiência de remoção de cálcio em função da concentração e do tipo de coagulante utilizado pode ser observada na Figura 4.16. Nota-se um comportamento praticamente equânime até 15 mg/L para os três coagulantes analisados. Entretanto, o sulfato de alumínio se sobressai na remoção de cálcio para as maiores concentrações avaliadas, atingindo picos de remoção de 93,2% (concentração residual de cálcio de 2,5 mg/L no efluente tratado). Menores concentrações de sulfato de alumínio associado ao reajuste do pH após a adição do coagulante foram favoráveis à remoção do cálcio. Vale ressaltar que a adição de ácido sulfúrico no 2º lote avaliado também pode ter influenciado nos resultados obtidos.

Assim como foi realizado para o fluoreto, RODRIGUES (2013), verificou que o aumento da carga iônica de cálcio na barragem B5 é devida aos transbordos dos diques 2 e 3, principalmente do dique 3 (Figura 3.1), já que estes recebem os efluentes da acidulação e da granulação, e portanto, esses dois diques recebem substâncias ricas em cálcio, diluídas com águas industriais e águas pluviais. Substâncias como sulfato de cálcio (CaSO_4), fosfato monocálcico [$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] e fosfato bicálcico ($\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), são geradas nos

processos de produção de fertilizantes como produtos. Esses compostos podem ser arrastados pelos efluentes de águas industriais ou pluviais para os diques 2 e 3, ocorrendo sua solubilização.

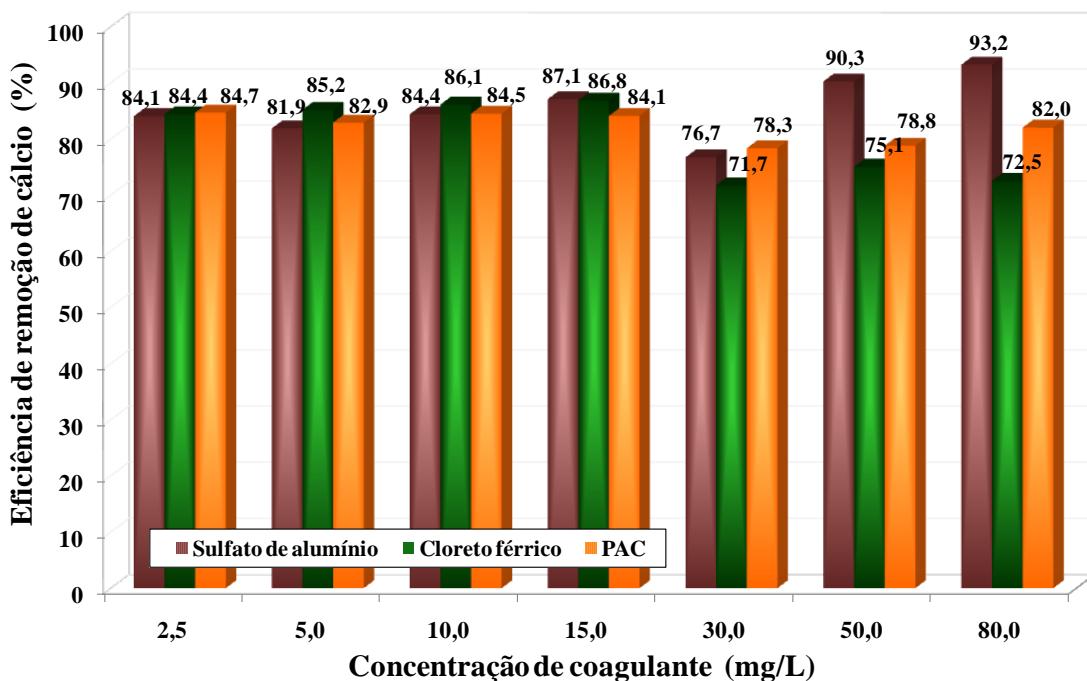


Figura 4.16: Eficiência de remoção de cálcio (2º lote água B5).

De acordo com a literatura, o coletor de apatita reage com o cálcio presente na molécula de apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), reduzindo, então, a quantidade disponível do reagente para a coleta seletiva (GUIMARÃES e PERES, 1999; HANNA e SOMASUNDARAN, 1976). Assim, a presença de íons cálcio na água de processo consome o reagente destinado à hidrofobização das partículas de apatita. Ciente do real prejuízo que o íon cálcio presente na água reciclada pode acarretar à flotação deste mineral, fica clara a necessidade da máxima remoção deste contaminante do efluente.

Assim como o cálcio, a presença de íons magnésio na água de processo prejudica o desempenho da flotação de apatita, visto que estes também reagem com o coletor de apatita, prejudicando a recuperação. Além disso, a presença de magnésio na água resulta num considerável aumento do consumo de soda cáustica (utilizada para a regulagem do pH da polpa) e na perda significativa de seletividade do processo. A Figura 4.17 ilustra a eficiência de remoção do magnésio da água de processo.

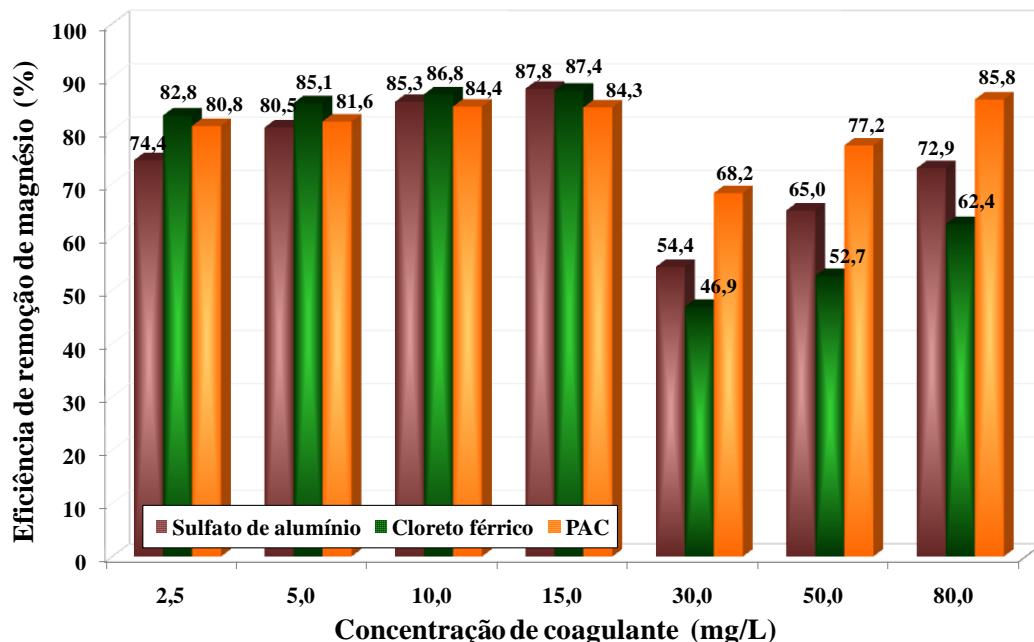


Figura 4.17: Eficiência de remoção de magnésio (2º lote água B5).

Observa-se, na Figura 4.17, que baixas concentrações dos coagulantes utilizados (< 15 mg/L) foram suficientes para obter remoções de magnésio da ordem de 80%. A descontinuidade dos dados a partir de 30 mg/L pode estar associada ao tipo de agregação que se formou em altas concentrações principalmente para o cloreto férrico, conforme pode ser visto na Figura 4.18. Conforme ressaltado por CHING et al. (1994), em baixas concentrações de cloreto férrico, a agregação pode ser parcialmente explicada pela interação eletrostática. Enquanto que em altas concentrações, a formação de precipitado de hidróxido férrico cresce dramaticamente e de maneira rápida formando grandes agregados (*sweep flocculation*).

Nota-se, na Figura 4.18, que a coleta do efluente também foi prejudicada pelo excesso de flocos não-flotados, o que pode ter contribuído para a menor eficiência de remoção de magnésio. Observa-se pelas fotos apresentadas na Figura 4.18, que os flocos formados para a concentração de 50 e 80 mg/L de Fe^{3+} chegaram a sedimentar em razão do tamanho do agregado formado. Porém, devido ao aprisionamento de bolhas dentro destes flocos (*entrapment*), depois de um certo tempo (aproximadamente 6 min) ascenderam à superfície da célula de flotação.

Apesar da queda da eficiência de remoção de magnésio para as maiores concentrações de coagulantes (> 30mg/L), a maior concentração residual de magnésio encontrada foi de 3,9 mg/L para a remoção com o cloreto férrico com 30 mg/L de Fe^{3+} . Porém, sabe-se que o impacto desta concentração residual na flotação de apatita é pequeno, conforme os estudos de SANTOS (2010).

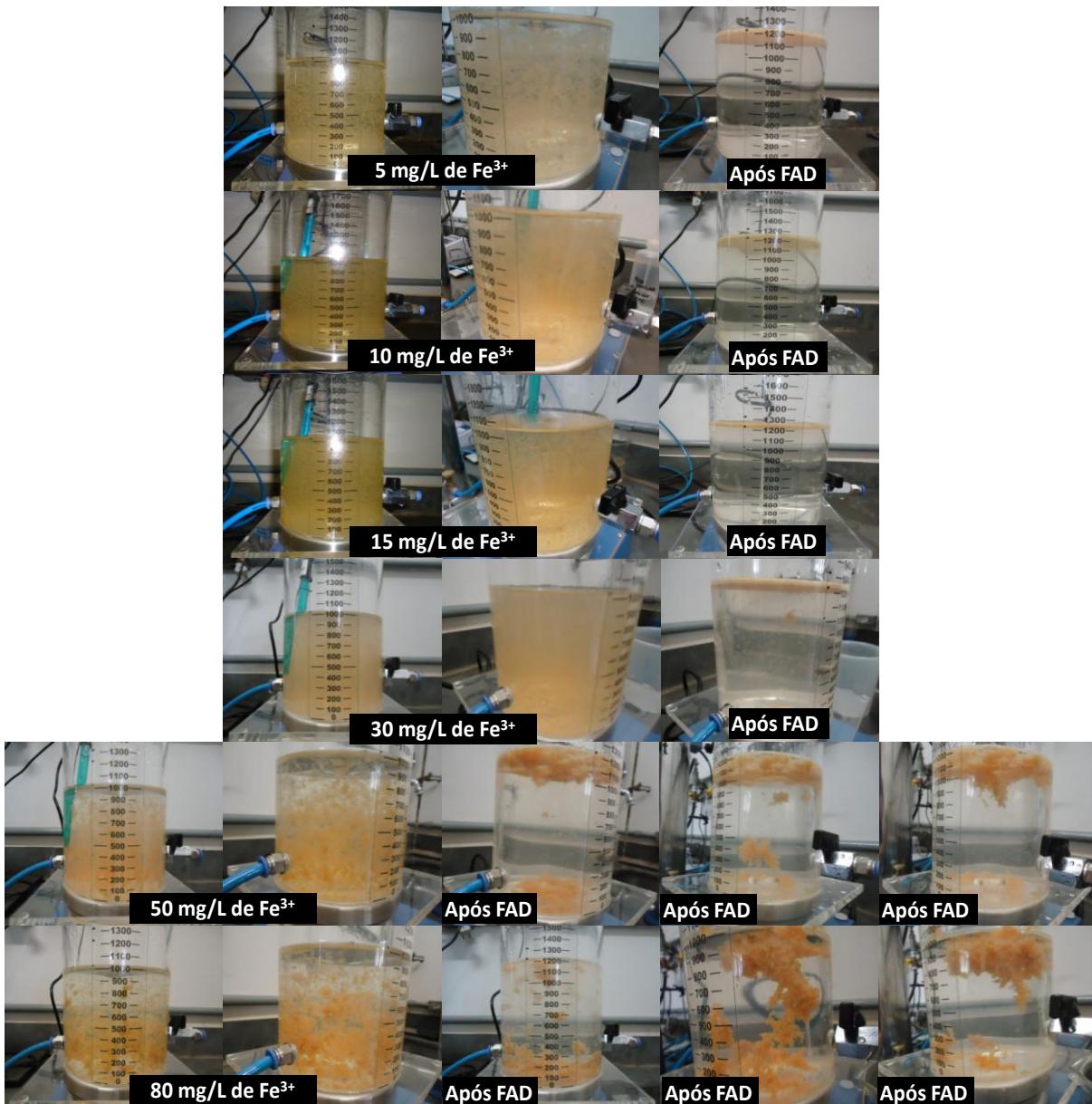


Figura 4.18: Fotos dos testes de FAD com cloreto férreo: influência da concentração na formação do agregado.

A Figura 4.19 apresenta a eficiência de remoção de turbidez em função da concentração e do tipo de coagulante utilizado. No geral, pode-se afirmar que o processo de coagulação/flocação/FAD proporcionou eficiências de remoção de turbidez bastante satisfatórias, até mesmo para menores concentrações avaliadas. Vale lembrar que entre as principais causas da turbidez em efluentes pode-se citar a presença de material sólido em suspensão (argila, sílica), material orgânico e inorgânico finamente particulado (que podem estar associados a um material coloidal), microrganismos e algas.

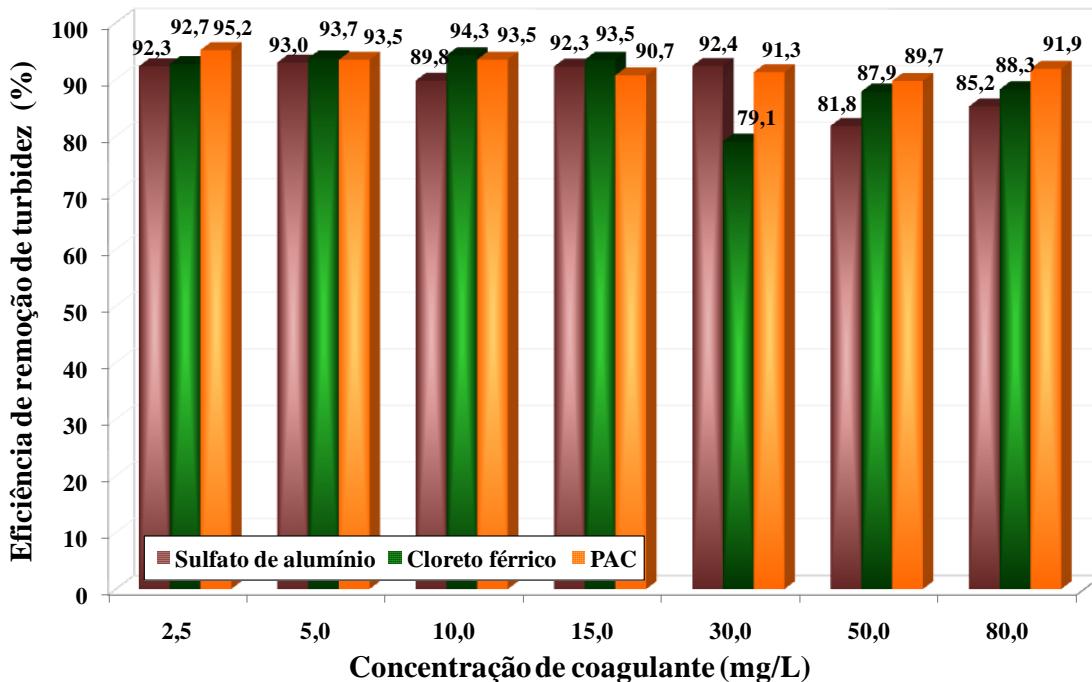


Figura 4.19: Eficiência de remoção de turbidez (2º lote água B5).

Nos estudos realizados por RODRIGUES (2013) constatou-se que os transbordos dos diques 2 e 3 (principalmente do dique 3) na barragem B5 (Figura 3.1) contribuíam para aumentar severamente a concentração de fluoreto. Entretanto, o aumento da concentração de fluoreto está relacionado com o aumento da turbidez da água da barragem, uma vez que na geração do ácido fluossilícico há também a geração de sílica. De alguma maneira, essa mistura tem um efeito dispersante dos sólidos suspensos oriundos da usina de beneficiamento, contribuindo assim, para elevar os índices de turbidez da água. Entretanto, o procedimento de adição de ácido sulfúrico na tentativa de diminuir a turbidez leva a dissolução de espécies iônicas, elevando a carga iônica na barragem, agravando o problema. As reações de geração do ácido fluossilícico são apresentadas a seguir.

No processo de acidulação do concentrado fosfático com ácido sulfúrico, ocorre a reação do ácido sulfúrico com o flúor presente na rocha formando ácido fluorídrico (HF). O ácido fluorídrico, por sua vez, reage com a sílica (SiO_2) presente na rocha fosfática formando tetrafluoreto de silício (SiF_4). Os gases de SiF_4 gerados no processo são direcionados para um sistema de lavadores de gases, onde o gás de SiF_4 é absorvido por água gerando ácido fluossilícico líquido (H_2SiF_6) (RODRIGUES, 2013).





4.2.2. Avaliação do efeito do pH na eficiência de remoção dos íons

A partir dos resultados anteriores, uma análise global dos dados permite dizer que o PAC foi mais eficiente na remoção conjunta da carga iônica, inclusive para o fluoreto que não teve bons resultados com sulfato de alumínio nem com o cloreto férrico.

Assim, um novo conjunto de experimentos foi proposto fixando a concentração de PAC e variando-se o pH (pH natural a 12). Ao definir a concentração de PAC, optou-se por escolher a concentração de 50 mg/L, aos invés de 80 mg/L, em razão da similaridade dos resultados, e também porque optou-se por não utilizar a concentração que forneceu o melhor desempenho (a maior), sempre na expectativa de que se possa observar melhor o efeito do outro parâmetro que se busca avaliar, nesse caso o pH (ROSA, 2013). Além de significar uma diminuição de custos com reagentes.

Também foram realizados testes sem o uso do coagulante, ou seja, apenas ajustando o pH do meio e adicionando o floculante que foi constante (2 mg/L) para todos os experimentos, assim como a razão de reciclo em 20%. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.11.

Relembrando que as concentrações dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (P) da água de processo (barragem B5) foram de 8,7; 36,3; 7,3 e 119,3 mg/L, respectivamente. O pH medido foi de 7,3 e a turbidez foi de 72,6 NTU.

O valor do pH é uma importante variável para melhorar a eficiência de remoção dos contaminantes das unidades de coagulação/flocação/FAD e irá definir o tamanho, a força e a estrutura do flocos, influenciando, consequentemente, na separação sólido-líquido. Segundo BALTAR (2010), a influência do pH está relacionada, principalmente, à ionização da molécula do polímero e à carga elétrica da superfície mineral. Além disso, o pH tem grande influência no estabelecimento de ligações de hidrogênio, principal mecanismo de adsorção dos polímeros.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam as diferenças encontradas na formação e no tipo de flocos formado nos diferentes valores de pH avaliados, sem o uso do coagulante PAC (apenas com a adição do floculante) e com o uso do PAC, respectivamente.

Tabela 4.11: Resultados da avaliação do efeito do pH: com e sem o uso do PAC.

| Teste | Variáveis | | Respostas Avaliadas | | | | | | |
|-------|-------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| | pH | Conc. PAC (mg Al ³⁺ /L) | pH final | Efic. Rem. Fluoreto (%) | Efic. Rem. Cálcio (%) | Efic. Rem. Magnésio (%) | Efic. Rem. Fosfato [P] (%) | Efic. Rem. Turbidez, η (%) | |
| 95 | pH natural (7,17) | 0 | 7,3 | 0 | 0 | 0 | 26,4 | 30,0 | |
| 96 | 8 | 0 | 7,9 | 0 | 0 | 0 | 28,8 | 66,3 | |
| 97 | 9 | 0 | 8,7 | 0 | 48,1 | 9,0 | 39,9 | 96,8 | |
| 98 | 10 | 0 | 9,8 | 0 | 77,4 | 30,2 | 64,5 | 94,7 | |
| 99 | 11 | 0 | 10,8 | 0 | 82,0 | 48,4 | 70,7 | 84,3 | |
| 100 | 12 | 0 | 11,9 | 0 | 82,2 | 65,8 | 69,4 | 80,1 | |
| 101 | pH natural (7,17) | 50 | 7,0 | 64,9 | 16,7 | 3,2 | 97,1 | 95,6 | |
| 102 | 8 | 50 | 7,5 | 48,3 | 35,9 | 17,5 | 94,2 | 95,6 | |
| 103 | 9 | 50 | 8,5 | 32,8 | 38,2 | 35,8 | 94,5 | 91,9 | |
| 104 | 10 | 50 | 9,6 | 14,6 | 60,5 | 55,6 | 86,8 | 90,3 | |
| 105 | 11 | 50 | 10,6 | 7,1 | 80,0 | 78,5 | 81,6 | 89,9 | |
| 106 | 12 | 50 | 11,9 | 0 | 91,6 | 93,4 | 71,1 | 95,0 | |

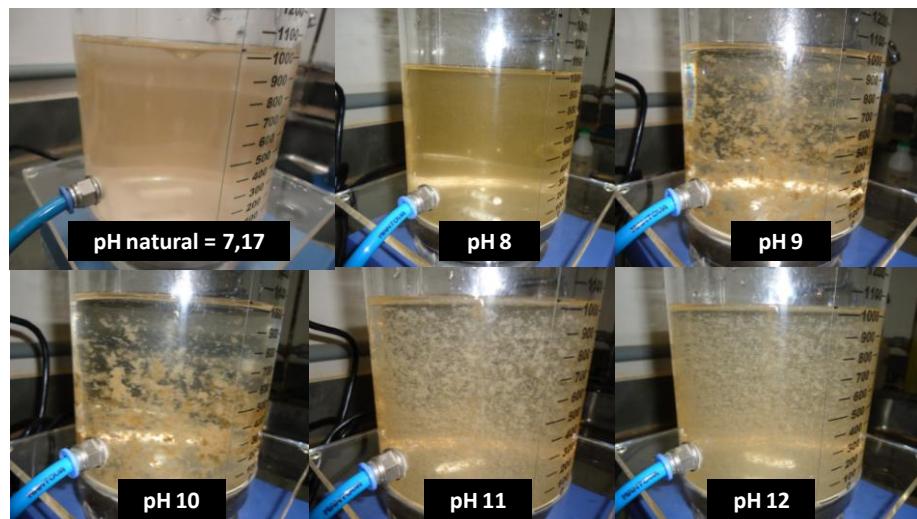


Figura 4.20: Formação dos flocos em função do valor do pH (sem PAC).

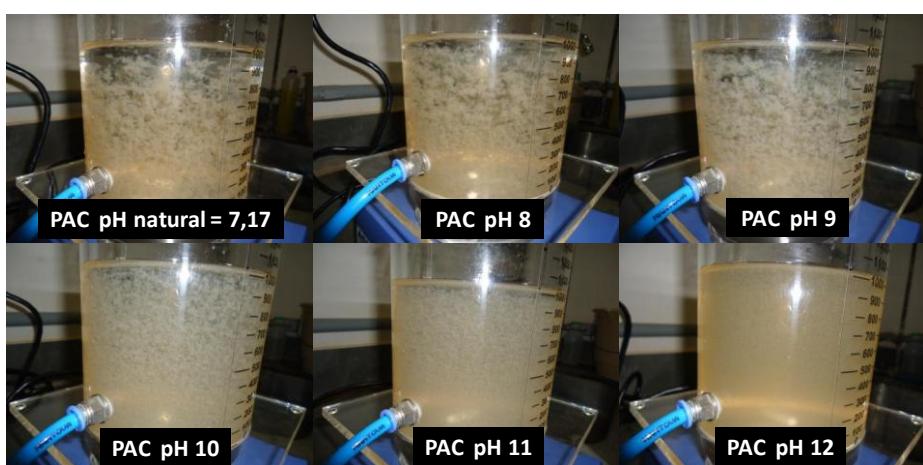


Figura 4.21: Formação dos flocos em função do valor do pH (com PAC).

A eficiência de remoção de fluoreto em função do pH é ilustrado na Figura 4.22. Nota-se que a ausência do coagulante não foi apropriada para a remoção de fluoreto da água de processo. Percebe-se ainda que, mesmo com o uso do PAC a remoção de fluoreto só foi satisfatória para o pH natural (7,17) atingindo, nesta condição, o máximo de remoção de 64,9%. Observa-se claramente uma tendência de queda da eficiência de remoção de fluoreto com o aumento do pH com o uso do coagulante PAC, sendo que nenhuma remoção de fluoreto foi alcançada para o pH 12.

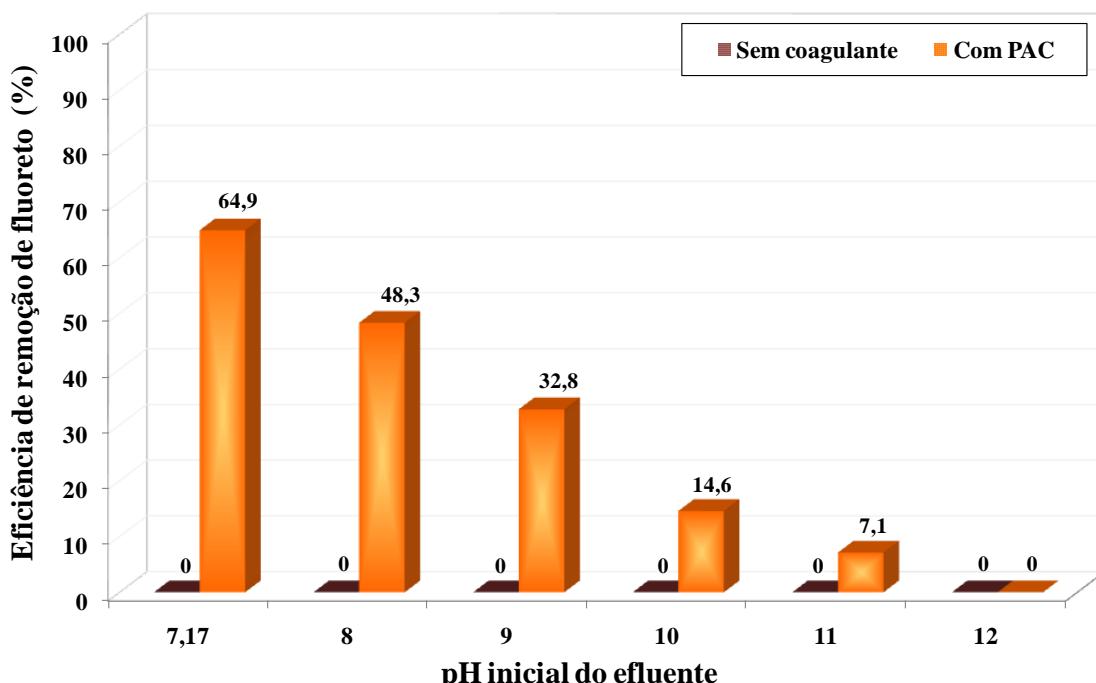


Figura 4.22: Eficiência de remoção de fluoreto em função do pH (2º lote água B5).

A presença de íons fosfato dissolvidos na água de processo destinada à flotação de apatita afeta seriamente a recuperação metalúrgica do mineral. Isto se deve à ação depressora destes íons que, quando adsorvidos à superfície da apatita, formam fortes pontes de hidrogênio com moléculas de água tornando o mineral mais hidrofílico, impedindo sua coleta (SIS e CHANDER, 2003a). A Figura 4.23 retrata a eficiência de remoção de fosfato (P) com e sem o uso do coagulante PAC em função do pH.

Cumpre ressaltar que a remoção química de fosfato (P) irá depender da composição do efluente (de seus constituintes solúveis e particulados). Geralmente, com a adição de reagentes químicos, ocorre a remoção da maior parte do fósforo solúvel, sendo que o fósforo residual encontra-se como fósforo orgânico e polifosfatos.

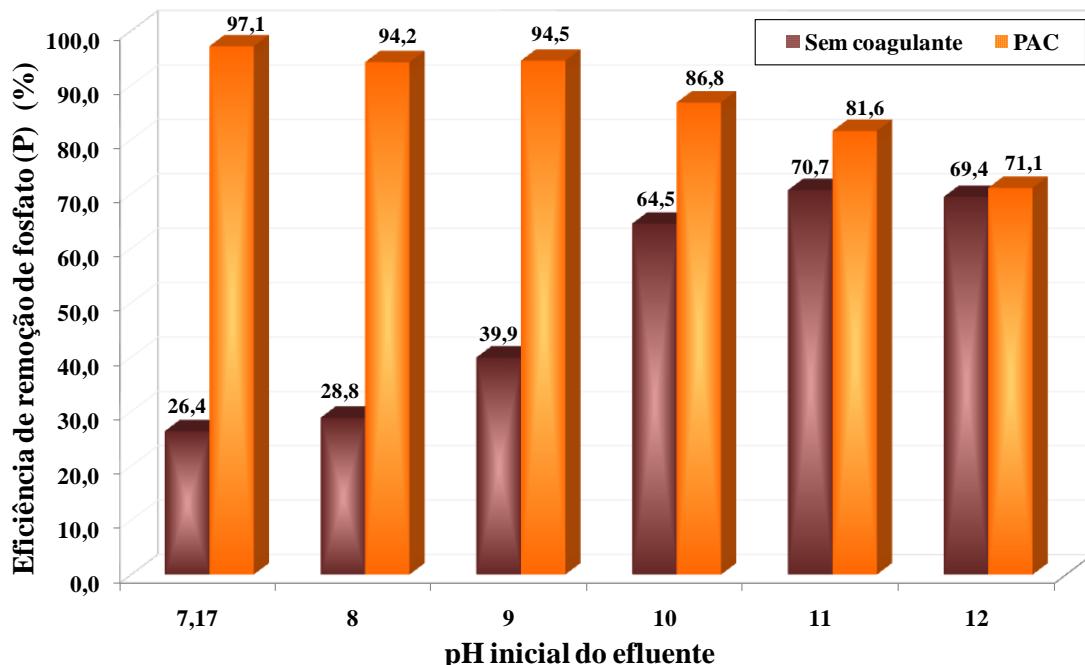


Figura 4.23 – Eficiência de remoção de fosfato/fósforo em função do pH (2º lote água B5).

Observa-se, na Figura 4.23, uma excelente remoção de fosfato/fósforo total para os menores valores de pH avaliados, com o uso do PAC. O pH natural (sem correção: 7,17) com o uso de PAC foi o que apresentou a melhor remoção (97,1%). Uma leve tendência de queda na remoção de fósforo pode ser notada à medida que se aumenta o pH com o uso do PAC. Situação contrária se observa na ausência do uso do coagulante, onde as maiores remoções foram obtidas nas maiores faixas de pH avaliadas (70,7% para um pH de 11). Condição digna de nota, uma vez que o simples ajuste do pH e a adição do floculante (poliacrilamida aniônica) foram suficientes para desestabilizar o meio e provocar a agregação das partículas e, consequentemente, a remoção parcial do fosfato (P).

Ciente do real prejuízo que o íon cálcio presente na água reciclada pode acarretar à flotação de apatita, fica clara a necessidade da máxima remoção deste contaminante do efluente. A eficiência de remoção de cálcio é ilustrada na Figura 4.24. De acordo com a Figura 4.24, o ajuste do pH a partir de 9, sem o uso do coagulante PAC (apenas com floculante), já foi suficiente para obter satisfatórias remoções de cálcio, alcançando um limite de 82,2% para um pH de 12.

Segundo consta em BOLTO e GREGORY (2007), os polieletrolitos aniónicos (caso da poliacrilamida usada) podem ser adsorvidos nas superfícies negativamente carregadas, apesar da repulsão eletrostática. No entanto, isto só irá ocorrer caso haja uma concentração suficiente de íons metálicos bivalentes. Assim, é muito provável que íons como Ca^{2+} e Mg^{2+}

tenham funcionado como pontes entre grupos aniônicos nos sítios negativos na superfície dos polímeros, formando fortes ligações iônicas. Já WU et al. (2007) e LIN et al. (2008) alegam que os mecanismos de agregação do PAC costumam ocorrer por interação eletrostática ou por agregação por pontes.

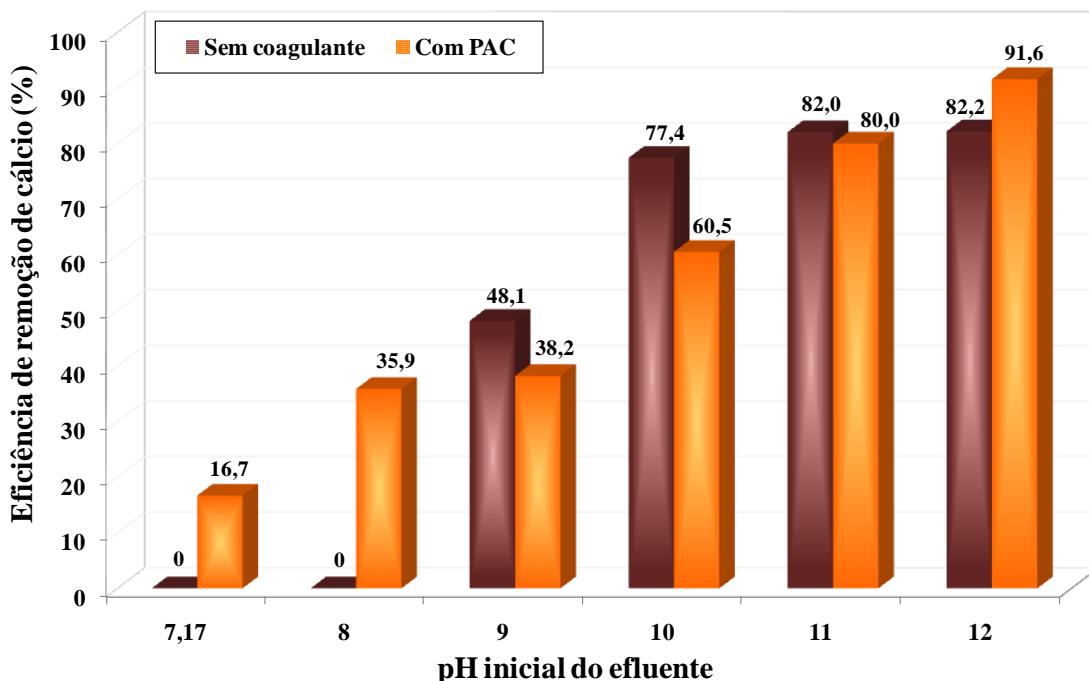


Figura 4.24: Eficiência de remoção de cálcio em função do pH (2º lote água B5).

BALTAR (2010) também cita que alguns polímeros possuem grupos funcionais com capacidade para formar compostos químicos com determinados íons presentes na superfície do sólido. O grupamento carboxil ($-COO^-$) presente nas poliacrilamidas hidrolisadas tem grande afinidade por determinados cátions, especialmente os alcalinos terrosos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+}), com os quais forma sais insolúveis, de maneira semelhante ao que ocorre na flotação de apatita com coletores carboxílicos, como os sais do ácido oléico, por exemplo. Este fato justificaria as excelentes remoções de cálcio obtidas mesmo na ausência do uso de PAC (82,2% para um pH de 12).

A Figura 4.25 ilustra a eficiência de remoção de magnésio com e sem o uso do coagulante PAC em função do pH. Nota-se, na Figura 4.25, um comportamento muito semelhante ao ocorrido para a remoção de cálcio. À medida que aumenta o pH, há um aumento da remoção do íon magnésio, tanto com o uso do PAC quanto na ausência do coagulante. De acordo com a Figura 4.25, uma ótima remoção de magnésio foi obtida com o uso do coagulante PAC para um pH 12. Além disso, boas remoções de magnésio também

foram alcançadas mesmo sem o uso do coagulante para este pH (apenas com floculante). A explicação para tal fato é a mesma anteriormente atribuída à remoção de cálcio.

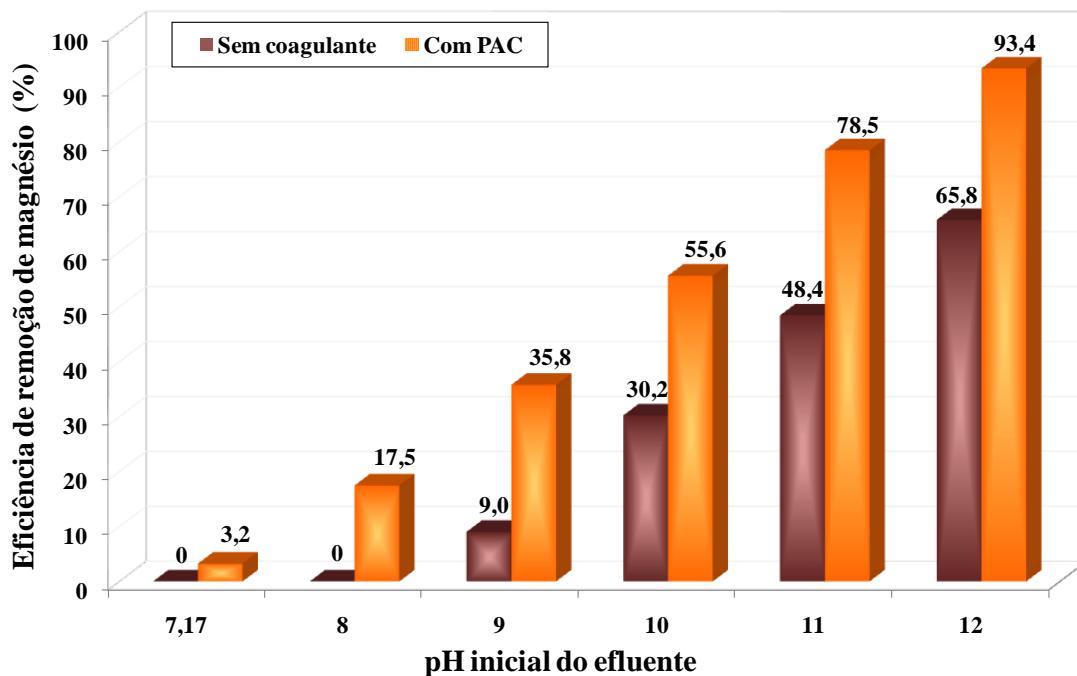


Figura 4.25: Eficiência de remoção de magnésio em função do pH (2º lote água B5).

A Figura 4.26 ilustra a eficiência de remoção de turbidez do efluente com e sem o uso do coagulante PAC em função do pH.

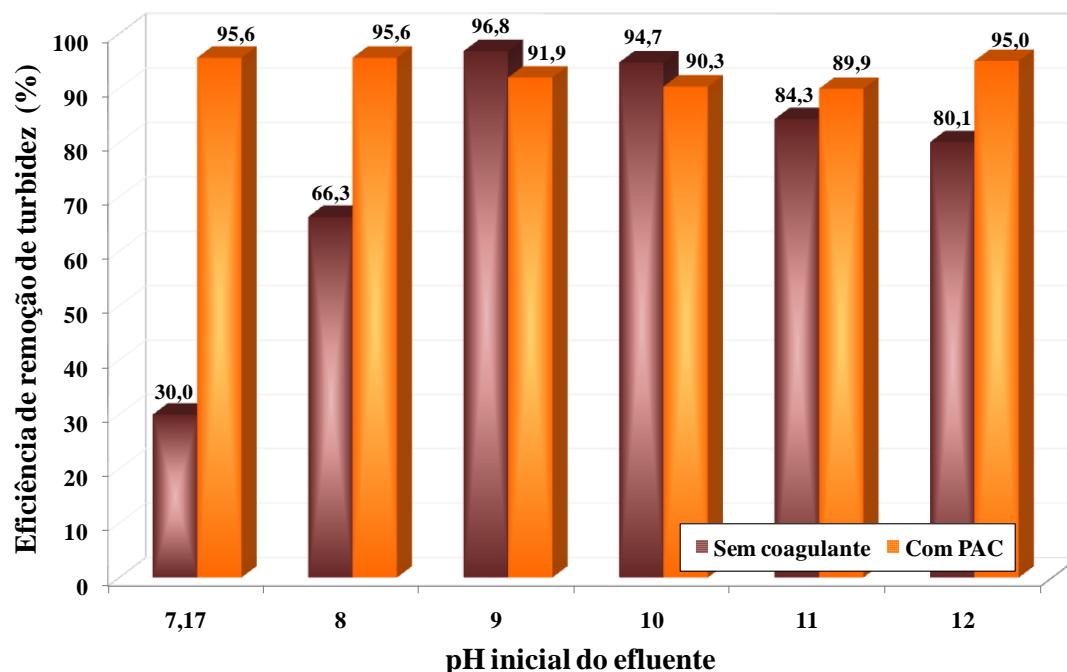


Figura 4.26: Eficiência de remoção da turbidez em função do pH (2º lote água B5).

Nota-se que a eficiência de remoção da turbidez com o uso de PAC foi excelente, quase que independente do valor do pH adotado, alcançando uma remoção máxima de aproximadamente 95% (turbidez residual em torno de 3,6 NTU). Entretanto, observa-se que o ajuste do pH a partir de 9 e a adição do floculante, já foram suficientes para garantir remoções de turbidez acima de 80% (turbidez residual mínima de 14,5 NTU, a partir de pH 9), atingindo picos de remoção de 96,8% (turbidez residual: 2,3 NTU). Com o uso do PAC, foram obtidas turbidez residuais inferiores a 7,4 NTU.

A Figura 4.27 ilustra um ensaio de flotação por ar dissolvido onde pode se observar visualmente a remoção de turbidez da água de processo.

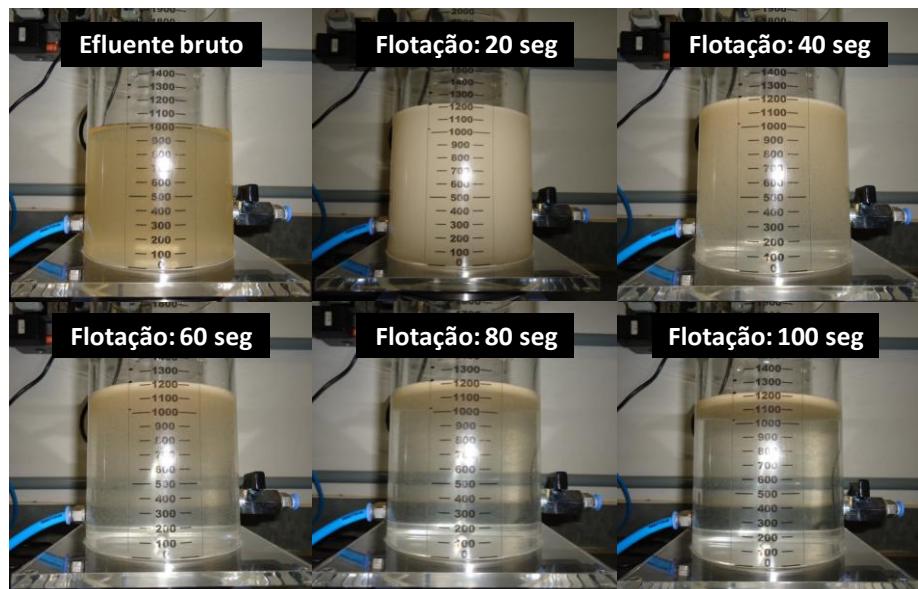


Figura 4.27: Ensaio de flotação por ar dissolvido.

De todos os ensaios de coagulação/flocação/FAD realizados com o 2º lote de água da barragem, foram selecionados os seguintes para avaliar o desempenho da flotação de apatita em função da remoção da carga iônica e da turbidez:

- Teste 79: 50 mg/L de Al^{3+} de sulfato de alumínio a um pH de 11, onde foram alcançadas excelentes remoções de cálcio (90,3%) e fosfato (95,4%);
- Teste 82: 5 mg/L de Fe^{3+} de cloreto férrico a um pH de 11, onde foram obtidas excelentes remoções de cálcio (85,2%), magnésio (85,1%) e fosfato (93,8%) a uma concentração baixa de coagulante;
- Teste 100: onde mesmo sem o uso de coagulante, apenas ajustando-se o pH em 12 e adicionando-se o floculante, foi possível obter uma remoções satisfatórias da carga iônica (cálcio: 82,2%; magnésio: 65,8%; fosfato: 69,4%);

- Teste 101: 50 mg/L de Al³⁺ de PAC a um pH natural, onde foram alcançadas baixas remoções de cálcio e magnésio, mas promoveu uma remoção satisfatória de fluoreto (64,9%) e excelente de fosfato (97,1%);
- Teste 106: 50 mg/L de Al³⁺ de PAC a um pH de 12, onde foram obtidas excelentes remoções de cálcio (91,6%) e magnésio (93,4%) e remoções satisfatórias de fosfato (71,1%).

4.3. Resultados do planejamento experimental da flotação por ar disperso (flotação de apatita)

4.3.1. Testes preliminares com o minério de granulometria grossa

Os resultados desta etapa visaram encontrar condições experimentais ótimas para a flotação, a fim de criar um teste padrão comparativo para avaliar o desempenho da flotação de apatita com relação ao tipo de água utilizada (água nova, água de processo e água tratada por FAD), nas melhores condições das variáveis operacionais. Tais resultados são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Resultados dos testes preliminares para o minério grosso.

| Teste | Granulometria (x ₁) | Altura da coluna (m) (x ₂) | Conc. de coletor (g/t) (x ₃) | Conc. de depressor (g/t) (x ₄) | Recuperação de apatita (%) | Teor de P ₂ O ₅ (%) |
|-------|------------------------------------|--|--|--|----------------------------------|---|
| 107 | -150 µm | 1 | 120 | 200 | 48,82 | 32,52 |
| 108 | -150 µm | 1 | 120 | 400 | 39,83 | 34,65 |
| 109 | -150 µm | 1 | 240 | 200 | 64,42 | 31,89 |
| 110 | -150 µm | 1 | 240 | 400 | 58,94 | 32,92 |
| 111 | -150 µm | 2 | 120 | 200 | 52,56 | 34,15 |
| 112 | -150 µm | 2 | 120 | 400 | 43,08 | 36,10 |
| 113 | -150 µm | 2 | 240 | 200 | 63,61 | 34,64 |
| 114 | -150 µm | 2 | 240 | 400 | 60,67 | 33,80 |
| 115 | não-peneirado | 1 | 120 | 200 | 43,63 | 32,34 |
| 116 | não-peneirado | 1 | 120 | 400 | 42,49 | 33,94 |
| 117 | não-peneirado | 1 | 240 | 200 | 54,37 | 32,09 |
| 118 | não-peneirado | 1 | 240 | 400 | 46,57 | 33,73 |
| 119 | não-peneirado | 2 | 120 | 200 | 52,72 | 33,99 |
| 120 | não-peneirado | 2 | 120 | 400 | 38,38 | 35,44 |
| 121 | não-peneirado | 2 | 240 | 200 | 57,13 | 34,24 |
| 122 | não-peneirado | 2 | 240 | 400 | 55,66 | 35,19 |

Uma análise estatística do planejamento fatorial 2^4 proposto para avaliar a melhor condição experimental em termos de recuperação de apatita e teor de P₂O₅, ou seja, valores acima de 60 e 33% (referências de qualidade para o processo de concentração de apatita), respectivamente, foi realizada com probabilidade máxima de erro de 10%.

Todas as variáveis isoladas foram significativas para a resposta recuperação de apatita incluindo a interação granulometria com a concentração de coletor. A concentração de coletor foi a variável que mais afetou a recuperação. Das variáveis isoladas, aquelas que conduziriam a um aumento na recuperação de apatita seriam: a escolha da fração peneirada do minério (-150 µm), altura da coluna de 2 m, 240 g/t de coletor e 200 g/t de depressor. Esta condição está representada no teste 113, que ficou muito próximo da maior recuperação obtida (teste 109), porém com um índice para o teor de P₂O₅ mais elevado.

Para a variável resposta teor de P₂O₅, foram significativas as variáveis isoladas altura da coluna, concentração de depressor e coletor. Foram significativas as interações concentração de coletor com a concentração de depressor, granulometria com a concentração de coletor e a altura da coluna com a concentração de depressor.

Das variáveis isoladas, aquelas que levariam a um aumento no teor de P₂O₅ seriam: altura da coluna de 2 m, 120 g/t de coletor e 400 g/t de depressor. Estas condições experimentais estão representadas pelos testes 112 e 120. Entretanto, exceto pela altura da coluna, as condições que favorecem o aumento do teor são aquelas que prejudicam a recuperação de apatita, conforme pode ser observado pelos valores obtidos desta variável.

Sendo assim, optou-se por fixar a condição experimental do teste 113 (granulometria: -150 µm; 2 m altura da coluna; 240 g/t de coletor, 200 g/t de depressor) por fornecer os melhores índices de recuperação de apatita e teor de P₂O₅ simultaneamente.

4.3.2. Testes preliminares com o minério de granulometria fina (finos gerados)

De forma semelhante ao que foi realizado para o minério de granulometria grossa, também buscou-se instituir um teste padrão comparativo ao avaliar o desempenho da flotação de apatita fina com relação ao tipo de água utilizada (água nova, água de processo e água tratada por FAD).

Partículas finas possuem uma maior área superficial específica e por este motivo, consomem mais reagentes. Entretanto, os finos precisam de pequena cobertura hidrofóbica para serem eficazmente flotados (BAZIN e PROULX, 2001; TRAHAR, 1981). Assim, foi

mantida a mesma faixa adotada para a flotação dos grossos para a concentração de coletor e uma faixa de concentração bem maior para a concentração de depressor. Como a altura da coluna já havia sido fixada (2 m) no planejamento preliminar para os grossos, a vazão de ar e da água de lavagem foram as variáveis avaliadas neste planejamento fatorial 2^4 , além das concentrações de coletor e depressor. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.13 a seguir.

Tabela 4.13: Resultados dos testes preliminares para o minério fino.

| Teste | Conc. de coletor (g/t) (x ₁) | Conc. de depressor (g/t) (x ₂) | Vazão de ar (L/h) (x ₃) | Vazão água de lavagem (L/min) (x ₄) | Recuperação de apatita (%) | Teor de P ₂ O ₅ (%) |
|-------|---|---|--|--|----------------------------|---|
| 123 | 120 | 800 | 60 | 0,15 | 74,55 | 32,68 |
| 124 | 120 | 800 | 60 | 0,25 | 73,77 | 32,93 |
| 125 | 120 | 800 | 80 | 0,15 | 74,12 | 32,18 |
| 126 | 120 | 800 | 80 | 0,25 | 70,92 | 32,70 |
| 127 | 120 | 1200 | 60 | 0,15 | 67,96 | 32,33 |
| 128 | 120 | 1200 | 60 | 0,25 | 69,41 | 33,22 |
| 129 | 120 | 1200 | 80 | 0,15 | 69,32 | 33,17 |
| 130 | 120 | 1200 | 80 | 0,25 | 67,37 | 32,48 |
| 131 | 240 | 800 | 60 | 0,15 | 79,15 | 30,05 |
| 132 | 240 | 800 | 60 | 0,25 | 79,67 | 29,44 |
| 133 | 240 | 800 | 80 | 0,15 | 79,07 | 28,48 |
| 134 | 240 | 800 | 80 | 0,25 | 80,22 | 30,07 |
| 135 | 240 | 1200 | 60 | 0,15 | 77,63 | 29,39 |
| 136 | 240 | 1200 | 60 | 0,25 | 77,80 | 29,94 |
| 137 | 240 | 1200 | 80 | 0,15 | 78,71 | 28,73 |
| 138 | 240 | 1200 | 80 | 0,25 | 75,17 | 29,51 |

Para a resposta recuperação de apatita somente as variáveis isoladas concentração de coletor e concentração de depressor foram significativas a 10% de probabilidade máxima de erro. Entretanto, a interação entre elas também foi significativa, bem como a interação vazão de ar com vazão da água de lavagem.

Analizando as variáveis isoladas significativas que levariam a uma máxima recuperação de apatita na faixa experimental estudada seriam: concentração de coletor no nível +1 (240 g/t) e concentração de depressor no nível -1 (800 g/t). Os testes de 131 a 134 representam estas condições. No entanto, nota-se que o teor de P₂O₅ destes testes são valores abaixo do desejável (33%).

Somente as variáveis isoladas concentração de coletor e vazão de água de lavagem foram significativas ($p < 0,10$) para o teor. De forma que, o aumento na concentração de coletor levava à queda no teor de P_2O_5 e o aumento na vazão de água de lavagem aumenta esta resposta. Os testes 124, 126, 128 e 130 são os que melhor representam essa situação.

Optou-se por fixar as condições experimentais do teste 124 (concentração de coletor: 120 g/t; concentração de depressor: 800 g/t; vazão de ar: 60 L/h; vazão de água de lavagem: 0,25 L/min) por fornecer uma das melhores condições de recuperação e teor de P_2O_5 simultaneamente com um menor gasto de reagentes.

4.4. Resultados Finais: avaliação da relação entre o tipo de água utilizada e o desempenho da flotação de apatita

4.4.1. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 1º Planejamento Experimental – Minério de granulometria grossa

Os resultados finais dos testes de flotação de apatita (grossos) realizados com as condições ótimas da água tratada com o 1º lote de água coletada na barragem B5 da Vale Fertilizantes são apresentados na Tabela 4.14 a seguir.

Tabela 4.14: Resultados do desempenho da flotação de apatita (grossos) com água tratada do 1º Planejamento Experimental (1º lote de água da barragem B5).

| Teste | Tipo de água | Cód. do teste | Conc. Coag. [1 ^a FAD] (mg/L) | Conc. Coag. [2 ^a FAD] (mg/L) | Conc. Floc. [1 ^a FAD] (mg/L) | Conc. Floc. [2 ^a FAD] (mg/L) | pH [1 ^a FAD] | pH [2 ^a FAD] | Rec. de apatita (%) | Teor de P_2O_5 (%) |
|-------|--------------|---------------|---|---|---|---|-------------------------|-------------------------|---------------------|----------------------|
| 139-1 | Nova | AN | - | - | - | - | - | - | 64,2 | 33,8 |
| 139-2 | Nova | AN | - | - | - | - | - | - | 63,0 | 33,4 |
| 140-1 | barragem | AB | - | - | - | - | - | - | 38,4 | 30,9 |
| 140-2 | barragem | AB | - | - | - | - | - | - | 40,5 | 31,7 |
| 141-1 | Tratada | AT1 | 500 | - | 2 | - | 6 | - | 65,2 | 28,8 |
| 141-2 | Tratada | AT1 | 500 | - | 2 | - | 6 | - | 62,6 | 29,0 |
| 142-1 | Tratada | AT2 | 500 | - | 2 | - | 11 | - | 66,9 | 29,4 |
| 142-2 | Tratada | AT2 | 500 | - | 2 | - | 11 | - | 64,2 | 29,6 |
| 143-1 | Tratada | AT3 | 300 | 300 | 2 | 2 | 6 | 11 | 65,7 | 30,1 |
| 143-2 | Tratada | AT3 | 300 | 300 | 2 | 2 | 6 | 11 | 62,8 | 28,7 |
| 144-1 | Tratada | AT4 | 500 | 200 | 2 | 2 | 6 | 11 | 63,6 | 29,9 |
| 144-2 | Tratada | AT4 | 500 | 200 | 2 | 2 | 6 | 11 | 62,7 | 30,8 |
| 145-1 | Tratada | AT5 | 700 | 100 | 2 | 2 | 6 | 11 | 59,7 | 32,0 |
| 145-2 | Tratada | AT5 | 700 | 100 | 2 | 2 | 6 | 11 | 59,4 | 32,5 |

Vale lembrar que as concentrações medidas de fluoreto, cálcio, magnésio, fosfato na água de processo (água da barragem B5 da Vale Fertilizantes) foram, de aproximadamente, 2,3, 35, 15 e 33 mg/L, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 4.4. Um somatório de aproximadamente 85 mg/L na carga iônica da água de processo utilizada coletada no período de agosto de 2011.

Os testes de flotação de apatita realizados utilizando água nova (AN) (água de abastecimento público) resultaram em um valor médio de 63,6% de recuperação de apatita e de 33,6% de teor de P₂O₅, conforme pode ser melhor observado na Tabela 4.14 e na Figura 4.28. Tais valores são considerados aceitáveis nas usinas de concentração de fosfato (recuperação e teor acima de 60 e 33%, respectivamente) e servem como referência de produtividade e qualidade para o processo de flotação de apatita.

Pode-se observar, na Figura 4.28, que os testes que foram realizados utilizando a água de processo (AB, água da barragem B5) resultaram em valores médios de recuperação de apatita e teor de P₂O₅ de 39,5 e 31,3%, respectivamente. Isto implica em uma queda de aproximadamente 38% na recuperação e de 7% no teor, evidenciando assim uma queda drástica na produtividade e uma piora relevante na qualidade do concentrado apatítico, quando se utiliza esse tipo de água.

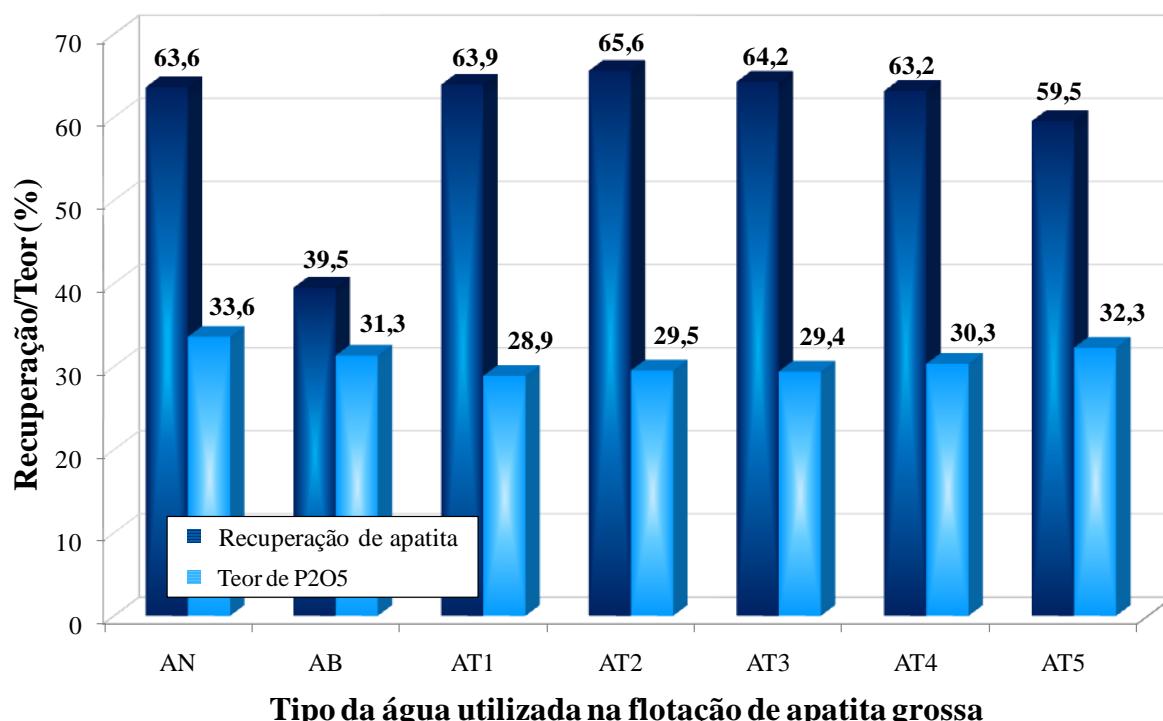


Figura 4.28: Influência da água na recuperação de apatita e teor de P₂O₅ (valores médios) - minério grosso (1º lote de água da barragem B5).

Tal fenômeno se justifica em virtude de íons cálcio e magnésio consumirem o coletor disponível para a coleta das partículas de apatita, formando sais insolúveis e precipitando não-seletivamente sobre os minerais. Além disso, os íons fluoreto e, principalmente, o fosfato são depressores da fluorapatita. Sabe-se que ácido fluossilícico também é usado como depressor de minerais de fosfatos. A ação depressora de íons ortofosfato sobre a apatita é devido à formação de fortes pontes de hidrogênio entre estes íons adsorvidos na superfície da apatita e moléculas de água em torno da partícula, o que torna o mineral mais hidrofílico, impedindo sua coleta (SANTOS et al., 2012; SIS e CHANDER, 2003; ABOUZEID, 2008; GUIMARÃES e PERES, 1999).

Nota-se que os ensaios de flotação realizados com água tratada por flotação por ar dissolvido (AT1, AT2, AT3, AT4, AT5), nas diferentes condições já citadas na Tabela 4.14, implicaram em valores médios de recuperações acima de 60% ou muito próximo a este valor. Tais valores são considerados estatisticamente iguais àquele valor de recuperação para o teste realizado com água nova (AN), exceto para o teste AT5, considerado os testes de hipóteses realizados com probabilidade máxima de erro do teste de 5%.

Além disso, não existe diferença significativa entre os tratamentos de água AT1, AT2, AT3 e AT4 para os valores de recuperação de apatita alcançados. Ou seja, independentemente se houve uma melhor remoção de cálcio (AT1 – pH 6) ou de fosfato/fósforo (AT2 - pH 11), os valores de recuperação obtidos foram muito semelhantes. Vale salientar que, embora o tratamento de FAD em 2 etapas tenha sido eficiente na remoção da carga iônica, não houve melhora substancial na recuperação (AT3, AT4, AT5) em relação aos outros tratamentos (AT1 e AT2). Ou seja, custos para tratar o efluente 2 vezes seriam maiores e o tratamento simples (única etapa) traria o mesmo benefício.

Os valores obtidos para o teor de P₂O₅ para os experimentos de flotação utilizando o efluente tratado não se mostraram tão expressivos quanto aqueles obtidos para recuperação, como pode ser observado na Figura 4.28. Nem mesmo os testes com água tratada em 2 etapas de FAD, onde houve melhor remoção dos íons, não conduziram a valores de teor de P₂O₅ superiores a 33%. Isto pode estar relacionado à quantidade de coagulante usado na etapa de pré-tratamento, podendo o coagulante residual no efluente tratado afetar a etapa de condicionamento do processo, e consequentemente, a qualidade do concentrado apatítico. Entretanto, os valores de teor obtidos nas condições AT4 e AT5 estão dentro dos níveis desejáveis pela indústria.

Tais resultados permitem dizer que a técnica de coagulação-flocação seguida de FAD mostrou-se satisfatória na remoção dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (P). A eficiência de remoção de material particulado suspenso foi bastante satisfatória (alcançando valores de 99,3%, ou seja, turbidez residual de 1,69 NTU), diminuindo consideravelmente a turbidez da água de processo, conforme ilustrado na Figura 4.29. Estes resultados de turbidez são importantes mesmo para aquelas usinas de concentração que não sofrem com o problema da interferência dos íons, mas apresentam problemas com o descarte de efluentes minerais em corpos hídricos com elevada turbidez.

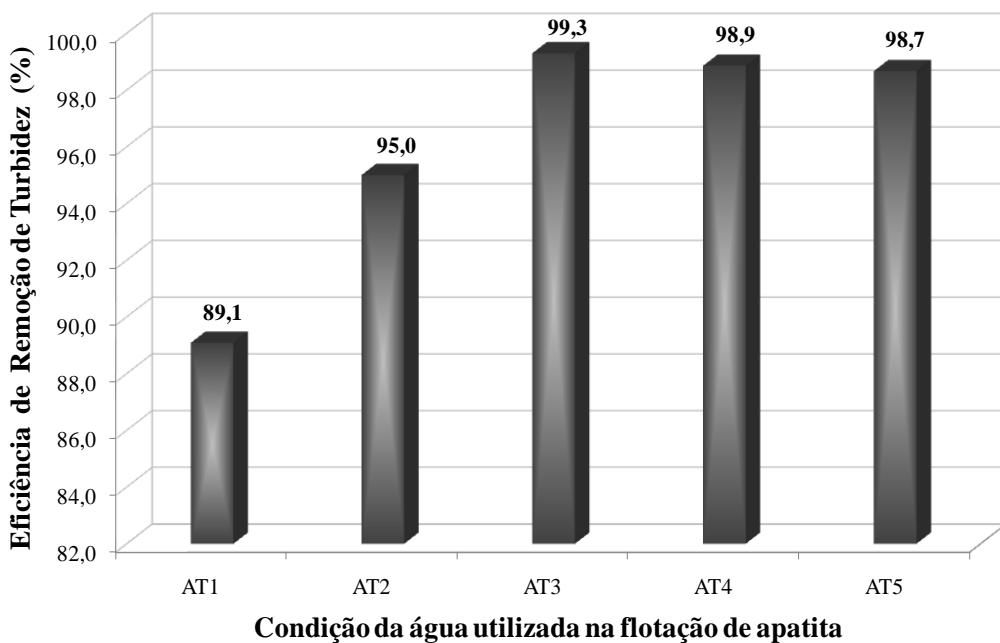


Figura 4.29: Eficiência de remoção de turbidez nos efluentes tratados por FAD (1º lote de água da barragem B5).

4.4.2. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 1º Planejamento Experimental – Minério de granulometria fina

O problema do processamento de partículas finas é um grande desafio na indústria mineral. Há uma tendência cada vez mais acentuada de que os minérios a serem explotados sejam de teores mais baixos e requeiram moagem mais fina para que ocorra a liberação adequada dos minerais de interesse. Além disso, as etapas de cominuição levam à produção involuntária de finos gerando frações significativas de minérios não aproveitadas ou tratadas com baixa eficiência. Cerca de 1/3 de fosfato, 1/6 do cobre, 1/10 do ferro e 1/5 do tungstênio são perdidos na forma de finos (LINS e ADAMIAN, 2000). Segundo PEASE et al. (2006), as partículas finas tendem a ser mais afetadas pela química da água e íons em solução.

Os resultados finais dos testes de flotação de apatita (finos gerados) realizados com as condições ótimas da água tratada com o 1º lote de água coletada na barragem B5 da Vale Fertilizantes são apresentados na Tabela 4.15 a seguir.

Tabela 4.15: Resultados do desempenho da flotação de apatita (finos gerados) com água tratada do 1º Planejamento Experimental (1º lote de água da barragem B5).

| Teste | Tipo de água | Código do teste | Conc. Coagulante (mg/L) | Conc. Floculante (mg/L) | pH | Rec. de apatita (%) | Teor de P ₂ O ₅ (%) |
|-------|--------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|----|---------------------|---|
| 146-1 | nova | AN | - | - | - | 73,1 | 32,6 |
| 146-2 | nova | AN | - | - | - | 73,8 | 32,9 |
| 147-1 | barragem | AB | - | - | - | 51,5 | 32,1 |
| 147-2 | barragem | AB | - | - | - | 50,8 | 31,2 |
| 148-1 | tratada | AT1 | 500 | 2 | 6 | 57,0 | 31,1 |
| 148-2 | tratada | AT1 | 500 | 2 | 6 | 57,4 | 30,8 |
| 149-1 | tratada | AT2 | 500 | 2 | 11 | 68,1 | 31,2 |
| 149-2 | tratada | AT2 | 500 | 2 | 11 | 70,5 | 31,4 |

Em razão dos experimentos de flotação de apatita com água tratada em 2 etapas de FAD não terem implicado numa melhora significativa do desempenho do processo de concentração de fosfato, optou-se por avaliar o processo somente com a água tratada em duas condições: pH 6 (melhor remoção de cálcio) e pH 11 (melhor remoção de fosfato/fósforo). A Figura 4.30 ilustra a influência da água no desempenho da flotação de apatita fina.

Os testes de flotação de apatita realizados com água nova (AN) resultaram num valor médio de recuperação de 73,5% e 32,7% para o teor de P₂O₅. Enquanto que os testes realizados com a água de processo (água da barragem B5) implicaram em valores médios de recuperação de 51,1% e 31,6% de teor de P₂O₅ (Figura 4.30). O que resulta numa queda de aproximadamente 30% na recuperação e 3,4% no teor, evidenciando o quanto prejudicial é a qualidade desta água para a produção da usina de concentração de fosfato.

Observa-se que a água tratada a um pH de 6 (AT1) não foi capaz de restaurar o sistema nos níveis equivalentes ao índices estabelecidos para água nova para a flotação dos finos. Entretanto, a água tratada a um pH de 11 (AT2) apresentou uma melhora no processo, alcançando, em média, 69,3% de recuperação de apatita. Este valor de recuperação, ainda que não possa ser considerado estatisticamente igual ao valor obtido para água nova (a 5% de probabilidade máxima de erro), pode ser considerado uma melhora substancial para o processo já que houve um aumento na recuperação de 35,6% em relação à água de processo vinda da barragem (AB).

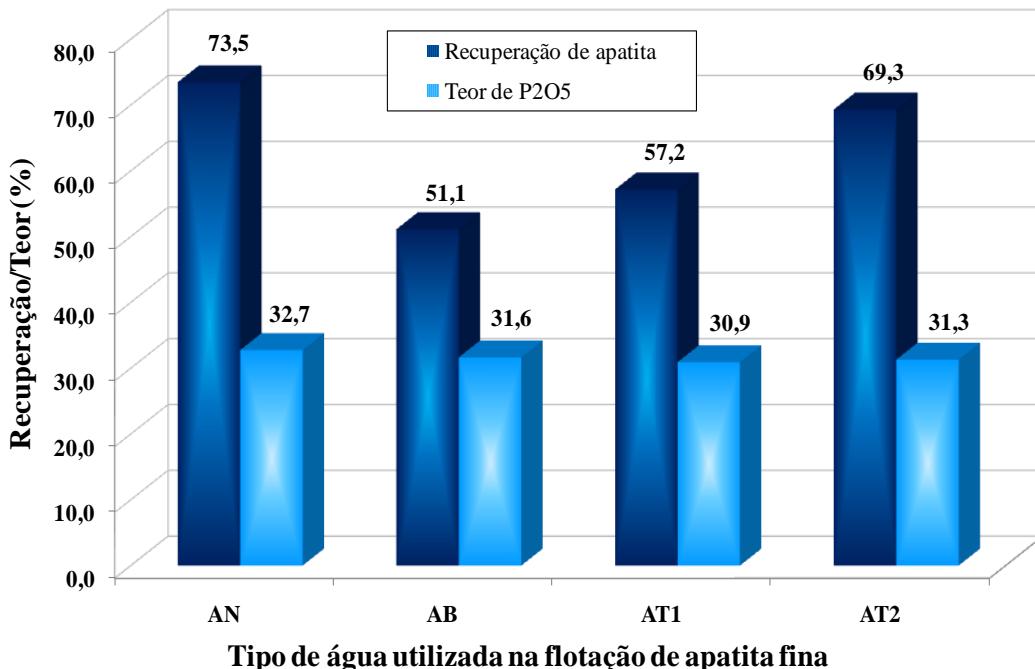


Figura 4.30: Influência da água na recuperação de apatita e teor de P₂O₅ (valores médios) - minério fino (1º lote de água da barragem B5).

O fato da recuperação com água tratada a um pH de 6 não ter atingido os níveis desejados pode estar relacionado ao fato desta água não ter tido uma remoção eficiente de fosfato (P). Conforme pode ser observado na Figura 4.31, de estudos anteriores de SANTOS (2010), as partículas finas sofreram maior influência dos íons fosfato (P) na faixa de baixa concentração iônica (< 50 ppm) do que os íons cálcio, cuja água tratada a um pH de 11 (AT2) não apresentou boa remoção de cálcio. Com isso, o fosfato residual em AT1 pode ter afetado a flotação de finos de forma mais acentuada que o cálcio residual em AT2.

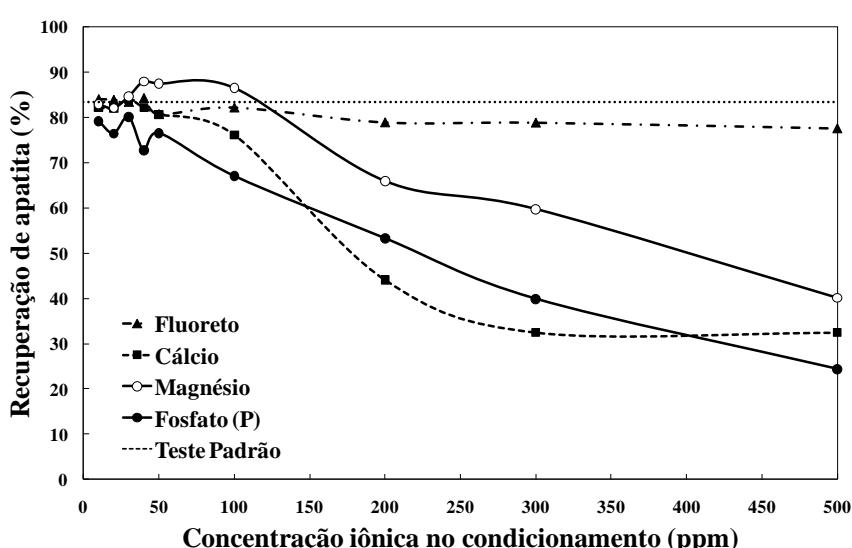


Figura 4.31: Influência dos íons contaminantes na recuperação de apatita - alimentação de finos naturais (Fonte: SANTOS, 2010).

4.4.3. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 2º Planejamento Experimental – Minério de granulometria grossa

Foram escolhidas 5 condições experimentais de água tratada via FAD a partir do 2º lote coletado da barragem B5 da Vale Fertilizantes (lote em que foi adicionado ácido sulfúrico) que sintetizaram boas condições de remoção da carga iônica e dos sólidos suspensos. Os resultados de recuperação de apatita e teor de P₂O₅ são apresentados na Tabela 4.16 a seguir.

Lembrando que as concentrações medidas dos íons nesta água de processo (AB) foram de 8,7 mg/L para o fluoreto, 36,3 mg/L para o cálcio, 7,3 mg/L para o magnésio e 119,3 mg/L para o fosfato (P). Isto resulta num somatório de 171,6 mg/L na carga iônica da água de processo utilizada coletada no período de agosto de 2012. Este valor representa o dobro da carga iônica do 1º lote de água coletado.

Tabela 4.16: Resultados do desempenho da flotação de apatita (grossos) com água tratada do 2º Planejamento Experimental (2º lote de água da barragem B5).

| Teste | Tipo de água | Cód. do teste | Tipo de Coagulante | Conc. Coag. (mg/L) | Conc. Floc. (mg/L) | pH | Rec. de apatita (%) | Teor de P ₂ O ₅ (%) |
|-------|--------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------|---------------------|---|
| 150-1 | nova | AN | - | - | - | - | 76,1 | 28,5 |
| 150-2 | nova | AN | - | - | - | - | 82,0 | 27,7 |
| 151-1 | barragem | AB | - | - | - | - | 36,4 | 29,3 |
| 151-2 | barragem | AB | - | - | - | - | 36,5 | 29,1 |
| 152-1 | tratada | AT1 | Sulf. Alum. | 50 | 2 | 11 | 70,8 | 29,0 |
| 152-2 | tratada | AT1 | Sulf. Alum. | 50 | 2 | 11 | 74,5 | 28,4 |
| 153-1 | tratada | AT2 | Clor. Férrico | 5 | 2 | 11 | 76,3 | 28,4 |
| 153-2 | tratada | AT2 | Clor. Férrico | 5 | 2 | 11 | 77,2 | 27,4 |
| 154-1 | tratada | AT3 | PAC | 50 | 2 | natural | 55,8 | 26,3 |
| 154-2 | tratada | AT3 | PAC | 50 | 2 | natural | 57,1 | 25,3 |
| 155-1 | tratada | AT4 | PAC | 50 | 2 | 12 | 76,9 | 31,1 |
| 155-2 | tratada | AT4 | PAC | 50 | 2 | 12 | 80,5 | 31,2 |
| 156-1 | tratada | AT5 | Sem coag. | - | 2 | 12 | 72,4 | 28,4 |
| 156-2 | tratada | AT5 | Sem coag. | - | 2 | 12 | 68,6 | 27,9 |

A influência do tipo da água utilizada no processo de flotação de apatita no minério de granulometria grossa é ilustrada na Figura 4.32. Os valores médios obtidos para a recuperação de apatita e o teor de P₂O₅, utilizando a água nova, foram de 79,1 e 28,1%, respectivamente. Cumpre ressaltar aqui que, nesta etapa, ocorreram problemas com aerador da coluna de flotação que precisou ser trocado. Portanto, os valores médios alcançados para a

recuperação e teor de P₂O₅ dos testes 150-1 e 150-2 são distintos dos testes 139-1 e 139-2 apesar das condições experimentais serem as mesmas. Entretanto, apesar do teor de P₂O₅ estar abaixo do padrão de qualidade exigidos pelas indústrias de fertilizantes (acima de 33%), os resultados cumprem suas funções comparativas, uma vez que o simples ajuste da dosagem de reagentes (coletor e depressor) resolveria essa questão do teor tendo em vista o alto valor obtido para a recuperação metalúrgica de apatita.

Nota-se, na Figura 4.32, que a recuperação média de apatita obtida com água da barragem (AB) foi de apenas 36,4% e o teor médio de P₂O₅ de 29,2%. Isto representa uma queda acentuada de 54% na recuperação do processo de concentração de fosfato e está fortemente relacionado à carga iônica presente na água da barragem (171,6 mg/L). Vale relembrar que este 2º lote de água coletado continha o agravante de ter sido adicionado ácido sulfúrico na barragem. Este procedimento era adotado pela indústria sempre que a turbidez da barragem B5 estivesse elevada. Entretanto, apesar de diminuir a turbidez da água da barragem, o ácido acaba por promover a dissolução dos íons presentes nos sólidos suspensos dos efluentes gerados no Complexo Minero-Químico de Araxá, da Vale Fertilizantes. Por isso, a queda expressiva no valor da recuperação metalúrgica de apatita.

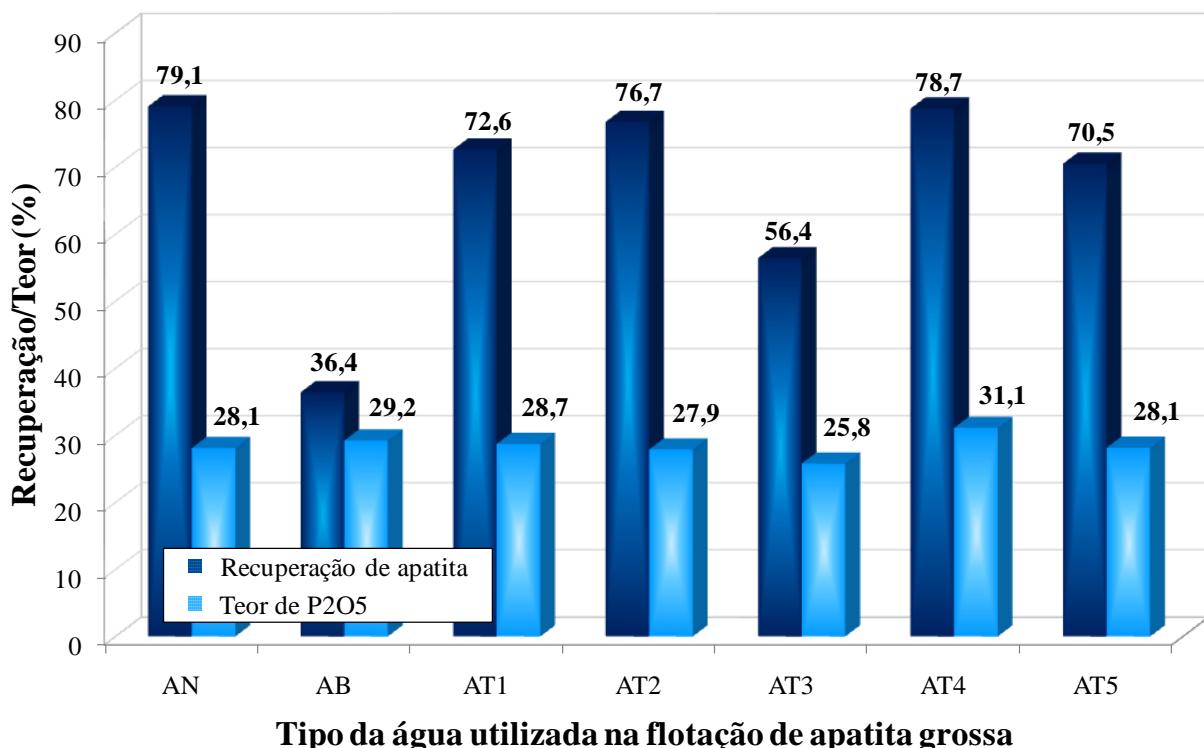


Figura 4.32: Influência da água na recuperação de apatita e teor de P₂O₅ (valores médios) - minério grosso (2º lote de água da barragem B5).

O teste de hipóteses realizado a 5% de significância para a diferença entre as médias obtidas das recuperações de apatita indicou que os experimentos realizados com água tratada simbolizados pelos códigos AT1, AT2, AT4 e AT5 podem ser considerados estatisticamente iguais àquele realizado com água nova (AN), exceto o valor obtido para o teor de P₂O₅ para AT4 que, neste caso houve uma melhora do teor para este teste.

A baixa recuperação obtida para o experimento AT3 pode ser atribuída à baixa eficiência de remoção de cálcio e magnésio obtida nesta condição experimental (16,7% e 3,2%, respectivamente). Em razão disto, os íons cálcio e o magnésio residuais presentes na água destinada à flotação consumiram o coletor de apatita, reduzindo, então a quantidade deste disponível para a coleta seletiva (GUIMARÃES e PERES, 1999; SIS e CHANDER, 2003a).

Apesar de estatisticamente não haver diferença entre os valores de recuperação de apatita entre os testes AT1 e AT2, AT1 e AT4, AT1 e AT5 e entre AT2 e AT4, pode-se dizer que há uma diferença significativa entre os testes AT2 e AT5 e entre AT4 e AT5 (com probabilidade máxima de erro de 5%).

O teste AT2 merece atenção tendo em vista que o tratamento de água via FAD foi realizado com baixa concentração de coagulante (5mg/L) e ainda assim foi possível obter excelentes condições de remoção da carga iônica e da turbidez (85,2% para o cálcio, 85,1% para o magnésio, 93,8% para o fosfato (P), 4,5% para o fluoreto e 93,7% para a turbidez). O alto valor de recuperação de apatita alcançado para este teste (76,7%) justifica o baixo teor médio de P₂O₅ obtido (27,9%). O ajuste dos reagentes no condicionamento (coletor *vs* depressor) resolveria esse problema.

O teste AT4 apresentou os melhores resultados de recuperação de apatita e teor de P₂O₅. A propósito, o teor obtido neste experimento foi maior que o obtido para água nova. Apesar da água tratada nas condições citadas em AT4 (PAC, pH 12) não ter favorecido a remoção de fluoreto, houve excelentes remoções de cálcio, magnésio e fosfato (P) (91,6%, 93,4% e 71,1% respectivamente). Conforme mencionado acima, um ajuste na dosagem dos reagentes, aumentando a concentração de depressor, por exemplo, já seria suficiente para aumentar o teor de P₂O₅ nos níveis recomendados (> 33%).

Assim como o teste AT2, o teste AT5 merece destaque, pois não foi usado nenhum coagulante na etapa de tratamento da água, apenas o ajuste do pH em 12 e a baixa concentração de floculante foram suficientes para desestabilizar a carga e promover uma remoção satisfatória da carga iônica e dos sólidos suspensos (82,2% para o cálcio, 65,8% para

o magnésio e 69,4% de fosfato (P) além de 80,1% da turbidez). Mesmo sem coagulante, apenas o ajustando o pH e adicionando 2 mg/L de floculante ao processo de flotação por ar dissolvido foi suficiente para garantir uma água tratada de melhor qualidade para o processo de flotação de apatita, garantindo uma recuperação média em torno de 70%.

A Figura 4.33 ilustra a eficiência de remoção de turbidez das diferentes condições experimentais propostas para tratamento da água de processo via FAD. Observa-se que foram alcançados índices bastante satisfatórios de remoção de turbidez. Estes resultados são importantes uma vez que a maior turbidez residual obtida foi de 14,5 NTU (AT5), ou seja, abaixo dos padrões de descarte de efluente estabelecidos por órgãos ambientais (< 40 NTU, segundo norma do CONAMA para águas doces de classe especial).

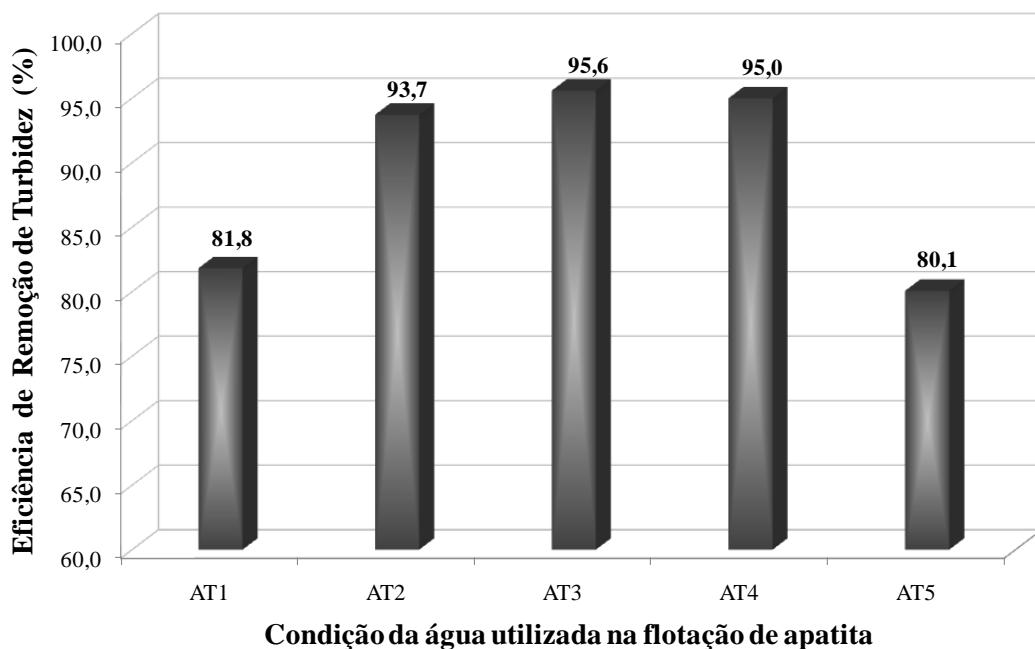


Figura 4.33: Eficiência de remoção de turbidez nos efluentes tratados por FAD (2º lote de água da barragem B5).

4.4.4. Desempenho da flotação de apatita com relação à água tratada no 2º Planejamento Experimental – Minério de granulometria fina

Os resultados obtidos dos testes de flotação de apatita com o minério de finos gerados com a água tratada proveniente do 2º lote de água da barragem B5 são apresentados na Tabela 4.17 a seguir. Foram testadas as mesmas 5 condições experimentais de água tratada via FAD para o minério de granulometria grossa, além dos testes com água nova e água da barragem para comparação.

Cumpre ressaltar aqui que, da mesma forma como ocorrido para a flotação de grossos, ocorreram problemas com aerador da coluna de flotação que precisou ser trocado. Portanto, os valores médios alcançados para a recuperação e teor de P₂O₅ dos testes 157-1 e 157-2 são distintos dos testes 146-1 e 146-2, devido o efeito da troca do aerador.

A Figura 4.34 ilustra a influência da água na recuperação de apatita e no teor de P₂O₅ para o minério fino para o 2º lote de água avaliado. Foram alcançados os valores médios de 85,4% e de 29,2% para a recuperação de apatita e teor de P₂O₅, respectivamente, para os testes realizados com água nova. Já os testes realizados com água de processo (água da barragem B5) apresentam valores médios de recuperação de 71% resultando numa queda de 16,9% para a recuperação. Apesar de PEASE et al. (2006) afirmar que os finos tendem a ser mais afetados pela química da água e íons em solução, este comportamento não foi observado neste estudo, uma vez que a flotação de grossos sofreu um impacto maior no desempenho do processo (Figura 4.31). Entretanto, o fato do teor de P₂O₅ do teste com água da barragem ter ficado acima daquele realizado com água nova pode estar relacionado com o fato do alto teor de fosfato (P) encontrado na água coletada neste 2º lote (119,3 mg/L).

Tabela 4.17: Resultados do desempenho da flotação de apatita (finos gerados) com água tratada do 2º Planejamento Experimental (2º lote de água da barragem B5).

| Teste | Tipo de água | Cód. do teste | Tipo de Coagulante | Conc. Coag. (mg/L) | Conc. Floc. (mg/L) | pH | Rec. de apatita (%) | Teor de P ₂ O ₅ (%) |
|-------|--------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------|---------------------|---|
| 157-1 | nova | AN | - | - | - | - | 85,1 | 29,1 |
| 157-2 | nova | AN | - | - | - | - | 85,6 | 29,3 |
| 158-1 | barragem | AB | - | - | - | - | 70,1 | 31,1 |
| 158-2 | barragem | AB | - | - | - | - | 71,8 | 31,2 |
| 159-1 | tratada | AT1 | Sulf. Alum. | 50 | 2 | 11 | 77,3 | 31,3 |
| 159-2 | tratada | AT1 | Sulf. Alum. | 50 | 2 | 11 | 77,3 | 30,7 |
| 160-1 | tratada | AT2 | Clor. Férrico | 5 | 2 | 11 | 79,2 | 31,1 |
| 160-2 | tratada | AT2 | Clor. Férrico | 5 | 2 | 11 | 80,6 | 30,8 |
| 161-1 | tratada | AT3 | PAC | 50 | 2 | natural | 81,2 | 29,9 |
| 161-2 | tratada | AT3 | PAC | 50 | 2 | natural | 82,6 | 28,8 |
| 162-1 | tratada | AT4 | PAC | 50 | 2 | 12 | 78,2 | 29,7 |
| 162-2 | tratada | AT4 | PAC | 50 | 2 | 12 | 77,2 | 30,0 |
| 163-1 | tratada | AT5 | Sem coag. | - | 2 | 12 | 80,8 | 30,8 |
| 163-2 | tratada | AT5 | Sem coag. | - | 2 | 12 | 80,4 | 31,2 |

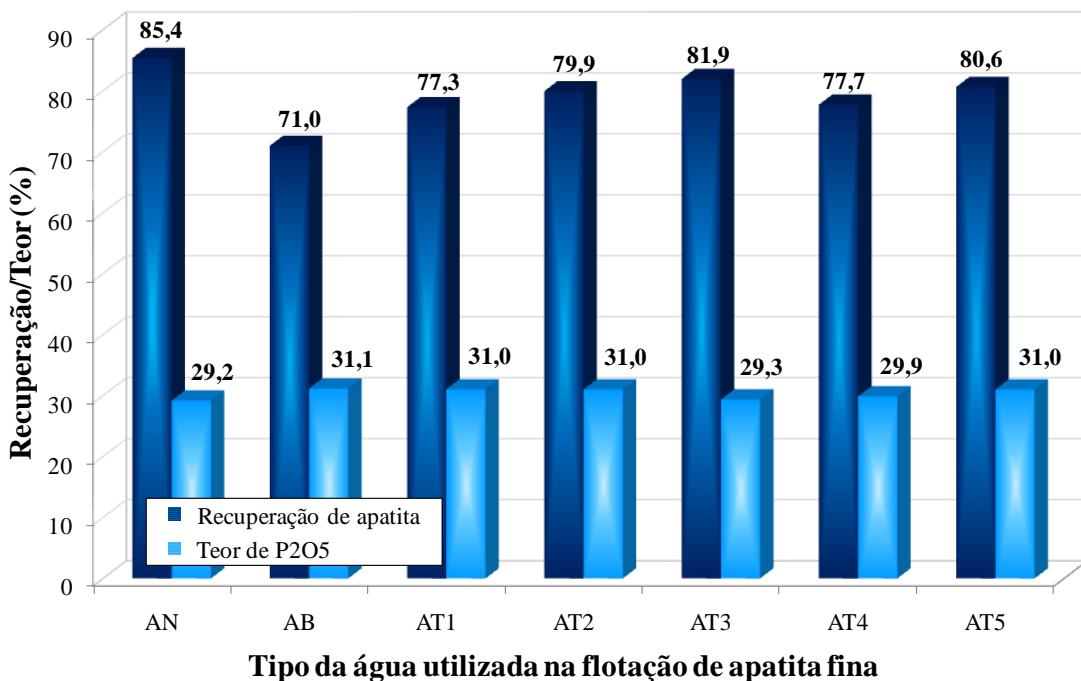


Figura 4.34: Influência da água na recuperação de apatita e teor de P₂O₅ (valores médios) - minério fino (2º lote de água da barragem B5).

Os valores médios de recuperação de apatita obtidos para água tratada identificados pelos códigos AT1, AT2, AT3, AT4 e AT5, apesar de apresentarem uma melhora no processo (aumento entre 9 e 15% na recuperação de apatita, comparado ao teste com água da barragem B5) não podem ser considerados estatisticamente iguais aos valores de recuperação obtidos ao se utilizar água nova, a uma probabilidade máxima de erro de 5%. Os valores para o teor de P₂O₅ permaneceram praticamente inalterados independente do tipo de água utilizado.

O teste de diferença entre médias para os valores de recuperação com água tratada mostrou que não existe diferença entre os testes AT1 e AT4, AT2 e AT3, AT2 e AT4, AT2 e AT5, AT3 e AT5 e entre AT4 e AT5. Entretanto, pode-se dizer que estatisticamente existe uma diferença entre os valores médios de recuperação entre os testes AT1 e AT3, AT1 e AT5 e entre AT3 e AT4, a 5% de significância.

De fato, o impacto da água reciclada na flotação de finos foi menor que para os grossos. Do mesmo modo, a água tratada, ainda que tenha sofrido uma substancial remoção da carga iônica, não foi suficiente para restabelecer os níveis de recuperação como na flotação de grossos. Assim, levando-se em consideração que aproximadamente 70% da alimentação da flotação na usina de beneficiamento da Vale Fertilizantes (Araxá - MG) é composta da fração grossa, as decisões em termos de tratamento de água podem ser tomadas baseadas somente em testes realizados com o minério grosso.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

5.1. Principais Conclusões

Diante dos resultados obtidos no estudo de tratamento de efluentes por flotação por ar dissolvido e nos estudos de tratamento de minério na flotação de apatita em coluna, pode-se concluir que:

- 1º lote de água da barragem B5:
 - O Planejamento Composto Central 1 deixou claro a influência das variáveis isoladas concentração do coagulante sulfato de alumínio e do pH na remoção dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato (P). Concentrações residuais de 1,5 mg/L de magnésio e 15 mg/L de cálcio e remoção total de fluoreto foram obtidas para o maior nível de concentração de coagulante avaliado (500 mg/L) e para um pH de 6. Entretanto, nenhuma remoção de fosfato (P) foi obtida para pH abaixo de 8 para essa mesma concentração.
 - O estudo do efeito do pH na remoção da carga iônica confirmou que remoções de fosfato (P) aumentavam com o aumento do pH, atingindo a concentração residual de 2,5 mg/L para um pH de 11. Entretanto, a remoção (parcial) de cálcio só foi possível para o pH de 6. Já a remoção de fluoreto foi total independente do pH avaliado, enquanto que concentrações residuais de magnésio abaixo de 1,5 mg/L foram obtidas numa faixa de pH de 4 a 10. A eficiência de remoção de turbidez aumentou com aumento do pH.
 - Os testes de FAD em 2 etapas resultaram numa boa remoção da carga iônica do cálcio e do fosfato conjuntamente (mais críticos), baixando de 88 mg/L o somatório do íons para 19,7 mg/L numa condição de 300 mg/L e pH de 6 na 1^a etapa de FAD e 300 mg/L e pH de 11 na 2^a etapa de FAD, por exemplo. Além disso, excelentes remoções de turbidez foram alcançadas com essa metodologia (99,3%, para o exemplo citado).

- Os testes de flotação de apatita para o minério grosso e realizados com a água da barragem B5 resultaram numa queda de aproximadamente 38% na recuperação de apatita e 7% no teor de P₂O₅, visto que os valores obtidos foram de apenas 39,5 e 31,3% para a recuperação e teor, respectivamente. Tais resultados deixam claro a substancial queda na produtividade e uma piora na qualidade no concentrado apatítico quando se utiliza esse tipo de água.
- Essa queda expressiva se justifica em virtude de íons cálcio e magnésio consumirem o coletor disponível para a coleta das partículas de apatita, formando sais insolúveis e precipitando sobre os minerais não-seletivamente. Além disso, os íons fluoreto e, principalmente, o fosfato são depressores da fluorapatita. Sabe-se que ácido fluossilícico, também é usado como depressor de minerais de fosfatos. A ação depressora de íons ortofosfato sobre a apatita é devido à formação de fortes pontes de hidrogênio entre estes íons adsorvidos na superfície da apatita e moléculas de água em torno da partícula, o que torna o mineral mais hidrofílico, impedindo sua coleta.
- Os testes de flotação realizados com as águas tratadas por FAD nas diferentes condições experimentais de coagulação/flocação (concentração de coagulante/pH) forneceram valores médios de recuperação acima de 60% (ou muito próximo a este valor). Estes valores são considerados estatisticamente iguais àquele valor de recuperação para o teste realizado com água nova (63,6%), exceto para o teste AT5 (59,5%), considerado os testes de hipóteses realizados com probabilidade máxima de erro do teste de 5%.
- Não houve diferença entre o tipo de água tratada utilizada para os valores de recuperação alcançados (exceto AT5). Ou seja, independentemente se houve uma melhor remoção de cálcio (AT1 – pH 6) ou de fosfato (P) (AT2 - pH 11), os valores de recuperação obtidos foram muito semelhantes. Inclusive no tratamento de água por FAD em 2 etapas, onde a remoção da carga iônica foi mais eficiente, não houve melhora substancial na recuperação (AT3, AT4, AT5) em relação aos outros tratamentos (AT1 e AT2). Portanto, o tratamento simples em única etapa foi suficiente para restabelecer a recuperação aos padrões de produção de apatita.
- Os valores obtidos para o teor de P₂O₅ para os experimentos de flotação utilizando o efluente tratado não se mostraram tão expressivos quanto aqueles obtidos para

recuperação, retornando valores abaixo de 33,6% obtido para a flotação com água nova. Isto pode estar relacionado à quantidade de coagulante usado na etapa de pré-tratamento, podendo o coagulante residual no efluente tratado afetar a etapa de condicionamento do processo, e consequentemente, a qualidade do concentrado apatítico.

- Os testes de flotação de apatita realizados com minério fino resultaram num valor médio de recuperação de 73,5% para água nova enquanto os testes realizados com a água da barragem B5 implicaram em valores de recuperação de 51,1%, resultando numa queda de aproximadamente 30%. Entretanto, a água tratada com sulfato de alumínio a um pH de 11 (AT2) apresentou uma significativa melhora no processo, alcançando 69,3% de recuperação de apatita, ou seja, um aumento de cerca de 35% na recuperação.
- A eficiência de remoção de turbidez da água tratada com FAD foi bastante satisfatória, alcançando índices que variaram de 70,9 a 99,3%. Os bons resultados obtidos para turbidez são importantes visto que nem toda usina de concentração sofre com o problema da interferência dos íons na flotação. Entretanto, apresentam problemas com o descarte de efluentes em corpos hídricos com elevada turbidez.

➤ 2º lote de água da barragem B5 (Água tratada previamente com ácido sufúrico):

- Os experimentos de FAD realizados com o 2º lote de água coletado conduziram, no geral, em boas eficiências de remoção da carga iônica com a nova metodologia adotada de reacerto do pH após a adição do coagulante. Com exceção do fluoreto, que só obteve boas remoções com PAC, bons resultados de remoção de cálcio, magnésio e fosfato (P) foram alcançados com sulfato de alumínio, cloreto férrico e PAC para um pH de 11.
- Foi possível obter 90,3% de remoção de cálcio e 95,4% de fosfato (P), além de 54,4% de remoção de magnésio e 15,6% de fluoreto com o uso de 50 mg/L de Al^{3+} de sulfato de alumínio a um pH de 11.
- Boas remoções da carga iônica também foram alcançadas com uma baixa concentração de cloreto férrico a um pH de 11 (5 mg/L de Fe^{3+}): 85,2% para o cálcio, 85,1% para o magnésio e 93,8% para o fosfato (P).

- Além disso, apenas o ajuste do pH em 12 (além da adição do floculante em 2 mg/L) foi possível obter remoções satisfatórias de cálcio (82,2%), magnésio (65,8%) e fosfato (69,4%). Isto pode estar associado ao fato dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} terem funcionado como pontes entre grupos aniónicos nos sítios negativos na superfície da poliacrilamida aniónica, formando fortes ligações iônicas.
- O teste com 50 mg/L de Al^{3+} de PAC a um pH de 12 apesar de não ter removido fluoreto conduziu a excelentes remoções de cálcio (91,6%) e magnésio (93,4%) além de 71,1% de remoção de fosfato (P).
- A não correção do pH (pH natural - 7,17) não favoreceu a remoção de cálcio (16,7%) e magnésio (3,2%) com o uso de 50 mg/L de Al^{3+} de PAC. Entretanto, foi alcançada uma excelente remoção de fosfato (P) (97,1%) e uma remoção satisfatória de fluoreto (64,9%).
- Ótimos índices de eficiência de remoção de turbidez foram obtidos variando de 79,1 a 95,6%, com o uso de coagulantes. Estes resultados reforçam a eficácia da técnica de FAD aliados a coagulação/flocação para atingir bons índices de turbidez.
- Os experimentos de flotação de apatita para o minério grosso e realizados com o 2º lote de água da barragem B5 resultaram em valores de recuperação de apatita de apenas 36,4%. Isto representa uma queda acentuada de 54% na produtividade do processo de concentração de fosfato e está fortemente relacionado à carga iônica presente na água da barragem (somatório dos íons: 171,6 mg/L).
- Já os testes de flotação de apatita realizados com as águas tratadas: AT1 (50 mg/L Al^{3+} de Sulfato de alumínio), AT2 (5 mg/L Fe^{3+} de cloreto férrico), AT4 (50 mg/L Al^{3+} de PAC) e AT5 (sem coagulante) produziram valores de recuperação de apatita que podem ser considerados estatisticamente iguais àquele realizado com água nova (79,1%).
- A baixa recuperação obtida para o experimento AT3 (50 mg/L Al^{3+} de PAC, pH natural) pode ser atribuída à baixa eficiência de remoção de cálcio e magnésio obtida nesta condição experimental, já citada anteriormente (16,7% e 3,2%, respectivamente).

- O teste AT4 (50 mg/L Al³⁺ de PAC, pH 12) apresentou os melhores resultados de recuperação de apatita e teor de P₂O₅. A propósito, o teor obtido neste experimento foi maior que o obtido para água nova.
- O teste AT5 (sem coagulante) merece atenção, pois somente apenas o ajuste do pH em 12 seguido da adição de 2 mg/L de floculante foram suficientes para garantir uma água tratada de melhor qualidade para o processo de flotação de apatita, garantindo uma recuperação em torno de 70,5%.
- Embora os resultados com a flotação de apatita dos finos gerados não tenha demonstrado uma influencia tão grande quanto a obtida com o 1º lote, se obteve um aumento de 9 a 15% na recuperação de apatita com as águas tratadas, comparada à recuperação obtida com a água não tratada da B5.
- O sistema de coagulação/flocação/FAD mostrou-se uma alternativa promissora para melhorar a qualidade da água, seja para descarte nos corpos hídricos ou para reaproveitamento na etapa de concentração do minério fosfático de Araxá (MG). Desta forma, os resultados apresentados realçam a importância de um tratamento adequado da água reciclada nas usinas de processamento mineral.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Como trabalhos futuros sugerem-se:

- Avaliar o potencial zeta nos processos de coagulação/flocação para melhor entendimento dos fenômenos e mecanismos de agregação;
- Realizar ensaios de FAD em escala piloto visando à obtenção de parâmetros para elaboração de projeto de um sistema de tratamento;
- Avaliar a viabilidade econômica da construção de um sistema de tratamento de efluente mineral para a água proveniente da barragem B5.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUZEID, A-Z. M. Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview, International Journal of Mineral Processing, v.85, p. 59-84, 2008.
- AQUINO, J. A., OLIVEIRA, M. L. M., FERNANDES, M. D. Flotação em coluna. In: LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., MONTE, M. B. de M., ALMEIDA, S. L. M. Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro, CETEM/MCT. 3 ed. 2002. p. 409-455.
- BALTAR, C.A.M. Processos de agregação. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. Tratamento de Minérios. 5 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2010, p. 559-594.
- BALTAR, C.A.M. Flotação de minérios oxidados de zinco: uma revisão da literatura. Série Tecnologia Mineral, 13, Seção Beneficiamento, 9, DNPM, 1980.
- BARROS, L. A. F. Concentração de minérios fosfáticos. In: CHAVES, A.P.(Organizador). Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. Flotação - O estado da arte no Brasil. São Paulo, Ed. Signus, 2006. v.4, p. 83-122.
- BAZIN, C; PROULX, P. Distribution of reagents down a flotation bank to improve recovery of coarse particles, International Journal of Mineral Processing, v.61, p.1-12, 2001.
- BERG, J.M.; CLAESSEN, P.M.; NEUMAN, R.D. Interactions between mica surface in sodium polyacrylate solutions containing calcium-ions, Journal of Colloid and Interface Science, v. 161 (1), p. 182-189, 1993.
- BIGGS, S.; HABGOOD, M.; JAMENSON, G.J.; YAN, Y.-de. Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism, Chemical Engineering Journal, v.80, p. 13-22, 2000.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment, Water Research, v. 41, p. 2301-2324, 2007.
- BRATBY, J.L. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. London, International Water Association (IWA), 2006. 450 p.
- BULATOVIC, S.M. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores. Elsevier Science, 2007. 458 p.
- CAPPONI, F. O estado da arte da flotação. Mini-curso apresentado no VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (VIII COBEQ-IC), Uberlândia, MG. 2009.
- CAPPONI, F. Avanços na recuperação de finos de minérios pelo processo de flotação “extensora”, o caso da mina de chiquicamata, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre (RS), UFRGS, 2005, 93 p.
- CARISSIMI, E. Desenvolvimento do reator gerador de flocos (RGF): Aspectos teóricos e aplicações no tratamento e reuso de águas e efluentes, Tese de Doutorado, Porto Alegre (RS), UFRGS, 2007, 159 p.

CARLOS, M.O.; GARCIA, J.R.; OLIVEIRA, I.R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V.C.
Heterocoagulação como técnica para obtenção de cerâmicas porosas, Cerâmica, v. 51, p. 78-84, 2005.

CHANDER, S.; FUERSTENAU, D.W. Interfacial properties and equilibria in the apatite-aqueous solution system, Journal of Colloid and Interface Science, v.70, nº 3, p.506-516, 1979.

CHAU, T.T; BRUCKARD, W.J.; KOH, P.T.L.; NGUYEN, A.V. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice, Advances in Colloid and Interfaces Science, v. 150, p. 106-115, 2009.

CHAVES, A.P.; LEAL FILHO, L.S. Flotação. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; MONTE, M.B.M.; ALMEIDA, S.L.M. Tratamento de Minérios. 3 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2002, p. 409-455.

CHING, H.-W.; TANAKA, T.S.; ELIMELECH, M. Dynamics of coagulation of kaolin particles with ferric chloride, Water research, v. 28, n. 33, p. 559-569, 1994.

CHUANG, T.C.; HUANG, C.J.; LIU, J.C. Treatment of semiconductor wastewater by dissolved air flotation, Journal of Environmental Engineering, v.128, p.974-980, 2002.

CHULA, A.M.D. Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina de Tapira-MG, Tese de Doutorado, Belo Horizonte, UFMG, 2004, 336p.

CONSTANTINO, A.F.; YAMAMURA, V.C. Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC. In: Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Maringá, 2009.

DAHI, E., MATSUI, Y., MKONGO, G. Credibility and limitations of fluoride analysis using the pack test® kit. In: 4th International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water, Sri Lanka, 2004, Proceedings, p. 47-59.

DEBOER, J.; LINSTEDT, K.D. Advances in water reuse applications, Water Research, v. 19, n. 11, p. 1455-1461, 1985.

DEZZOTTI, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Série: Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Ed. E-papers. 2008. 360 p.

DOBBY, G.S., FINCH, J.A. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental modelo f the capture process, International Journal of Mineral Processing, v. 21, p.241-260, 1987.

DUAN, J.; GREGORY, J. Influence of soluble silica on coagulation by aluminium sulphate, Colloids and Surfaces A, v. 107, p. 309-319, 1996.

ERIEZ, páginas eletrônicas, <http://en-ca.eriez.com/Products/Index/Cavitationtube>, acessadas em 06/2013.

- EDZWALD, J.K. Dissolved air flotation and me, Water Research, v. 44, p. 2077-2106, 2010.
- EDZWALD, J.K. Principles and applications of dissolved air flotation, Water Science and Technology, v. 31, n. 3-4, p. 1-23, 1995.
- ESPINOSA-GOMEZ, R.; FINCH, J.A; LAPLANTE, A.R. Effects of the type of water on the selective flotation of pyrochlore from niobec, Colloids Surfaces, v.26, p. 333-350, 1987.
- FÉRIS, L.A.; RUBIO, J. Dissolved air flotation (DAF) – Performance at low saturation pressures, Filtration and Separation, p. 61-65, 1999.
- FERREIRA, M.I.P; SILVA, J.A.F. da; PINHEIRO, M.R.C. Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego. Recusos hídricos: água no mundo, no Brasil e no Estado do Rio de Janeiro. 2008. v. 2, n. 2, p. 29-36.
- GEORGANTAS, D.A.; GRIGOROPOULOU, H.P. Orthophosphate and metaphosphate ion removal from aqueous solution using alum and aluminum hydroxide, Journal of Colloid and Interface Science, v. 315, p. 70-79, 2007.
- GLOVER, S.M.; YAN, Y.-de; JAMESON, G.J.; BIGGS, S. Bridging flocculation studied by light scattering and settling, Chemical Engineering Journal, v. 80, p. 3-12, 2000.
- GREGORY, J; BARANY, S. Adsorption and flocculation by polymers and polymers mixtures, Advances in Colloid and Interfaces Science, v. 169, p. 1-12, 2011.
- GRZMIL, B.; WRONKOWSKI, J. Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater, Desalination, v. 189, p. 261-268, 2006.
- GUIMARÃES, R.C. Aspectos Relevantes da Separação de Barita em Minérios Fosfáticos Através de Flotação, Tese de Doutorado, Belo Horizonte (MG), UFMG, 1997.
- GUIMARÃES, R. C.; PERES, A. E. C. Interfering Ions in the Flotation of a Phosphate Ore in a Batch Column, Minerals Engineering, v.12, nº 7, p. 757-768, 1999.
- HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of Salt-Type Minerals. In: FUERSTENAU, M.C. (Ed.). Flotation: Gaudin Memorial Volume. AIME, 1976. v.1. p. 197-272.
- HU, C.Y.; LO, S.L.; KUAN, W.H.; LEE, Y.D. Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation, Water Research, v. 39, p. 895-901, 2005.
- HUGHES, M.A. Coagulation and Flocculation – Part I. In: SVAROVSKY, L (Editor). Solid-Liquid Separation. Butterworth-Heinemann, New York, 2000. 4 ed. p. 104-129.
- LA MER, V.K. Coagulation Symposium introduction, Journal of Colloidal Science, v. 19, p. 291-293, 1964.
- LANGSCH, J.E.; PAIVA, P.R.P., MONTE, M.B.M.; GASPAR, J.C.; BARROS, L.A.F. Efeito do tempo de residência e do percentual de sólidos da polpa na dissolução de cálcio e magnésio presentes em minérios carbonatados. In: VII MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY e XXIII ENCONTRO

NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Ouro Preto, 2007, Anais... Ouro Preto, UFOP UFMG e CDTN, 2007, p.281-287.

LÁPIDO-LOUREIRO, F.E.V.; MONTE, M.B.M.; NASCIMENTO, M. Agrominerais - Fosfato. In: _____. Rochas e Minerais Industriais. 2 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2008, p. 141-180.

LETTERMAN, R.D.; AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C.R. Coagulation and Flocculation. In: LETTERMAN, R.D. (Editor) Water quality and treatment: A handbook of community: Water supplies. American Water Works Association. McGraw-Hill, 1999, 5 ed.

LETTERMAN, R.D; VANDERBROOK, S.G. Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al(III) – Significance of sulfate ions and pH, Water Research, v. 17, p. 195-204, 1983.

LIMA, E.R.A. Cálculo de propriedades físico-químicas de sistemas coloidais via equação de Poisson-Boltzmann, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro (RJ), UFRJ, 2008.

LIN, J.L.; CHIN, C.J.M; HUANG, C.; PAN, J.R., WANG, D. Coagulation Behavior of Al₁₃ aggregates, Water Researches, v. 42, p. 4281-4290, 2008.

LIN, J.; RAGHAVAN, S.; FUERSTENAU, D.W. The adsorption of fluoride ions by hydroxyapatite from aqueous solutions, Colloids and Surfaces, v. 3, p. 357-370, 1981.

LINS, F.F.; ADAMIAN, R. Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais. Série Tecnologia Mineral, v. 78. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000, 29 p.

LIU, Q.; ZHANG, Y. Effect of calcium ions and citric acid on the flotation separation of chalcopyrite from galena using dextrin, Minerals Engineering, v.13, nº 13, p. 1405-1416, 2000.

METCALF & EDDY. Wastewater Engineering: Treatment and reuse. Ed. McGraw Hill: New York, 2003. 4 ed. 1819 p.

MISHRA, S.K. The electrokinetics of apatite and calcite in inorganic electrolyte environment, International Journal of Mineral Processing, v.5, p. 69-83, 1978.

MMA, Ministério do Meio Ambiente, páginas eletrônicas, <http://www.mma.gov.br>, acessada em 09/2012.

MONTE, M.B.M.; PERES, A.E.C. Química de Superfície na Flotação. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; MONTE, M.B.M.; ALMEIDA, S.L.M. Tratamento de Minérios. 3 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2002, p. 339-407.

NGUYEN, A. V., SCHULZE, H. J. Colloidal Science of Flotation. Série: Surfactant Science. New York, Ed. Marcel Dekker. 2004. 840 p.

NUNES, D.G.; FRANÇA, S.C.A.; COUTO, H.J.B. Estudo da distribuição de tamanho de bolhas do processo de flotação por ar dissolvido visando à recuperação de finos da

indústria mineral. In: Anais da XV Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2007.

NUNES, D.G.; COUTO, H.J.B; FRANÇA, S.C.A. Aplicação do processo de flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes e na recuperação de finos da indústria mineral. In: Anais da XVI Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2008.

NUNES, D.G.; FRANÇA, S.C.A.; COUTO, H.J.B. Tratamento de efluente da indústria mineral utilizando uma unidade piloto de flotação por ar dissolvido. In: Anais da XV Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2009.

OFORI AMANKONAH, J; SOMASUNDARAM, P. Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite, Colloids and Surface, v.15, p. 335-353, 1985.

OFORI AMANKONAH, J.; SOMASUNDARAM, P.; ANANTHAPADMABHAN, K.P. Effects of dissolved mineral species on the dissolution/precipitation characteristics of calcite and apatite, Colloids and Surface, v.15, p. 295-307, 1985.

OLIVEIRA, M.S. Flotação em coluna do rejeito remoído do processo de concentração da apatita, Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), PPGEQ-UFU, 2004.

OLIVEIRA, M.S. Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental, Tese de Doutorado, Belo Horizonte (MG), UFMG, 2007.

OLIVEIRA, M.L.M., AQUINO, J.A. Aspectos relevantes das colunas de flotação. In: XXI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Natal, 2005, Anais... Natal, 2006, p.44-52.

OLIVEIRA, A.P.A; LUZ, A.B. da. Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração, Série Tecnologia Ambiental, 24, CETEM/MCT, 2001.

OLIVEIRA, C. Mecanismos de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas floculantes e aplicações na separação de partículas modelos por flotação, Tese de Doutorado, Porto Alegre (RS), UFRGS, 2010.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental. Série Tecnologia Ambiental, v. 60. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011, 69 p.

OLIVEIRA, C.; RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J. A new technique for characterizing aerated flocs in a flocculation-microbubble flotation system, International Journal of Mineral Processing, v. 96, p. 36-44, 2010.

OZKAN, S.G.; ACAR, A. Investigation of impact of water type on borate ore flotation, Water Research, v. 38, p.1773-1778, 2004.

PAIVA, P.R.P., GASPAR, J.C.; UGARTE, J.F.O.; MONTE, M.B.M.; LANGSCH, J.E.; BARROS, L.A.F. Efeito deletério dos íons cálcio e magnésio sobre a flotabilidade de minerais semi-solúveis. In: VII MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON

MINERAL TECHNOLOGY e XXIII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Ouro Preto, 2007, Anais... Ouro Preto, UFOP UFMG e CDTN, 2007, p.273-279.

PEASE, J.D.; CURRY, D.C.; YOUNG, M.F. Designing flotation circuits for high fines recovery, Minerals Engineering, v. 19, p. 831-840, 2006.

PENG, F.F.; GU, Z. Processing Florida dolomitic phosphate pebble in a double reverse fine flotation process, Minerals & Metallurgical Processing, v. 22, nº 1, p. 23-30, 2005.

PERES, A.E.C.; ARAUJO, A.C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A.P. (Organizador). Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. Flotação - O estado da arte no Brasil. São Paulo, Ed. Signus, 2006. v.4, p. 1-29.

QUEIROZ, G.M. Estudo da Cinética de Flotação da Apatita em Coluna, Dissertação de Mestrado, Uberlândia MG, UFU, 2003.

RAO, S.R.; FINCH, J.A. A Review of Water reuse in flotation, Minerals Engineering, v.2, n. 1, p. 65-85, 1989.

RODRIGUES, R.M. Caracterização química e quantificação dos efluentes das plantas de fertilizantes e de ácido sulfúrico para tratamento de águas de barragem para a flotação de apatita. Dissertação de Mestrado. Uberlândia (MG), PPGEQ-UFG, 2013, 101p.

RODRIGUES, R.T. Desenvolvimento da técnica LTM-Bsizer para a caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação. Tese de Doutorado. PPGEM/Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre, 114 p., 2004.

RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J. DAF-Dissolved air flotation: potential applications in the mining and mineral processing industry, International Journal of Mineral Processing, v. 82, p. 1-13, 2007.

RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J. New basis for measuring the size distribution of bubbles, Minerals Engineering, v. 16, p. 757-765, 2003.

ROSA, J.J. da. Informação pessoal, em 29/04/2013.

ROSA, J.J.; RUBIO, J. The FF (flocculation-flotation) process, Minerals Engineering, v.18, p. 701-707, 2005.

ROSA, J.J. Tratamento de efluentes oleosos por flocação pneumática em linha e separação por flotação – processo FF. Tese de Doutorado. PPGEM/Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre, 127 p., 2002.

RUBINSTEIN, J.B. Column Flotation: processes, designs and practices. Suíça, Ed. Gordon and Breach Science Publishers S.A., 1995. 296p.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W.; Overview of flotation as a wastewater treatment technique, Minerals Engineering, v. 15, p. 139-155, 2002.

- RUBIO, J; KITCHENER, J.A. The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 57, p. 132-142, 1976.
- SANTANA, R.C. Efeito da altura da coluna na flotação de minério fosfático em diferentes granulometrias, Tese de Doutorado, Uberlândia (MG), PPGEQ-UFU, 2011, 169p.
- SANTANA, R.C. Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna, Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), PPGEQ-UFU, 2007, 166p.
- SANTANA, R.C. FARNESE, A.A.C.; FORTES, M.C.B; ATAÍDE, C.H.; BARROZO; M.A.S. Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation, *Separation and Purification Technology*, v.64, p.8-15, 2008.
- SANTOS, M.A. Estudo da influência de íons contaminantes na flotação de apatita em coluna, Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), UFU, 2010, 149 p.
- SANTOS, M.A.; SANTANA, R.C.; CAPPONI, F.; ATAIDE, C.H.; BARROZO, M.A.S. Influence of the water composition on the selectivity of apatite flotation, *Separation Science and Technology*, v.47, p. 606-612, 2012.
- SANTOS, M.A.; SANTANA, R.C.; CAPPONI, F.; ATAIDE, C.H.; BARROZO, M.A.S. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation, *Separation and Purification Technology*, v.76, p. 15-20, 2010.
- SOUSA, J.C.L.; REIS, C.; REIS, E.L.; SILVA, C.M.; ALMEIDA, A.; MOREIRA, G.C.; NATALINO, R. Remoção de cálcio de efluente de máquina de papel por precipitação/coprecipitação, *Tecno-Lógica*, Santa Cruz do Sul, v. 15, n.2, p. 62-66, 2011.
- SETTI, A.A; LIMA, J.E.F.W; CHAVES, A.G.M.; PEREIRA, I.C. Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, 2001. 2 ed. 225 p.
- SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P.; CHEN, G. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 987-993, 2003.
- SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review, *Minerals Engineering*, v.16, p. 577-585, 2003 a.
- SIS, H.; CHANDER, S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants, *Minerals Engineering*, v.16, p. 587-595, 2003 b.
- SOMASUNDARAN, P. Zeta potentials of apatite in aqueous solutions and its change during equilibration, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.27, nº 4, p. 659-666, 1968.
- SOMASUNDARAN, P.; OFORI AMANKONAH, J.; ANANTHAPADMABHAN K.P. Mineral-solution equilibria in sparingly soluble mineral systems, *Colloids and Surfaces*, v. 15, p. 309-333, 1985.

- STECHEMESER, H.; NGUYEN, A.V. Time of gas-solid-liquid three-phase contact expansion in flotation, International Journal of Mineral Processing, v. 56, p. 117-132, 1999.
- SUTULOV, A. Flotation de Minerales. Concepción, Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Universidad de Concepción, 1963, p. 62-66.
- TABOSA, E.O. Flotação com reciclo de concentrados (FRC) para recuperação de finos de minérios: fundamentos e aplicações, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre (RS), UFRGS, 2007, 102p.
- TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation, International Journal of Mineral Processing, v. 2, n. 8, p. 289-327, 1981.
- UÇURUM, M., BAYAT, O. Effects of operating variables on modified flotation parameters in the mineral separation, Separation and Purification Technology, v.55, p.173-181, 2007.
- VAN BEN SCHOTEN, J.E.; EDZWALD, J.K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts – I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride, Water Research, v. 24, n. 12, p. 1519-1526, 1990.
- VIEIRA, R.B. Estudo da coagulação de cultura mista utilizada na biodegradação de efluente de terminais de combustíveis, Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), PPGEQ-UFG, 2009, 91p.
- WANG, Y; YU, F. Effects of metallic ions on the flotation of spodumene and beryl, Journal of China University of Mining & Technology, v. 17, nº 1, p. 35-39, 2007.
- WIN, Water In Mining 2014 – 4th International Congress on Water Management in Mining, páginas eletrônicas, <http://gecamin.com/waterinmining/english/>, acessada em 11/2013.
- WEEDON, D.; GRANO, S.; AKROYD, T.; GONÇALVES, K.; MOURA, R. Effects of high magnesium ion concentration on KCl flotation: Part II - Plant Research, Minerals Engineering, v. 20, p. 716-721, 2007.
- WHEELER, D.A. Historical View of Column Flotation Development. In: Column flotation 88 - International symposium on column flotation, 1988, Phoenix, EUA. Proceedings... Phoenix, EUA: K.V.S. Sastry, 1988, p. 3-4.
- WU, X.; GE, X.; WANG, D.; TANG, H. Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al₁₃-PAC, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, v. 305, p. 89-96, 2007.
- WILLS, B.A.; NAPIER-MUNN, T.J. Wills' Mineral Processing Technology. An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Ed. Butterworth-Heinemann, 2006. 7 ed. 444 p.

YOON, R.-H.; MAO, L. Application of Extended DLVO Theory: IV. Derivation of flotation rate equation from first principles, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 181, p. 613-626, 1996.

YOON, R.-H.; RAVISHANKAR, S.A. Application of Extended DLVO Theory: III. Effect of octanol on the long-range hydrophobic forces between dodecylamine-coated mica surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 166, p. 215-224, 1994.

YOTSUMOTO, H.; YOON, R.-H. Application of Extended DLVO Theory: I. Stability of rutile suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 157, p. 426-433, 1993a.

YOTSUMOTO, H.; YOON, R.-H. Application of Extended DLVO Theory: II. Stability of silica suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 157, p. 434-441, 1993b.

ZOUBOULIS, A.I; AVRANAS, A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved air flotation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.172, p. 153-161, 2000.

APÊNDICE I

PROCEDIMENTOS PARA A PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

AP1.1 – Procedimento de Saponificação do Óleo de Soja

A reação de saponificação do óleo de soja era realizada seguindo os procedimentos descritos a seguir.

Primeiramente, pesava-se 5 g de óleo de soja em um bêquer de vidro de 250 mL e verificava a presença de sedimentos. Em caso positivo, o óleo era aquecido até a temperatura de 60 °C. Então, pesava-se 7,85 g de água de processo em um bêquer de plástico de 100 mL e em outro bêquer de plástico de 150 mL pesava-se a quantidade 180 g de água de processo. Em seguida, eram pesados 7,15 g de solução de NaOH a 10 % em um bêquer de vidro de 100 mL. Depois os 7,85 g de água de processo eram acrescentados a solução de NaOH e o bêquer era tampado com um vidro relógio.

Na seqüência, o bêquer de vidro (250 mL) contendo o óleo de soja e o bêquer de vidro (100 mL) contendo a água e a solução de NaOH eram colocados sobre um tripé com uma manta de amianto para posterior aquecimento com a chama de Bunsen. Então, ajustava-se a hélice do agitador mecânico dentro do bêquer contendo o óleo e verificava-se o livre funcionamento da hélice. Introduzia-se um termômetro dentro dos dois bêqueres e ligava-se a chama, aquecendo, cautelosamente, até a temperatura de 65 °C. Atingindo esta temperatura a solução de NaOH era adicionada ao bêquer contendo o óleo de soja e o líquido era aquecido rapidamente a temperatura de 70 °C com a chama de Bunsen, mantendo a solução nesta temperatura por 15 minutos sob agitação constante (1460 rpm).

Decorrido este tempo, a chama de Bunsen era desligada e a água de diluição (180 g) adicionada ao produto da reação. Enfim, a solução do coletor era misturada com o agitador mecânico durante 10 minutos de forma constante (1730 rpm). A concentração da solução de sabão de óleo de soja era de 2,5%.

AP1.2 – Procedimento de Gelatinização do Fubá de Milho

O fubá de milho era gelatinizado através da adição de soda cáustica sob agitação. O procedimento utilizado nesta reação de gelatinização é mostrado a seguir.

Primeiramente, eram pesados 5 g de fubá de milho em um bêquer de plástico de 250 mL, 45,0 g de água de processo em outro bêquer de plástico de 100 mL e uma quantidade de 104,16 g de água de processo em um bêquer de plástico de 150 mL. Depois, eram pesados 12,5 g de solução NaOH a 10% em um bêquer de vidro de 100 mL.

Na seqüência, misturava-se a quantidade de 45 g de água de processo ao fubá de milho, promovendo a dissolução do milho na água utilizando o agitador mecânico em uma rotação mínima durante 3 minutos. Em seguida, era adicionada a quantidade de 12,5 g da solução de NaOH a 10% e a suspensão era agitada durante um tempo de 10 minutos, com agitador mecânico. Por fim, a quantidade de 104,16 g de água contida no bêquer de plástico (150 mL) era adicionada à solução, mantendo a agitação durante mais 10 minutos. A concentração da suspensão do depressor era de 3%.