



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
UNIDADE ARAXÁ
ENGENHARIA DE MINAS**

GUILHERME HENRIQUE FERREIRA SILVA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA FLOTAÇÃO DE APATITA,
ANTES E APÓS O TRATAMENTO DA ÁGUA UTILIZANDO
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

ARAXÁ-MG

2022

GUILHERME HENRIQUE FERREIRA SILVA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA FLOTAÇÃO DE APATITA,
ANTES E APÓS O TRATAMENTO DA ÁGUA UTILIZANDO
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - Unidade Araxá, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador(a): Prof^a. Dr.(a) Michelly dos Santos Oliveira.

Coorientador(a): Me. João Victor Silva Alves.

ARAXÁ-MG

2022

DEDICATÓRIA

DEDICO ESTE TRABALHO

*Aos meus pais, Adair e Sueli, minhas avós, Dona Lia e Vó Cida,
E a todos os meus familiares, amigos e professores,
que sempre me fizeram acreditar na realização dos meus sonhos e
trabalharam muito para que eu pudesse realizá-los.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, que sempre se fez presente em minha vida e me permite acreditar que os sonhos são possíveis.

Aos meus familiares que me apoiam e sempre acreditam em mim. Chegar até aqui não seria possível sem o apoio da minha mãe, Sueli Marta e do meu pai, Adair César, e das minhas avós Maria Teresa e Aparecida Juvêncio.

À minha irmã, Stefânia Ferreira Silva, minha sobrinha Luísa Fernanda e meu cunhado, Paulo Henrique, pela amizade e incentivo diário, que com toda certeza me inspira e me ajuda a ir além.

À minha orientadora, Prof^a. Dra. Michelly do Santos Oliveira, a qual tenho imensa admiração a sua jornada profissional, por ter me acompanhado e apoiado durante todas as etapas do TCC e do curso, dando todo suporte necessário, além de ter se tornado uma referência para mim no tratamento de minérios e área acadêmica.

Ao meu coorientador, Me. João Victor da Silva Alves, que me acompanhou e orientou durante a realização dos testes. Por toda amizade e companheirismo desenvolvido.

Aos professores do curso de Engenharia de Minas e aos funcionários do CEFET Araxá, que estiveram presentes nesses 5 anos de graduação e transmitiram com excelência seus conhecimentos e companheirismo, contribuindo para minha formação acadêmica.

Meus agradecimentos aos companheiros de CEFET que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida, em especial Amanda Luzia, Artur Emílio, Bárbara Alvarenga, Daiane Campos, Danilo Miranda, Gustavo Tramontin, Hênila Tuane, Larissa Caroline, Milena Teixeira, Naim Ayache e Victor Salgado.

E aos meus amigos Débora Duarte, Dener Duarte, Deise Duarte, Breno Faria e Paulo Faria que sempre me apoiaram e torceram por mim.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte de minha formação, o meu muito obrigado!

“Porque o Senhor é o que dá a sabedoria; da sua boca é que sai o conhecimento e o entendimento.”

PROVÉRBIOS 2.6

RESUMO

A flotação por ar dissolvido (FAD) é reconhecida por ser um dos mais econômicos e efetivos métodos de recuperação e remoção de sólidos, íons, microrganismo e lodo no tratamento de efluentes domésticos e urbanos. O processo é realizado a partir da geração e introdução de bolhas no líquido por redução brusca de pressão. Devido à grande escassez e contaminação de água no mundo, intensificado pelo enorme crescimento da população humana e de todo o desenvolvimento tecnológico alcançado no último século, é importante desenvolver medidas para se ter o controle e o uso sustentável desse recurso mineral. Consciente das adequações necessárias aos padrões de sustentabilidade atuais e procurando até mesmo alcançar uma imagem ambientalmente positiva, a indústria de bens minerais brasileira tornou-se dependente de uma posição eficiente em relação ao uso adequado deste recurso. Diante da situação apresentada, a reutilização da água no tratamento mineral pode afetar o processo, principalmente a flotação. Espécies iônicas, compostos inorgânicos e orgânicos dissolvidos no sistema podem competir com o coletor por sítios disponíveis na superfície mineral. Além disso, podem promover a ativação indesejada de minerais de ganga. Neste trabalho, foram realizados ensaios de FAD com o objetivo de melhorar a qualidade da água utilizada no processamento mineral. Porém, antes de usar a FAD, realizou-se testes de flotação no intuito de comparar os valores de recuperação de apatita antes e após o tratamento da água com a FAD. O tratamento da água de reuso foi feito utilizando os reagentes Magnafloc e Alginato de sódio, obtendo resultados de remoção de 66 e 91% dos íons cálcio e magnésio, respectivamente. Através deste trabalho, foi possível concluir que o tratamento de água de reuso via coagulação, floculação e FAD é uma solução técnica para o tratamento de efluentes, tanto para o reuso na flotação de apatita quanto para a devolução aos mananciais.

Palavras-chave: Flotação por ar dissolvido. Íons. Reutilização da água.

ABSTRACT

Dissolved air flotation (FAD) is recognized for being one of the most economical and effective methods of recovery and removal of solids, ions, microorganisms and sludge in the treatment of domestic and urban effluents. The process is carried out from the generation and introduction of bubbles in the liquid by sudden pressure reduction. Due to the great scarcity and contamination of water in the world, intensified by the enormous growth of the human population and all the technological development achieved in the last century, it is important to develop measures to have the control and sustainable use of this mineral resource. Aware of the necessary adjustments to current sustainability standards and even seeking to achieve an environmentally positive image, the Brazilian mineral goods industry has become dependent on an efficient position in relation to the proper use of this resource. Given the situation presented, the reuse of water in mineral treatment can affect the process, especially flotation. Ionic species, inorganic and organic compounds dissolved in the system can compete with the collector for available sites on the mineral surface. In addition, they can promote unwanted activation of gangue minerals. In this work, FAD tests were carried out in order to improve the quality of water used in mineral processing. However, before using FAD, flotation tests were performed in order to compare the recovery values before and after water treatment with FAD. Reuse water treatment was performed using Magnafloc and Sodium Alginate reagents, obtaining results of removal of 66 and 91% of calcium and magnesium ions, respectively. Through this work, it was possible that the treatment of reuse water via coagulation, flocculation and FAD is a technical solution for the treatment of effluents, both for reuse in apatite flotation and for return to water sources.

Keywords: Dissolved air flotation. Ions. Water reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípios da flotação.....	14
Figura 2 - Mecanismos de recuperação.....	16
Figura 3 - Fenômeno de captura de uma partícula dentro de um raio crítico R_c e trajetórias de partículas de vários tamanhos e densidades, (1) não inercial, (2) Browniana, (3) fracamente inercial, (4) fortemente inercial e (5) linha de fluxo.	18
Figura 4 - Fenômeno de captura bolha-partícula: (a) aproximação bolha-partícula; (b) colisão bolha-partícula; (c) indução — tempo de afinamento do filme líquido; (d) ruptura do filme líquido e formação do ângulo de contato.....	19
Figura 5 - Adsorção do coletor na superfície mineral.....	21
Figura 6 - Ação do espumante na interface gás-líquido.....	22
Figura 7 - Dupla camada elétrica.....	25
Figura 8 - Relação entre o potencial zeta e o pH.....	27
Figura 9 - Partículas com excesso de carga elétrica negativa na superfície e contra-íons atraídos para a proximidade.....	28
Figura 10 - Processos simultâneos na adição do flocculante: a) adição do reagente; b) homogeneização do polímero na suspensão; c) adsorção na superfície do sólido; d) floculação (acomodação das moléculas); e) quebra dos flocos.....	30
Figura 11 - Adsorção de um polímero catiônico em uma superfície com excesso de carga negativa.....	31
Figura 12 - Distribuição de água no mundo e seu principal uso.....	32
Figura 13 - Injeção de microbolhas em meio aquoso e imagem digital destas microbolhas.....	36
Figura 14 - Nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo hidrofobizada.....	37
Figura 15 - Bolhas aprisionadas dentro de um floco de hidróxido de ferro.....	37
Figura 16 - Sistema de flotação por ar dissolvido.....	39
Figura 17- Fluxograma de preparação da amostra e ensaios de flotação.....	43
Figura 18 - Pilha de homogeneização.....	44
Figura 19 - Unidade experimental de FAD (escala de bancada).....	48
Figura 20 - Solução de coletor em processo de saponificação.....	52
Figura 21 - Solução de depressor em processo de gelatinização.....	53

Figura 22 - Célula mecânica CDC.....	54
Figura 23 - Coleta do concentrado na flotação de bancada.....	54
Figura 25 - Comparação entre as recuperações com os diferentes tipos de água.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cálculo dos reagentes para flotação.....	51
Tabela 2 - Resultados das análises de picnometria.....	56
Tabela 3 – Principais composições químicas da amostra de alimentação dos testes de flotação por ar disperso.	56
Tabela 4 - Turbidez dos efluentes.....	57
Tabela 5 - pH dos efluentes.	57
Tabela 6 - Concentração dos íons cálcio e magnésio nos efluentes.....	58
Tabela 7 - Porcentagem de remoção dos íons.....	58
Tabela 8 - Ensaio realizado de flotação por ar disperso com o efluente da barragem e da água nova com suas respectivas duplicatas.....	59
Tabela 9 - Ensaio realizado de flotação por ar dispersos com a água simulada e tratada pela FAD.	60
Tabela 10 - Teores dos elementos no concentrado do teste 1 com água nova.	70
Tabela 11 - Teores dos elementos no concentrado do teste 2 com água nova.	70
Tabela 12 - Teores dos elementos no concentrado do teste 3 com água da barragem.....	70
Tabela 13 - Teores dos elementos no concentrado do teste 4 com água da barragem.....	70
Tabela 14 - Teores dos elementos no concentrado do teste 5 com água simulada (100 mg/L).....	70
Tabela 15 - Teores dos elementos no concentrado do teste 6 com água simulada (100 mg/L).....	70
Tabela 16 - Teores dos elementos no concentrado do teste 7 com água tratada pela FAD.	71
Tabela 17 - Teores dos elementos no concentrado do teste 8 com água tratada pela FAD.	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEFET-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
DCE	Dupla Camada Elétrica
DAF	Dissolved Air Flotation
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
IDP	Íons Determinante de Potencial
PCZ	Ponto de Carga Zero
PIE	Ponto Isoelétrico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 FLOTAÇÃO	14
2.1.1 COLISÃO.....	16
2.1.2 ADESÃO.....	18
2.1.3 REAGENTE DE FLOTAÇÃO.....	19
2.1.3.1 COLETORES	20
2.1.3.2 ESPUMANTES.....	22
2.1.3.3 MODIFICADORES OU REGULADORES	23
2.1.4 QUÍMICA DE SUPERFÍCIE	24
2.1.4.1 DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	24
2.1.4.2 COAGULAÇÃO	27
2.1.4.3 FLOCULAÇÃO	29
2.2 RECIRCULAÇÃO DA ÁGUA.....	31
2.2.1 INFLUÊNCIA DE ÍONS CONTAMINANTES NA FLOTAÇÃO	33
2.3 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	35
2.3.1 TRABALHOS PUBLICADOS SOBRE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)	39
3. METODOLOGIA.....	43
3.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA MINÉRIO FOSFÁTICO.....	43
3.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	45
3.2 ORIGEM E TRATAMENTO DO EFLUENTE MINERAL.....	46
3.3 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	47
3.3.1 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA FAD	49
3.4 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO DE APATITA	50
3.4.1 PREPARAÇÃO DE REAGENTES.....	50
3.4.2 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	56
4.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE MINERAL	57
4.3 TRATAMENTO DA ÁGUA SIMULADA POR FAD	58
4.4 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA FLOTAÇÃO DE APATITA	59
5. CONCLUSÃO.....	63

1. INTRODUÇÃO

O enorme crescimento da população mundial acrescido a todos os desenvolvimentos tecnológicos alcançados no último século exacerbaram a enorme escassez e poluição da água no mundo. Diante disso, geraram restrições cada vez mais rigorosas na área ambiental, sendo importante desenvolver medidas para ter o controle quantitativo e sustentável deste recurso mineral.

Na indústria, a reutilização da água é fundamental, sendo reconhecida como um recurso estratégico, porém, faltam estudos e investimentos para viabilizar o seu reuso (SANTOS, 2014).

A reutilização da água no beneficiamento mineral pode afetar o processo, principalmente na flotação, devido à presença de espécies iônicas, compostos inorgânicos e orgânicos dissolvidos no sistema (RAO e FINCH,1989). Estes contaminantes competem com o coletor por sítios disponíveis na superfície mineral, formam precipitados com o coletor, promovem a agregação de partículas finas ou ainda, a ativação indesejada de minerais de ganga.

Diante deste cenário, o trabalho aborda a reutilização da água no processo mineral durante a flotação. O objetivo geral da pesquisa consiste em avaliar o desempenho da flotação de apatita, antes e após a melhora da qualidade da água de efluente mineral através da flotação por ar dissolvido (FAD).

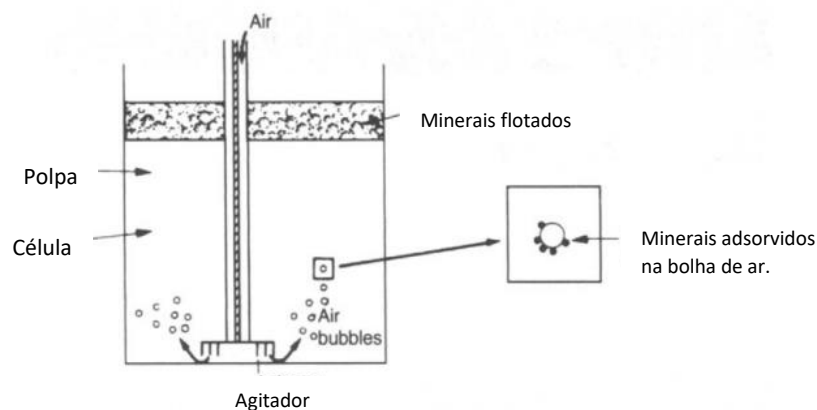
Este trabalho foi realizado de forma ordenada. Inicialmente, no segundo capítulo, foi feita uma revisão da literatura sobre flotação, recirculação da água e FAD; o terceiro capítulo introduziu os métodos de ensaio em escala de laboratório, as características das amostras e dos tipos de água. No capítulo 4, são descritos os resultados obtidos em testes de laboratório e sua comparação com a literatura. Por fim, o capítulo final considera os objetivos propostos e mostra a conclusão do trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FLOTAÇÃO

A flotação é a principal operação unitária utilizada para separação seletiva de minerais. Ela possui uma variabilidade grande de aplicações e pode ser usada para maioria dos minérios. Pela sua versatilidade, a técnica de flotação pode ser usada para tratar e separar minérios complexos com baixíssimos teores, visto que com as novas tecnologias e uma economia cada vez mais ambiciosa, depósitos com baixos teores passaram a ser lavrados (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006). A Figura 1 representa a realização do processo de flotação.

Figura 1 - Princípios da flotação.



Fonte: WILLS e NAPIER-MUNN, 2006, p. 268.

Na história, os primeiros passos para a construção sobre a flotação foram feitos por Haynes que observou as diferenças da molhabilidade dos minerais em 1860, sendo o precursor da flotação em óleo. Porém, em 1865, Everson propôs que o método de Haynes poderia ser melhorado a partir da adição de sais neutros e de substâncias ácidas na célula de flotação. Entre os anos de 1901 até 1903, o procedimento de Everson foi aperfeiçoado por Froment, Delpratt e Potter onde introduziram bolhas de gás à polpa, iniciando assim, a flotação por espuma. Mas foi apenas em 1906 que Sulman, Ballot e Picard introduziram intensa agitação no processo de flotação, para succionar e dispersar o ar

adicionando uma quantidade de óleo, e assim, formar a espuma e realizar a coleta (WITT, 1940).

Somente em 1912 que através do uso de dicromatos como depressores de ganga, a flotação seletiva e diferenciadora foi proposta por Lowry e Greenway, usando somente coletores a base de óleo. Porém, apenas em 1924, Keller usou menos de 1% de compostos orgânicos solúveis como reagentes para flotação mineral. Após, surgiram então, os xantatos, muito utilizados na flotação de sulfetos. As primeiras aplicações de surfatantes como reagentes na flotação de minerais não-sulfetados, foram em 1925 (WITT; 1940).

O método de flotação consiste em uma separação feita em uma suspensão de água, onde as partículas percorrem um trajeto. As hidrofóbicas se prendem a bolhas de gás, assim, a densidade do conjunto partícula-bolha se torna menor que a do fluido e o conjunto se desloca verticalmente a superfície. A espuma formada é coletada, enquanto que as partículas não flotadas, hidrofílicas, mantêm sua rota inalterada (CHAVES, FILHO e BRAGA; 2018).

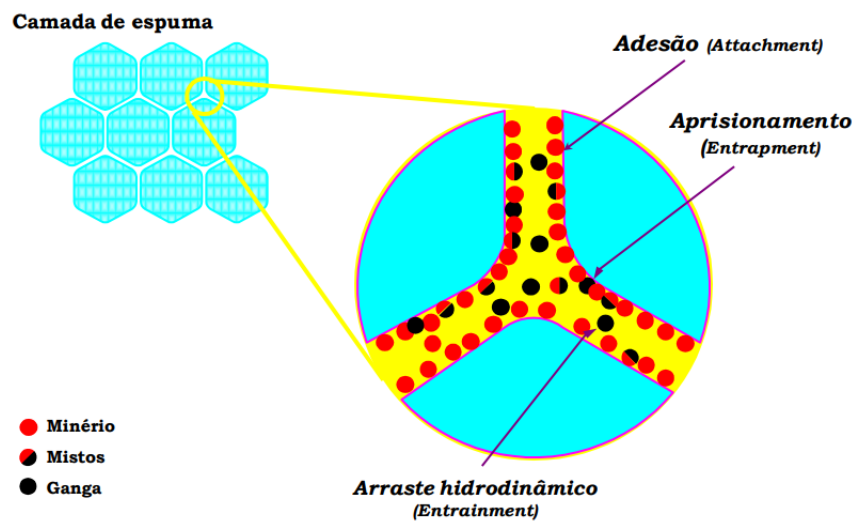
Oliveira (2004) ressalta que a hidrofobicidade e a hidroflicidade, estão relacionada a polaridade das partículas. Minerais com a superfície essencialmente não-polar são hidrofóbicos, apresentando grande afinidade pelo ar, pois não interagem com os dipolos da água. Enquanto que os minerais hidrofílicos, são espécies essencialmente polares ou iônicos e se hidratam rapidamente quando na presença de água.

A teoria da flotação envolve três fases, com muitas interações e subprocessos. As fases envolvidas são sólida, líquida e gasosa, essa interação de mecanismos de transporte de massa, seja seletivo ou não, interfere diretamente no teor do concentrado e na recuperação (WILL e NAPIER-MUNN 2006). O autor também afirma que o processo de recuperação de partículas através da flotação, se divide em três mecanismos básicos para ocorrer:

- Colisão e adesão seletiva das partículas na bolha de ar, conhecido como *true flotation* (flotação verdadeira);
- Arraste hidrodinâmico da partícula para a zona de espuma;
- Aprisionamento físico de partículas entre os agregados bolha-partícula.

Dos mecanismos citados, o mais importante para a flotação é a adesão das partículas de minerais às bolhas de ar, pois é responsável pela maior quantidade de partículas recuperadas no concentrado. Estes minerais ainda podem ser recuperados através de oclusões em agregados ou recobrimento por ultrafinos e lamas, fenômeno de arraste conhecido por *slime coating* (REIS; 2015). A Figura 2 ilustra os mecanismos envolvidos na recuperação de partículas.

Figura 2 - Mecanismos de recuperação.



Fonte: CAPPONI, 2009.

2.1.1 COLISÃO

A colisão é um subprocesso não seletivo da flotação, em que tanto partículas hidrofóbicas quanto hidrofílicas possuem a mesma probabilidade de se colidirem com as bolhas de ar. Santana(2007) e Capponi (2005) afirmam que a colisão entre a bolha e uma partícula é influenciada pelos seguintes fatores físicos e hidrodinâmicos; o tamanho da partícula e da bolha, a densidade da partícula e do líquido, a viscosidade do líquido, a força de cisalhamento (líquido/partícula) e de atração gravitacional, a inércia (quantidade de movimento das partículas grossas), a difusão ou movimento browniano (partículas finas e ultrafinas) e a turbulência.

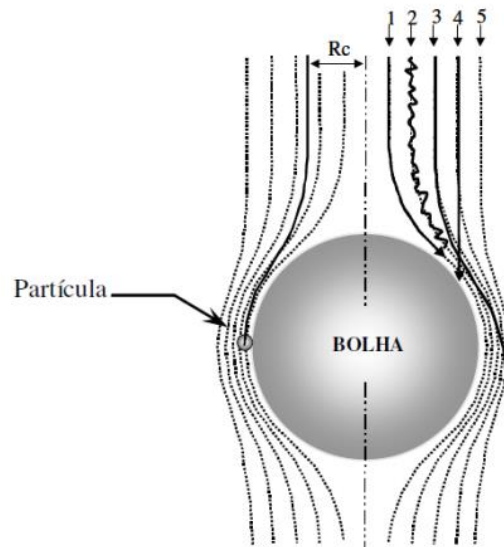
Sendo um resultado de uma função do movimento relativo de bolhas e partículas, a colisão é totalmente independente da hidrofobicidade da partícula. Dessa forma, ela é descrita como a atividade de aproximação de uma partícula à superfície de uma bolha, de forma que as forças superficiais sejam capazes de atuar. Mesmo que não exista uma teoria quantitativa que inclua ao mesmo tempo a influência da concentração de sólidos, distribuição de tamanho de bolhas e partículas, sob condições de regime específicas, essa probabilidade de colisão tem sido medida experimentalmente através da eficiência de colisão (CAPPONI, 2005).

A sua eficiência de captura de partículas sólidas e/ou líquidas pelas bolhas de ar (E_c), pode ser definida pela razão entre o número de partículas capturadas por uma bolha (N_c) e o número total de partículas existente no volume deslocado pelo movimento ascendente da bolha (N_o). A eficiência é definida pela Equação 1 (SARROT *et al.*, 2005 *apud* ENGLERT, 2008).

$$E_c = \frac{N_c}{N_o} \quad \text{Eq. (1)}$$

As linhas de fluxo formadas em torno de uma bolha durante a colisão e a trajetória de partículas próximas a mesma em ascensão, são mostradas na Figura 3. A trajetória 1 representa as linhas de fluxos em que as partículas pequenas e/ou com densidade próximas da densidade do líquido farão. Assim, a colisão ocorrerá via mecanismos de interceptação somente quando as partículas seguirem as linhas de fluxo que levam ao contato com a bolha. Se as partículas forem coloidais, as mesmas irão seguir a trajetória de número 2, que mostra a sobreposição do movimento Browniano sob a trajetória. Devido à atuação inicial dos efeitos inerciais, as partículas desviam suavemente, como mostrado na trajetória 3. Por último, a trajetória 4 reflete a movimentação das grandes partículas e/ou mais densas as quais possuem velocidade suficiente para romper as linhas de fluxo e colidir com a bolha de ar pelo impacto direto (CAPPONI, 2005).

Figura 3 - Fenômeno de captura de uma partícula dentro de um raio crítico R_c e trajetórias de partículas de vários tamanhos e densidades, (1) não inercial, (2) Browniana, (3) fracamente inercial, (4) fortemente inercial e (5) linha de fluxo.



Fonte: CAPPONI, 2005.

2.1.2 ADESÃO

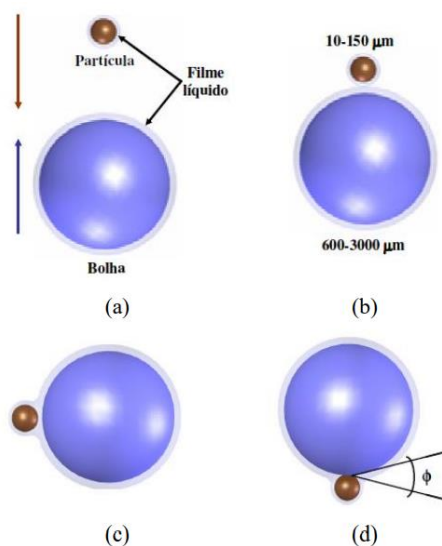
A adesão é um dos processos mais importantes da flotação. Depende diretamente do tamanho da bolha, do tamanho da partícula, das propriedades superficiais, das propriedades físico-químicas e também, das condições hidrodinâmicas. Para que ocorra este processo, é necessário o deslocamento do filme do líquido da superfície do mineral pela bolha, e está relacionado com a força resultante, onde a mesma deve ser de caráter atrativo entre a partícula e a bolha de ar (CAPPONI, 2005). Dessa forma, a probabilidade de adesão é predominantemente controlada e influenciada pelas forças superficiais dos minerais, reagentes e polpa (MONTE e PERES, 2018).

A etapa de adesão pode ser dividida em três subetapas e verificadas visualmente na Figura 4 (ENGLERT, 2008):

- Adelgaçamento (*thinning*) do filme líquido existente entre a bolha e a partícula até uma espessura crítica, conhecida também como etapa de indução, dependente do ângulo de contato, das forças interfaciais e da energia de colisão;
- Ruptura do filme líquido e formação de um contato trifásico;

- Expansão da linha de contato entre as fases (sólido-líquido-gás) formando o agregado bolha-partícula.

Figura 4 - Fenômeno de captura bolha-partícula: (a) aproximação bolha-partícula; (b) colisão bolha-partícula; (c) indução — tempo de afinamento do filme líquido; (d) ruptura do filme líquido e formação do ângulo de contato.



Fonte: TABOSA, 2007.

Segundo Baltar (2008), para que esta fase de adesão entre a partícula e a bolha ocorra, é necessário cumprir requisitos termodinâmicos e cinéticos. O primeiro requisito está relacionado com a formação de interface gás-sólido, onde esta nova interface irá substituir as interfaces sólido-líquido e líquido-gás existentes no momento anterior da colisão bolha-partícula. Já o segundo requisito é a necessidade de que o tempo de indução seja menor ou igual ao tempo de contato bolha e partícula.

2.1.3 REAGENTE DE FLOTAÇÃO

A maioria dos minerais encontrados na natureza são hidrofílicos, e o número de matérias naturalmente flotáveis é muito pequeno. Diante disso, a facilidade de certos reagentes em modificar seletivamente as características de superfície dos minerais para aumentar a hidrofobicidade, justifica a grande

aplicação industrial da flotação. É importante destacar que os reagentes são componentes importantes do processo de flotação, uma vez que a mesma não poderia ocorrer sem eles, e os maiores avanços neste processo foram devidos aos mesmos (MATIS, 1994).

Nas plantas industriais, o controle da adição de reagentes é a maior estratégia de flotação. Em sua classificação, eles são divididos em (BULATOVIC, 2014):

- Coletores, cuja a principal função é proporcionar propriedades hidrofóbicas aos minerais;
- Espumantes, que permitem a formação de bolhas com tamanho apropriado, e de uma espuma estabilizada;
- Modificadores ou reguladores (depressores), que servem para adequar a ação efetiva do coletor e aumentar a seletividade do processo.

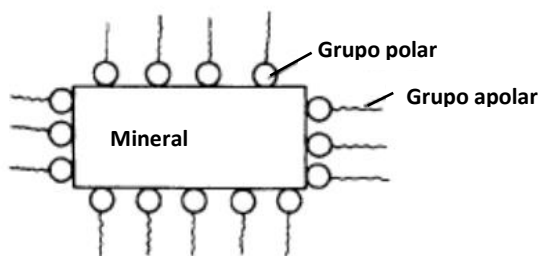
2.1.3.1 COLETORES

Os coletores são surfactantes que têm uma estrutura típica composta de uma parte de natureza molecular (apolar) e outra de natureza polar. A parte polar pode apresentar diversas funções e a parte apolar é sempre uma cadeia orgânica, de comprimento variável, podendo ser linear, ramificada e até mesmo cíclica.

Quando estão em solução, os coletores têm a sua parte polar ionizada, sendo distinguidos em função da sua carga iônica, podendo ser aniônicos ou catiônicos, conforme a carga elétrica do grupo polar resultante da ionização da molécula. A parte molecular (apolar) não é ionizável e, devido às características elétricas das ligações covalentes, tem mais afinidade pela fase gasosa do que pela líquida, sendo caracterizada hidrofóbica. Havendo no sistema uma interface líquido-gás (a interface das bolhas de ar sopradas para dentro da célula), a molécula do coletor tenderá a se posicionar nessa interface, orientada de modo que a sua parte apolar esteja em contato com o gás e a porção iônica em contato com a água (CHAVES, FILHO e BRAGA; 2018).

Estes reagentes coletores, podem adsorver através de interações intermoleculares ou ligações químicas (BULATOVIC, 2014) conforme representado na Figura 5.

Figura 5 - Adsorção do coletor na superfície mineral.



Fonte: WILLS e NAPIER-MUNN, 2006, p. 271.

A ação do coletor é chamada de adsorção, sendo uma concentração espontânea de uma espécie química, íons ou moléculas, na interface, classificada em adsorção física e química. A adsorção física se origina de interações intermoleculares ou residuais, apresentando uma baixa energia de ligação e baixa seletividade entre o adsorvente e o adsorvato. A adsorção não-específica (física), proveniente da atração eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, apresenta caráter rápido e reversível, não alterando o sinal de carga original do adsorvente. O outro tipo de adsorção, a química, é dada por ligações químicas que permitem uma boa seletividade.

A adsorção também pode ser classificada em relação à especificidade entre o adsorvente e o adsorvato. Na adsorção específica as espécies podem modificar a carga inicial do adsorvente, sendo lenta e irreversível (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

De acordo com a carga iônica dos coletores, eles são classificados em (CHAVES, FILHO e BRAGA; 2018):

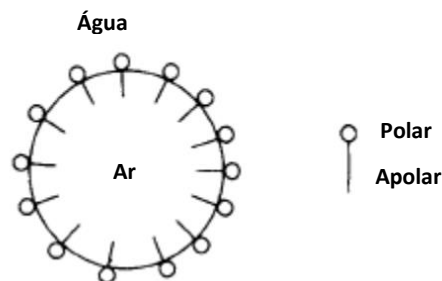
- Catiônicos: corresponde ao grupo das aminas e seus acetatos. São adsorvidos e dessorvidos fácil e rapidamente. São menos seletivos que os coletores aniônicos e mais afetados por modificadores de coleta. Sua aplicação típica é na flotação de não-metálicos, tais como o quartzo, silicatos, aluminosilicatos 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.

2.1.3.2 ESPUMANTES

Os espumantes são compostos superficiais ativos heteropolares cuja sua presença reduz a tensão superficial da água e estes são adsorvidos na interface líquido/gás. Sua presença na fase líquida aumenta a resistência da película das bolhas de ar, tornando-as mais dispersas e estáveis, melhorando as condições para coleta das partículas de mineral e assim proporcionam uma melhor ligação entre as partículas hidrofóbicas e as bolhas (BULATOVIC, 2014). A figura 6 mostra a ação dos espumantes na interface entre a bolha de ar e água.

Figura 6 - Ação do espumante na interface gás-líquido.



Fonte: WILLS e NAPIER-MUNN, 2006, p. 277.

Chaves *et al.* (2018) afirmam que os espumantes utilizados na flotação são compostos orgânicos parecidos com os coletores. A diferença reside no caráter funcional do grupo polar: o radical dos coletores é quimicamente ativo e capaz – em princípio - de interagir elétrica ou quimicamente com a superfície do mineral a ser coletado. Já os espumantes têm um radical liofílico de grande afinidade pela água. Esta diferença funcional determina o comportamento dos dois grupos de reagentes: enquanto os coletores tendem a migrar para a interface sólido-gás, os espumantes se dirigem para a interface líquido-gás.

2.1.3.3 MODIFICADORES OU REGULADORES

Modificadores são reagentes orgânicos ou inorgânicos que tem por finalidade melhorar a seletividade e/ou recuperação durante a flotação. As principais funções dos modificadores incluem o favorecimento ou inibição da ação de um coletor sobre a superfície de um mineral; a regulação do pH da polpa mineral; a dispersão de partículas.

Os reagentes modificadores são divididos em quatro classes principais (CHAVES, FILHO e BRAGA; 2018):

- 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 em que se deseja deprimir, 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. O mecanismo da sua atuação depende principalmente do controle do potencial eletrocinético (potencial zeta) da superfície do mineral. Os principais depressores inorgânicos são: silicato de sódio, sulfeto de sódio, dicromato de potássio, cianeto de sódio. Também são muito usados colóides orgânicos, tais como amido, dextrina, tanino, quebracho e lignino-sulfonato.
- 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. Os principais ativadores utilizados em processos de flotação são o sulfeto de sódio (usado na sulfetização de óxidos de cobre, chumbo e zinco) e o sulfato de cobre (usado para ativar a esfalerita);
- Reguladores de pH: o 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. Atuam sobre o potencial zeta dos minerais; dissociação de coletores e outros reagentes modificadores; adsorção de cátions e ânions em diversos minerais; adsorção de coletores; estado de floculação da polpa. O critério econômico é preponderante na escolha do reagente e os mais utilizados são: barrilha, soda cáustica, cal, ácido sulfúrico e, raramente, ácido clorídrico;

- Dispersantes: são reagentes inorgânicos ou orgânicos capazes de individualizar as partículas minerais agregadas, para posterior separação. Geralmente, os dispersantes são utilizados em processos, onde existe uma quantidade significativa de finos e/ou lamas. Os principais compostos utilizados como dispersantes de lamas em processos minerais são: o metassilicato de sódio, o metafosfato de sódio, poliacrilato de sódio e a carboxi metil celulose.

2.1.4 QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

A química de interfaces e de sistemas coloidais desempenha um papel importante na tecnologia mineral. A flotação em espuma é um exemplo de química de superfície aplicada, pelo qual minerais podem ser separados de outros minerais, dispersos em uma solução aquosa, contendo, entre outros, agentes tensoativos que controlam suas propriedades de superfície para uma separação efetiva. A separação por flotação é caracterizada pelo envolvimento das fases sólida, líquida e gasosa. Desse modo, para a compreensão desse processo, é necessário entender as propriedades físico-químicas de superfície, estabelecendo a natureza e a ligação entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido (MONTE e PERES, 2010).

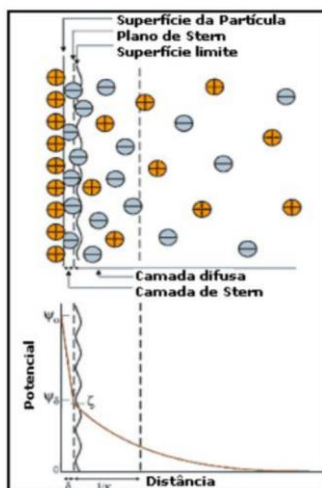
2.1.4.1 DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Conforme Baltar (2018), quando um sólido está imerso em uma solução aquosa produz uma região de heterogeneidade elétrica na interface

sólido/líquido. Um excesso de cargas positivas ou negativas aparentemente fixadas na superfície sólida é exatamente equilibrada por uma região difusa de carga igual e oposta. Isso gera a dupla camada elétrica, formada pela superfície carregada da partícula e os contra-íons, sendo que uma das partes possui excesso de cargas positivas enquanto a outra gera um excesso de cargas negativas.

A dupla camada elétrica pode ser dividida em duas regiões, a primeira chamada de camada de Stern, mais próxima a partícula onde os contra-íons estão ligados de forma rígida à superfície. Na segunda, denominada de camada difusa, se encontram íons em constante movimentação, de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico (HENRIQUES, 2009; BALTAR, 2018). A medida que se distancia da superfície, acontece uma diminuição da concentração de contra-íons com um aumento de co-íons. A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons e, portanto, da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. A figura 7 ilustra a teoria da dupla camada elétrica.

Figura 7 - Dupla camada elétrica.



Fonte: ANDRIANI 2009.

Wills e Napier-Munn (2006, p. 379) afirmam sobre a ilustração da figura 7 que a superfície da partícula apresenta uma carga negativa, atraindo assim os íons positivos da solução e formando uma camada de ligação de íons positivos denominada de camada de Stern. Observa-se também, uma camada difusa de

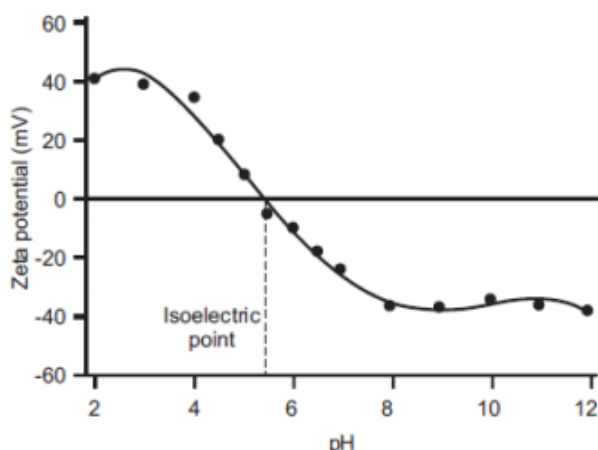
contra-íons cuja concentração diminui com o aumento da distância, até que ocorra um equilíbrio na concentração da solução. As duas camadas de íons próximas à superfície constituem a dupla camada elétrica (DCE), onde a mesma é separada pelo plano de cisalhamento.

Este cisalhamento é gerado quando as partículas se movimentam no meio líquido. A camada de Stern se movimenta junto com a partícula e a camada difusa se mantém estacionária. Assim, esse cisalhamento gera uma diferença de potencial que é conhecida como potencial zeta. Ele pode determinar o comportamento das partículas, suas estabilidades na dispersão, ou suas tendências rumo à coagulação. (WILLS e NAPIER-MUNN 2006, p. 379; LEJA, 1982).

O potencial de superfície, a concentração e a carga dos contra-íons influenciam diretamente no valor do potencial zeta. Geralmente, quanto maior a carga e a concentração de contra-íons, menor o potencial zeta. Contudo Wills e Napier-Munn (2006, p. 379) destacam que íons com carga elevada podem causar reversão completa da carga, portanto as doses ótimas de eletrólito são críticas.

Outra propriedade utilizada na caracterização da dupla camada elétrica é o ponto isoelétrico (PIE), que é o valor de pH no qual o potencial zeta é igual a zero (JORDENS *et al.*, 2013, p.105). A Figura 8 mostra um gráfico que representa a relação entre o potencial zeta e o pH.

Figura 8 - Relação entre o potencial zeta e o pH.



Fonte: MALVERN INSTRUMENTS LTD 2003, p.215.

O PIE é o logaritmo negativo da atividade dos íons determinantes de potencial, onde a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. Possui uma característica especial para um sistema partícula-solução, uma vez que a adsorção de surfactante na dupla camada elétrica pode ocorrer no plano de cisalhamento, portanto, o sinal e o valor do potencial exercem influência significativa no processo de adsorção (PARKS, 1975).

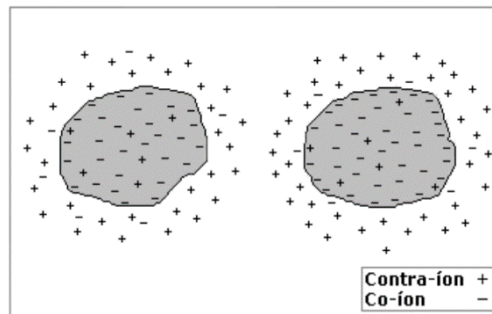
O entendimento do potencial zeta de um mineral e do PIE, juntamente com o conhecimento quanto ao comportamento de ionização de um coletor para diferentes pHs possibilita prever o mecanismo de adsorção do coletor na superfície mineral. A partir dos PIEs de diferentes minerais contidos em uma polpa, torna-se possível selecionar os parâmetros de flotação que permitem que um mineral seja separado dos demais (JORDENS *et al.*, 2013, p.105).

2.1.4.2 COAGULAÇÃO

O processo de coagulação descreve o efeito produzido pela adição de um produto químico sobre uma dispersão coloidal, resultando na desestabilização das partículas através da redução das forças que tendem a manter as mesmas afastadas (BAUMANN, 1971).

O efeito ocorre quando um mineral adquire uma carga elétrica superficial em um meio aquoso como resultado das interações entre as espécies iônicas presentes na superfície e as moléculas de água, como mostrado na Figura 9. Diante disso, ocasiona a formação da DCE, e como deve prevalecer a neutralidade elétrica com a presença dos contra-íons na superfície, nessa interface observa-se também, a presença de íons com mesmo sinal, denominados co-íons. A presença da “nuvem” formada por contra-íons dificulta a aproximação das partículas em rota de colisão impedindo a manifestação das forças atrativas de van der Waals (BALTAR, 2018).

Figura 9 - Partículas com excesso de carga elétrica negativa na superfície e contra-íons atraídos para a proximidade.



Fonte: BALTAR, 2018.

A coagulação pode ser obtida a partir da redução ou eliminação da carga elétrica superficial. Este objetivo pode ser alcançado pelo abaixamento do potencial zeta ou pela redução da espessura da dupla camada elétrica. Alguns procedimentos práticos permitem a minimização da barreira energética (BALTAR, 2018):

- Alterar a carga elétrica superficial da partícula por ação de íons determinantes de potencial (IDP);
- Promover a adsorção específica de íons na camada de Stern, pois provoca a redução do potencial zeta se forem de carga elétrica oposta à superfície;
- Provocar a compressão da dupla camada elétrica com a adição de eletrólitos.

Na maioria dos casos, conseguida com a adição de eletrólitos inorgânicos multivalentes ao meio, aplica-se cátions hidrolisáveis, como Al^{3+} e Fe^{3+} (RICHSTFDON e CONNELLY, 1988; HOOG, 2000).

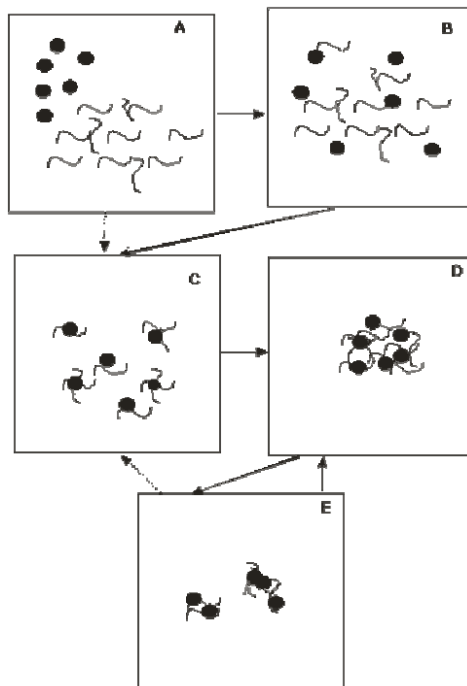
2.1.4.3 FLOCULAÇÃO

A floculação é o processo de agregação das partículas em estado de equilíbrio eletrostaticamente neutralizadas, resultante do choque entre elas, formando partículas maiores e mais densas (micro flocos), passíveis de separação ocorrendo sob condições de agitação lenta (SCHOENHALS, 2006). Esta agregação é obtida pela ação de um polímero, necessariamente solúvel em água, denominado floculante que promove a formação de flocos.

Estes polímeros usados para formar pontes, podem ser classificados quanto à sua origem, carga elétrica e peso molecular (BALTAR, 2018). Os orgânicos apresentam cadeia longa ou curta que podem ser naturais, como o amido, goma e gelatina, ou sintéticos, denominados polieletrólitos com caráter aniônico, não iônicos e/ou catiônicos. Ocasionalmente, os sais inorgânicos são utilizados em conjunto com os polieletrólitos com o objetivo de reduzir os custos de neutralização das cargas mesmo não sendo capazes de exercer a função de formar pontes (OLIVEIRA *et al.*, 2004). O processo de floculação por ação de um reagente polimérico pode ocorrer de forma espontânea, como mostrado na Figura 10.

Após a adição do polímero na suspensão, inicia-se a homogeneização do processo, onde a adsorção nas partículas pode se concretizar. Pois mesmo antes da homogeneização, a adsorção poderá ocorrer simultaneamente quando o polímero é adicionado. Caso a mistura seja constante, poderá ocasionar o rompimento do floco. Portanto, a forma de adição do polímero é um fator determinante no desempenho do floculante. A solução diluída do floculante deve ser adicionada à polpa sob forte agitação para reduzir significativamente o tempo necessário à completa homogeneização. Após o início do processo, deve-se reduzir a agitação, para evitar a ruptura da molécula do polímero (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Figura 10 - Processos simultâneos na adição do floculante: a) adição do reagente; b) homogeneização do polímero na suspensão; c) adsorção na superfície do sólido; d) floculação (acomodação das moléculas); e) quebra dos flocos.

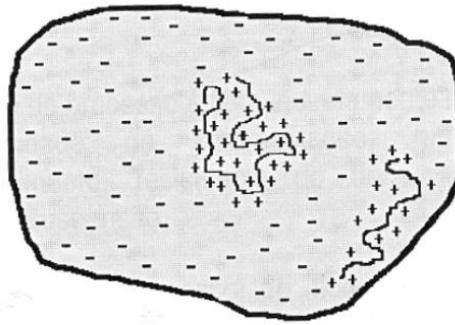


Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2004.

Existem dois mecanismos de floculação usando polímeros. O primeiro mecanismo destaca o uso de polímeros com cadeia curta e carga elétrica contrária a superfície da partícula, onde o floculante adsorve de forma plana em uma área restrita da superfície, neutralizando as cargas dessa área, a partícula irá possuir uma área com uma carga cercada por cargas de sinal oposto, como mostrado na Figura 11. Deste modo uma área positiva de uma partícula poderá atrair uma área negativa de outra partícula e vice-versa, formando os flocos (CHAVES, 2013).

Outro mecanismo destacado por Chaves (2013), é o da formação de pontes com polímeros de cadeias maiores. Esses polímeros se adsorvem apenas em alguns pontos, deixando o resto da cadeia livre para adsorver em outra partícula. Quanto maior a cadeia do polímero maior será o floco formado, porém quanto maior o floco maior retenção de água no seu interior.

Figura 11 - Adsorção de um polímero catiônico em uma superfície com excesso de carga negativa.



Fonte: BALTAR, 2004.

A eficácia deste processo decorre principalmente, da maneira como se aplica o floculante, do sistema hidrodinâmico, do tamanho das partículas e do ambiente químico (BALTAR, 2018). A floculação pode ser controlada por alguns fatores, como (OLIVEIRA *et al.*, 2004): a agitação do sistema, porcentagem de sólidos, pH e temperatura. A agitação está ligada diretamente à chance da colisão entre as partículas, quebra de flocos e a sedimentação do sistema. Para a porcentagem de sólidos, quanto maior o seu valor, maior será o contato entre partículas e mais rápido será a interação delas com o floculante. Já o pH, afeta na carga superficial do sólido fazendo com que o floculante reaja com as cargas da superfície da partícula. Enquanto o aumento da temperatura, traz uma maior colisão entre as partículas, assim melhorando a adsorção do floculante.

2.2 RECIRCULAÇÃO DA ÁGUA

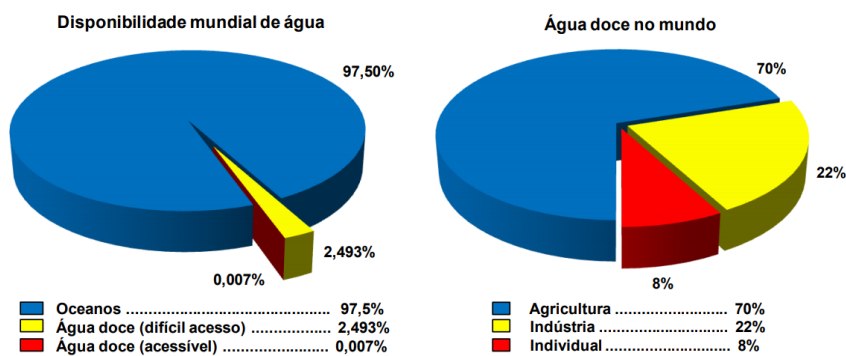
É indiscutível a importância da água para a manutenção da vida e do desenvolvimento. Em tal assertiva, praticamente imune a argumentos contrários, pode-se incluir e afirmar que os recursos naturais adquiriram valorização e encontram-se absorvidos pelo mercado por sua própria condição de finitude.

O homem requer água fundamentalmente para sete necessidades básicas: para beber e manter a hidratação e o funcionamento de seu organismo; para o asseio pessoal e de seus utensílios; para a moradia e para a preparação de alimentos. Esses três usos, em conjunto, requerem diariamente 120 litros por

peças, ou, no mínimo, 60 litros. Outros usos, são a eliminação de excrementos ou águas de esgoto e a produção de energia hidroelétrica, pois geradores de energia são movidos com a força da queda d'água.

Neste aspecto, o homem necessita de água também para diversos processos industriais, como a mineração (BEGOSI, 1997). Porém, apesar do extraordinário volume de água existente em nosso planeta, apenas 2,8% são adequados para o consumo humano, sendo que 2,2% encontram-se nas geleiras e apenas 0,6% nos rios, lagos e lençóis subterrâneos (COELHO, 2001). A distribuição de água no mundo está representada pela Figura 12.

Figura 12 - Distribuição de água no mundo e seu principal uso.



Fonte: FERREIRA *et al.*, 2008.

Logo, o uso eficiente e o reuso de água estão emergindo neste século, como partes integrantes da administração de demanda, preservação de provisão de água de qualidade para diferentes fins, além de se apresentarem como instrumentos fundamentais para o aumento da competitividade através da redução dos custos globais.

Associado aos problemas de escassez de água e das restrições cada vez mais severas quanto ao descarte de efluentes e diante do alto custo da água para as indústrias, e da pressão em relação ao meio ambiente, 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, conseqüentemente, do país (SANTOS, 2014). A autora também afirma que na indústria mineraria essas ações são fundamentais, visto que as atividades de

lavra e beneficiamento envolvem grandes volumes de água e que, geralmente, são descartados em bacias de rejeito, podendo ser reutilizadas nas operações de processamento mineral novamente. O reuso da água na mineração seria uma alternativa excelente, desde que esta água fosse novamente tratada para a remoção de contaminantes, como: íons, material particulado, óleos e reagentes químicos.

As fontes mais comuns para a reciclagem de água na mineração, são os reservatórios das barragens de rejeitos e a água resultante dos processos de desaguamento como filtração, peneiramento e espessamento. Porém, a relação entre a quantidade de água nova no processo e o reuso/reciclagem/recirculação varia de processo a processo. Sendo a situação ideal aquela em que ocorre o chamado descarte zero, isto é, a otimização do processo de reciclagem que permite a reutilização de toda água já usada (DOMINGUES *et al.*, 2006).

Imprescindível para a maioria das operações do processamento mineral, a água é usada em todas as etapas nas usinas de beneficiamento de minérios que empregam processos de separação a úmido (gravítica, magnética, flotação, floculação, aglomeração esférica, lixiviação e outros). Ademais, nas usinas modernas de beneficiamento exigem-se, cada vez mais, água com melhor qualidade. O interesse especial pelo controle da qualidade da água no beneficiamento de minério, especialmente na flotação, e o controle e tratamento do descarte de efluentes aquosos no meio ambiente, conduziu ao desenvolvimento de métodos para o monitoramento da água. Os parâmetros controlados são sólidos em suspensão, variações de E_h e pH, reação e dissolução dos minerais, reagentes residuais e suas interações com os constituintes do minério (DOMINGUES *et al.*, 2006).

2.2.1 INFLUÊNCIA DE ÍONS CONTAMINANTES NA FLOTAÇÃO

A presença de impurezas na água, sejam elas de natureza iônica ou até mesmo orgânica, influencia diretamente no desempenho da flotação. Estas espécies, introduzidas intencionalmente ou não, e aquelas originadas da dissociação dos minerais presentes no minério ou do próprio meio aquoso,

podem influenciar diretamente o funcionamento do processo. Ou seja, esses íons são responsáveis pela geração de carga na superfície das partículas minerais, afetando o potencial zeta e a extensão da dupla camada elétrica (BARROS, 2006).

Sendo assim, a composição química da água, precisamente sua concentração iônica, constitui um parâmetro de controle da água empregada na flotação. Essa concentração iônica, no caso da água nova, pode ser formada na própria fonte de origem da água ou durante o processo de flotação com a dissolução parcial ou total dos minerais que constituem a polpa. Para a água reciclada, a concentração iônica pode ocorrer durante o próprio processo de flotação ou pela deposição da água em barragens de rejeitos por longos períodos. Nesses casos, torna-se indispensável o seu monitoramento para assegurar o suprimento da água com as características exigidas pela flotação (LUZ *et al.*, 2018).

Os compostos orgânicos, inorgânicos, até mesmo os resíduos sólidos contidos na água de reciclagem podem inviabilizar a flotação ou causar sérios danos ao processo, pela ocorrência de efeitos adversos, tais como (LUZ *et al.*, 2018):

- Formação de complexos entre os metais e os íons dos coletores, ambos dissolvidos no meio aquoso, que reduz ou elimina o efeito coletor desses íons;
- Existência de certos cátions no meio aquoso pode resultar na ativação de minerais de ganga, tornando-os flotáveis;
- O controle do índice de dissolução de vários coletores, inibe a capacidade de adsorção dos mesmos nas superfícies dos minerais.

Barros (2006), cita que íons Fe^{3+} , Al^{2+} e Mg^{2+} podem ser adsorvidos pela apatita e alteram seu comportamento durante a flotação. Neste sentido, Guimarães e Peres (1999) analisaram a interferência dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato na recuperação da barita e apatita e verificaram a diminuição da recuperação dos minerais quando se aumentava a concentração destes íons. O problema se agrava quando, além de espécies iônicas provenientes da dissociação mineral, outras espécies surgiram através da utilização da água

recirculada na flotação, caracterizada pelo alto teor de sais dissolvidos e íons metálicos, afetando a recuperação metalúrgica de apatita (SANTOS, 2014). Essas espécies dissolvidas no meio podem causar efeito depressor na flotação ou ativação significativa sob certas condições da solução (OFORI AMANKONAH e SOMASUNDARAN, 1985).

Desta maneira, a interação iônica entre as espécies de íons dissolvidas e os reagentes da flotação, altera a eficiência das operações de beneficiamento da apatita, prejudicando a seletividade do processo e diminuindo a sua eficiência. Para que a água de processo possa ser reutilizada na flotação, é necessário que as espécies iônicas que interferem negativamente na eficiência da concentração, sejam removidas do meio.

2.3 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

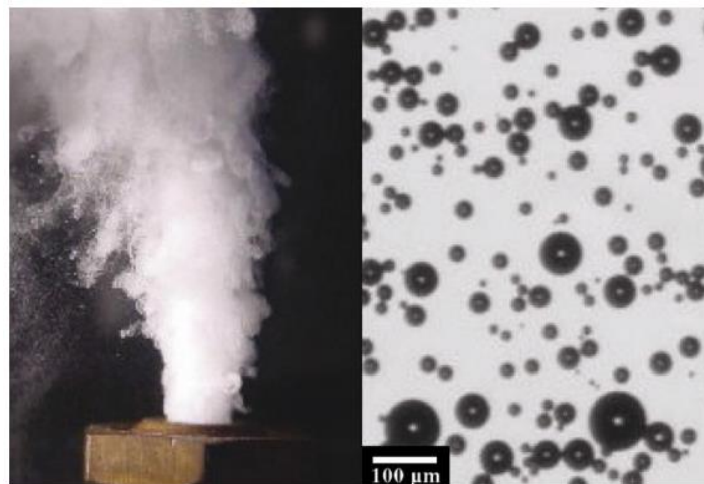
A flotação por ar dissolvido (FAD), é um processo de separação sólido-líquido (e/ou líquido-líquido). Nela, as bolhas de ar produzidas pela depressurização de uma corrente aquosa saturada com ar em uma pressão acima da pressão atmosférica, são utilizadas para capturar partículas sólidas (e/ou líquidas) dispersas em um meio aquoso (GREGORY *et al.*, 1999).

Surgido na década de 20 para recuperação de fibras na indústria do papel, a FAD é amplamente empregada na indústria de processamento de alimentos, petroquímica, sistemas de tratamento de água potável, sistemas de espessamento de lodos industriais, etc. (ETCHEPARE, OLIVEIRA, RUBIO e SILVA; 2018).

Neste processo, a formação de bolhas resulta da cavitação do líquido induzida pela redução de pressão. Utiliza-se uma solução aquosa saturada com ar sob pressão (3 a 6 atm), sendo liberada por constrições que podem ser placas de orifício perfuradas, misturadores estáticos ou válvulas tipo Venturi (tubo que apresenta áreas de secção transversal diferentes, onde a região central possui área menor, ocorrendo a variação da pressão) ou agulha. Sob essas restrições de fluxo, a solução se sobressatura, se depressuriza e o ar

rompe a estrutura do fluido pela nucleação/cavitação para formar microbolhas de aproximadamente 30 a 70 μm de diâmetro (BRATBY e MARAIS, 1977; LAZARIDIS *et al.*, 1992; RODRIGUES e RUBIO, 2003). Dessa forma, o uso de microbolhas pôde ser considerado uma boa alternativa para a flotação de partículas finas e micropartículas. A Figura 13, mostra detalhes da formação destas microbolhas e a mistura mostrando uma distribuição de tamanho das mesmas.

Figura 13 - Injeção de microbolhas em meio aquoso e imagem digital destas microbolhas.

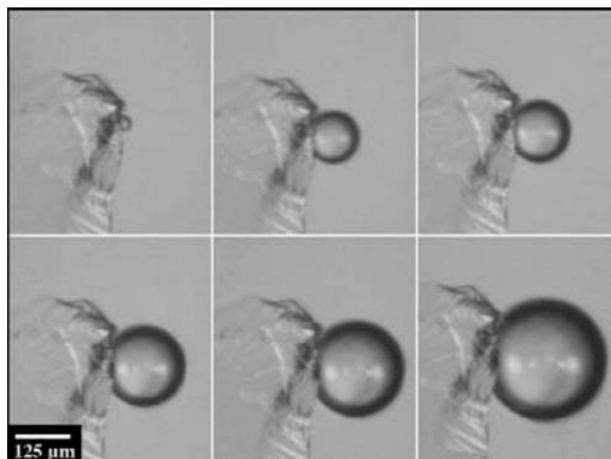


Fonte: RODRIGUES e RUBIO, 2007.

Para que ocorra a FAD, são necessárias três etapas que determinam a eficiência deste processo, a dissolução do ar na água, a redução da pressão com formação das microbolhas e a adesão bolha-partícula (RODRIGUES, 2004).

Dentre essas etapas, destaca-se a de nucleação que ocorre quando parte do ar dissolvido na água não é convertido em bolhas durante a depressurização nas constrições e, desta forma, permanece em solução até entrar em contato com uma superfície sólida das partículas onde precipita formando microbolhas que nucleiam e crescem na interface sólido/líquido (SOLARI e GOCHIN, 1992). RODRIGUES e RUBIO (2007) ilustraram este mecanismo utilizando uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo hidrofobizada com o coletor dodecilamina, apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo hidrofobizada.

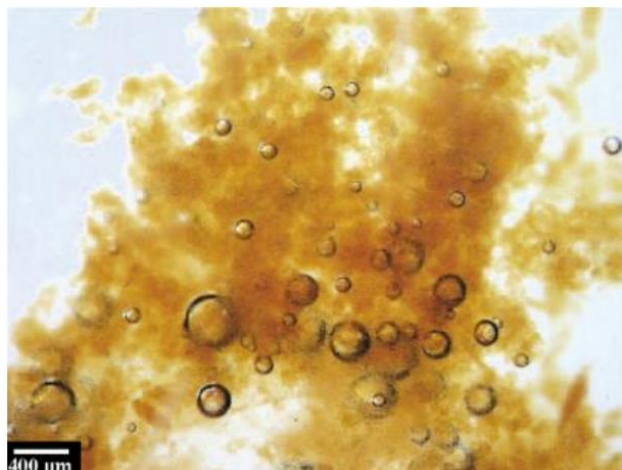


Fonte: RODRIGUES e RUBIO, 2007.

Outro fenômeno da FAD é o *entrapment*, mostrado na Figura 15, onde ocorre a oclusão das bolhas, entrando e permanecendo dentro do floco. Como consequência, a densidade do agregado bolha-partícula cai drasticamente, ocasionando a flotação. 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).

É importante ressaltar que estes fenômenos de nucleação e o do aprisionamento por agregados são independentes da hidrofobicidade da superfície e, por isso, permitem a flotação de partículas hidrofílicas (Figura 14).

Figura 15 - Bolhas aprisionadas dentro de um floco de hidróxido de ferro.



Fonte: RODRIGUES e RUBIO, 2007.

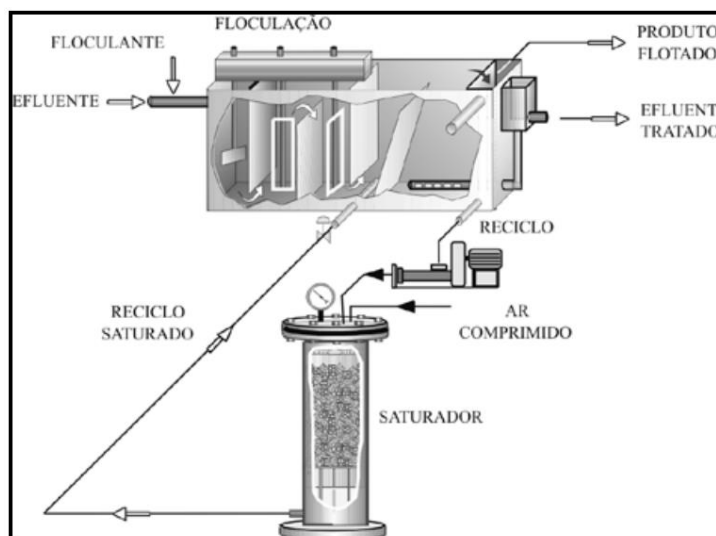
Quanto à operação de um sistema FAD, esta pode ser realizada de três formas (DEZOTTI, 2008; RODRIGUES, 2004):

- Pressurização total do efluente: 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;
- Pressurização parcial do efluente: apenas parte do líquido afluyente é pressurizada. Normalmente empregado quando as partículas são sujeitas ao efeito da bomba, logo o custo com o bombeamento é reduzido. Este processo também é indicado quando a concentração de partículas suspensas é baixa. Logo, uma menor quantidade de bolhas é requerida;
- Pressurização com reciclo do efluente: é empregado quando a coagulação e/ou a floculação são necessárias e as partículas floculadas são mecanicamente frágeis. Neste caso, uma parte do despejo já tratado é pressurizado e recirculado para a câmara de flotação.

A escolha do melhor sistema dependerá da necessidade de uma etapa de agregação, do volume tratado e das características da FAD (principalmente, cinética).

A Figura 16 ilustra um esquema de unidade de flotação por ar dissolvido. 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 e tanque de flotação.

Figura 16 - Sistema de flotação por ar dissolvido.



Fonte: OLIVEIRA, RUBIO e SILVA; 2010.

O tratamento físico-químico do efluente mineral por flotação por ar dissolvido é conhecida por ser uma técnica simples, eficiente e promissora. Além disso, apresenta vantagens sobre a sedimentação como: 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, podem-se destacar a manutenção mais rigorosa e de maior custo além de um maior custo operacional devido à aplicação de altas pressões no processo (DEZOTTI, 2008).

2.3.1 TRABALHOS PUBLICADOS SOBRE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

Existem diversos trabalhos que comprovam a eficácia da técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) sendo empregada em várias estações de tratamento de água e efluentes. Uma vez que esta técnica é muito eficaz na recuperação de partículas com tamanhos inferiores a 13 micrômetros,

microrganismos, óleos e graxas presentes no meio (RODRIGUES E RUBIO, 2007).

Diante disso, Pinheiro *et al.* (2011) realizaram o abrandamento de águas duras, da região Seridó do Rio Grande do Norte, através da remoção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , por FAD com oleato de sódio. Os resultados obtidos na flotação de quartzo com a água tratada foram comparados com aqueles obtidos com a água natural. As análises físico-químicas da água usada durante os testes mostraram uma condutividade de 2600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e uma dureza total de 516 mg/L CaCO_3 , apresentando alta concentração de sais. Os resultados da flotação iônica indicaram uma redução de dureza total de 94%.

Faustino *et al.* (2017) trataram a água poluída por lamas de minério de ferro, utilizando o processo de FAD. Amostras com elevados valores de turbidez (3496 NTU e 1175 NTU), 0,75% e 0,30% em massa de partículas, com diâmetro menor que 20 μm , foram tratadas com cloreto férrico (FeCl_3) como coagulante. Como resultado, obteve-se um valor de turbidez residual de 25 NTU, sendo o cloreto férrico o coagulante com maior eficácia na remoção da turbidez.

Neste mesmo sentido, Oliveira e Oliveira (2019) de forma semelhante, observaram que usando o processo de FAD no tratamento de efluentes de leite de drenagem, sem o uso de coagulante gerou um efluente tratado com menor turbidez e cor e, com o uso de coagulante sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) com dosagens de 5, 10 e 15 mg/L foi gerada uma água de alta qualidade.

Dantas *et al.* (2010) removeram sais da água do mar via FAD, utilizando uma amina comercial como coletor. A flotação mostrou-se eficiente como pré-tratamento para dessalinização de águas com 28,37% na remoção dos sais. Os sólidos removidos pelo processo de flotação foram caracterizados para obter a composição química (através da fluorescência de Raios X), bem como os minerais presentes (difração de Raios X). Os resultados do FRX mostraram presença principalmente dos íons de cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e cloro (Cl^-), além de outros elementos em menor quantidade na composição dos sais removidos.

Nunes (2009) avaliou o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) no tratamento de um efluente de rocha fosfática, visando o reuso de água de

processo e também à recuperação de partículas finas. O autor utilizou a técnica de planejamento experimental para avaliar a importância e influência de variáveis inerentes ao processo de FAD como concentração de aditivos (coagulante e floculante) no pré-tratamento, pH do efluente e razão de reciclo. As melhores faixas operacionais encontradas foram: pH de 5,0-6,5, concentrações de coagulante e floculante entre 300 - 500 mg/L e 10 - 20 mg/L, respectivamente, razão de reciclo de 30%, e floculante adicionado previamente no tanque de saturação do ar, obtendo-se de eficiências de remoção acima de 90%.

Santos (2014) em um estudo mais robusto, observou os efeitos do pH e do coagulante sulfato de alumínio na remoção de íons magnésio, cálcio, fluoreto e fosfato no tratamento do efluente mineral de uma empresa de fertilizantes utilizando o processo FAD. Alguns dos resultados estão destacados abaixo:

- Remoção total de fluoreto, concentração residual de 1,5 mg/L de magnésio, 15,0 mg/L de cálcio e nenhuma remoção de fosfato para um pH 6,0 e uma dosagem de 500,0 mg/L de coagulante;
- Concentração residual de 2,5 mg/L de fosfato para um pH 11,0, remoção parcial de cálcio somente para pH 6,0, remoção parcial de magnésio para pH entre 4,0 a 10,0 e remoção de fluoreto independente do pH;
- Aumento da remoção da turbidez com o aumento de pH, chegando a valores que variam de 70,9 a 99,3%;
- O uso do FAD em duas etapas, sendo a primeira com 300 mg/L de coagulante e pH 6,0 e a segunda com 300 mg/L e pH 11,0, resultando em boas remoções dos íons mais críticos (cálcio e fosfato);
- Testes realizados com efluente da barragem resultaram em uma queda de 38% de recuperação e 7% no teor de P_2O_5 . Esta queda é resultado do consumo de coletor pelos íons cálcio e magnésio. Já os íons fluoreto e fosfato atuam como depressor da fluorapatita o que também prejudica o processo de flotação. Por outro lado, testes realizados com água tratada por FAD forneceram valores de recuperação estatisticamente iguais aos valores de recuperação para ensaios com água nova. Para os teores de P_2O_5 os resultados foram menos eficazes, resultando em valores inferiores aos obtidos com água nova.

Realizando o tratamento prévio do efluente com ácido sulfúrico, Santos (2014) também observou os efeitos do pH e do coagulante sulfato de alumínio na remoção de íons magnésio, cálcio, fluoreto e fosfato no tratamento do efluente mineral da mesma empresa de fertilizantes utilizando o processo FAD. Os resultados obtidos após ensaios de laboratório são apresentados a seguir:

- Boas eficiências na remoção dos íons cálcio, magnésio e fosfato em pH 11,0, com exceção para o fluoreto que obteve boas remoções apenas com o policloreto de alumínio (PAC);
- Em pH 11,0 e com o uso de 50 mg/L de Al^{3+} a partir do sulfato de alumínio, obteve-se uma remoção de 90,3% de cálcio, 95,4% de fosfato, 54,4% de magnésio e 15,6% de fluoreto;
- Em pH 12,0 e com o uso de 50 mg/L de Al^{3+} a partir do PAC, obteve-se uma remoção de 91,6% de cálcio, 71,1% de fosfato, 93,4% de magnésio, mas não havendo remoção significativa de fluoreto. Este ensaio apresentou o melhor resultado para a recuperação de apatita e teor de P_2O_5 (este teor foi maior que o teor obtido com o uso de água nova);
- Testes realizados com efluente da barragem resultaram em uma queda de 54% na produtividade do processo de concentração do minério fosfático. Por outro lado, testes realizados com água tratada por FAD forneceram valores de recuperação estatisticamente iguais aos valores de recuperação para ensaios com água nova.

Por fim, Wang *et al.* (2021) utilizaram o reagente Alginato ($NaC_6H_7O_6$) durante os estudos de remoção de cálcio e magnésio, com a técnica de enxerto químico combinado com o método de liofilização. Neste trabalho eles obtiveram remoções de 96,5 e 96,8% de cálcio e magnésio, respectivamente.

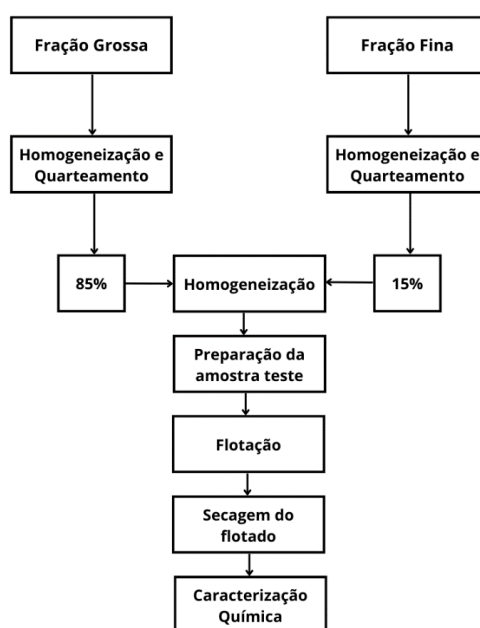
3. METODOLOGIA

Os procedimentos para a realização do tratamento da água proveniente de um efluente da atividade mineral e as etapas da flotação de minério fosfático usando a água do efluente, água da barragem e a água tratada, foram desenvolvidos no Laboratório de Tratamento de Minérios do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). Exceto a caracterização química das amostras que foram realizadas por uma empresa colaboradora.

3.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE MINÉRIO FOSFÁTICO

Neste trabalho foi utilizada duas amostras de minério fosfático, doada por uma mineradora do Alto Paranaíba, oriunda da alimentação da etapa de condicionamento da flotação industrial, dividida em duas frações: grossa e fina. Com o objetivo garantir a representatividade da amostra nos ensaios, foi realizada a homogeneização em pilha e quarteamento, conforme apresentado no fluxograma da Figura 17. A amostra foi constituída de 85% de massa da fração grossa e 15% de fração fina, semelhante à composição industrial.

Figura 17- Fluxograma de preparação da amostra e ensaios de flotação.



Fonte: próprio autor.

A metodologia descrita nesse tópico foi utilizada tanto para a fração grossa quanto para a fina. Inicialmente foi realizada uma pré-homogeneização do minério, onde o mesmo foi despejado no centro de uma lona, e levantados os vértices da mesma alternadamente em oito ciclos para obter uma distribuição uniforme do material. Após a pré-homogeneização, foi feita a demarcação na bancada do laboratório, com o uso de uma trena e uma fita crepe, delimitando o espaço de dois metros, onde foram construídas as pilhas alongadas, representadas na Figura 18.

Figura 18 - Pilha de homogeneização.



Fonte: próprio autor.

A formação da pilha foi realizada da direita para a esquerda e vice-versa, sucessivamente, até todo o material ser distribuído ao longo da pilha, com o uso de um coletor manual. Após a distribuição total do material, retomou-se as duas extremidades da pilha, representadas por 10% do comprimento total da mesma. O material foi disposto novamente ao longo da pilha. Concluída esta etapa, a pilha foi fracionada e retomada, formando uma amostra de 4,25 kg da fração grossa e 0,75 kg da fração fina.

Após, uma nova etapa de homogeneização em lona e pilha alongada foi feita com o objetivo de misturar as duas amostras e obter alíquotas para a caracterização (picnometria e fluorescência de raios X). Além disso, dez

amostras de 512g foram obtidas por meio do quarteamento da pilha alongada e essas foram utilizadas na flotação utilizando célula mecânica em bancada.

3.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

A técnica escolhida para determinar a densidade do minério foi a picnometria, muito utilizada para a determinação da densidade de amostras de sólidos e líquidos. O teste foi realizado de acordo com Sampaio, França e Braga (2007). Obtendo-se primeiramente a massa do picnômetro vazio (massa chamada de A1). A segunda etapa foi a pesagem do picnômetro com o material sólido (massa A2). Após a determinação da massa A2, foi adicionado água e determinada a massa A3. Ao final, a vidraria foi lavada e preenchida apenas com água e obtida a massa A4.

Foram realizados três ensaios de picnometria, assegurando maior representatividade e precisão dos resultados. As densidades foram determinadas através da Equação 2.

$$D_s = \frac{(A_2 - A_1)}{(A_2 + A_4) - (A_1 + A_3)} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

D_s: Densidade do sólido;

A₁: Massa do picnômetro;

A₂: Massa do picnômetro + Amostra;

A₃: Massa do picnômetro + Amostra + Água;

A₄: Massa do picnômetro + Água.

A caracterização química das amostras, foi feita através da técnica de fluorescência de raios X, no laboratório químico da empresa colaboradora de Araxá/MG. E a partir dos teores de P₂O₅ da alimentação e do concentrado, foram calculadas a recuperação metalúrgica e a relação de enriquecimento.

3.2 ORIGEM E TRATAMENTO DO EFLUENTE MINERAL

No dia 17 de junho de 2021 (período não chuvoso), foram coletadas em uma usina de beneficiamento de minérios, localizada no Alto Paranaíba, o efluente da barragem e a água nova (proveniente do rio que alimenta a usina). No intuito de tratar este efluente e comparar os resultados, foi escolhida a técnica de FAD por ser eficiente e simples.

Os parâmetros obtidos das amostras dos efluentes foram o pH, a turbidez e concentração dos íons cálcio e magnésio. A turbidez foi obtida através de um turbidímetro da marca Hanna modelo HI93703C. Para os valores de pH, foram encontrados através de um medidor de pH da marca Hanna modelo Edge HI2002-02. Por fim, a concentração de íons cálcio e magnésio, foi obtida através de titulação descrita a seguir:

- Transferiu-se 50,00 ml (medidos em uma proveta) da amostra do efluente a ser analisado para um erlenmeyer de 250ml;
- Adicionou-se 2,00 ml (medidos em uma pipeta) de solução tampão de cloridrato de hidroxilamina a 10%, agitando vagarosamente;
- Deixou em repouso por 5 minutos;
- Após este tempo, adicionou 2,00 ml de trietanolamina a 50%, agitando vagarosamente;
- Adicionou 5,00 ml de hidróxido de sódio a 20%, agitando vagarosamente;
- Após, adicionou 30,00 mg do indicador Calcon, agitando vagarosamente;
- Titulou com solução EDTA 0,01 M até a passagem da cor rosa para azul.
- Ao final, calculou a concentração de íons cálcio com a Equação 3:

$$C_{ca} = \frac{V_{ca} \cdot C_{edta} \cdot 40000 \cdot 1000}{1000 \cdot V_e} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

C_{ca} : concentração do íon cálcio no efluente;

V_{ca} : volume gasto na titulação do cálcio;

V_e : volume do efluente.

Para a titulação dos íons magnésio, foram feitos os seguintes procedimentos:

- Transferiu-se 50,00 ml da amostra do efluente a ser analisado para um erlenmeyer de 250,00 ml;
- Adicionou-se 2,00 ml de solução tampão de amoniacal (pH = 10), agitando vagarosamente;
- Pesou-se 30,00 mg do indicador negro de eriocromo (Erio-T), e adicionou-se na solução agitando vagarosamente;
- Titulou com a solução EDTA 0,01 M até a passagem da cor rosa para azul.
- Por fim, calculou a concentração de íons magnésio com a Equação 4:

$$C_{mg} = \frac{(V_{mg} - V_{ca}) \cdot C_{edta} \cdot 24000 \cdot 1000}{1000 \cdot V_e} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

C_{Mg} : concentração do íon magnésio no efluente;

V_{Mg} : volume gasto na titulação do magnésio;

V_{Ca} : volume gasto na titulação do cálcio;

V_e : volume do efluente.

De acordo com os técnicos da empresa, não há uma preocupação com as quantidades dos íons fosfato e fluoreto no efluente da barragem, e o monitoramento deste efluente é realizado apenas para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Diante disso, as análises neste trabalho passaram a ser apenas com relação a estes dois íons, considerados íons problemas no efluente a partir de certos valores de concentração.

3.3 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

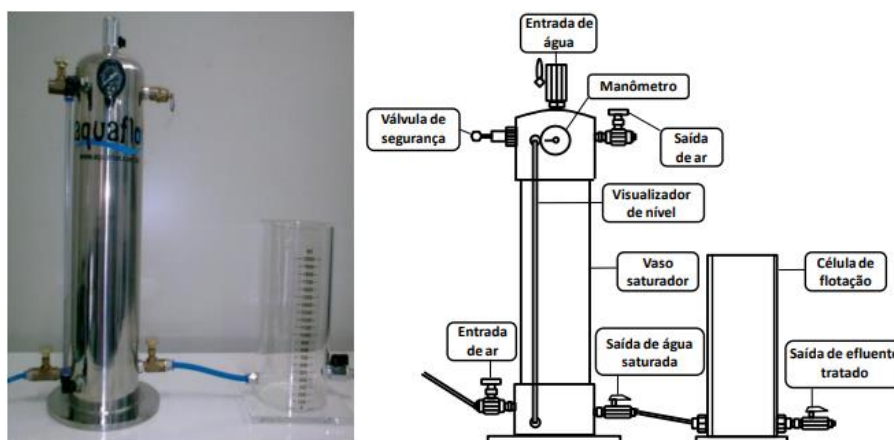
Conforme descrito anteriormente, para melhor desempenho da flotação de minério fosfático é fundamental realizar o tratamento prévio do efluente da

barragem ou água de processo com as técnicas de coagulação, floculação e FAD. Porém, os testes com o efluente mineral, apresentaram desempenhos semelhantes aos da água nova, sendo necessária a simulação de uma água com alta concentração de íons cálcio e magnésio. Para a água simulada com concentração de 100 mg/L (valor arbitrário) para Ca^{2+} e para Mg^{2+} , usou-se 5,9 g de nitrato de Cálcio (hidratado) e 10,5 g de nitrato de magnésio (hidratado), adicionados juntos sobre agitação constante em 10L de água destilada. Diante disso, o ensaio de FAD descrito a seguir, foi feito apenas para a água simulada.

A unidade experimental de FAD é composta por um tanque de saturação de 3 L, uma célula de flotação de 2 L, semelhante a mostrada na figura 19. O procedimento adotado para o tratamento da água simulada foi:

- Adicionou-se 1 L de efluente na célula de flotação, mantendo-se uma agitação, com o auxílio de um agitador mecânico;
- Ajustou-se o pH do efluente conforme valor estipulado no planejamento;
- Adicionou o(s) reagente(s) e condicionou-se pelo tempo determinado no planejamento dos testes;
- Após o condicionamento, interrompeu-se a agitação e liberou a água saturada com ar na célula de flotação;
- Após 4 min, abriu-se a torneira da célula para coletar o líquido tratado.

Figura 19 - Unidade experimental de FAD (escala de bancada).



Fonte: SANTOS, 2014.

Neste trabalho foi aplicado os melhores resultados de remoção de íons cálcio e magnésio, obtidos por Alves (2022) através de planejamentos fatoriais. Sendo assim, dois experimentos de FAD foram feitos. O primeiro foi aplicado para a remoção do íon Mg^{2+} , usando uma dosagem de 1000 mg/L de coagulante sulfato de alumínio $(Al_2(SO_4)_3(14-18)H_2O)$, 30 mg/L de floculante PAC (Magnafloc 338, poliacrilamida aniônica), vazão de reciclo de 20%, que consiste na porcentagem de volume de água saturada adicionada após o condicionamento, rotação de 400 rpm e um valor de pH igual a 6.

Com o intuito de reduzir a concentração do íon Ca^{2+} , no segundo procedimento de FAD, usou-se uma dosagem de 1000 mg/L de floculante Alginato $(NaC_6H_7O_6)$, tempo de condicionamento de 5 minutos, e um valor de pH igual a 6, mantendo-se a vazão de reciclo a 20% e a rotação em 400 rpm.

Para a saturação, foi utilizada uma pressão 5 kgf/cm², baseado em estudos de caracterização de tamanho de bolhas que relatam que acima de 4,08 kgf/cm² não há mais variação no tamanho de bolha (RODRIGUES e RUBIO, 2003; NUNES *et al.*, 2007).

3.3.1 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA FAD

Através da Equação 7, foi possível calcular a eficiência do ensaio de FAD, através dos parâmetros de concentração dos íons cálcio e magnésio. É importante destacar que na técnica de FAD é adicionada água saturada com o ar para promover a flotação dos íons, porém, ocorre a diluição do efluente a ser tratado. Sendo assim, é preciso corrigir esta diluição através do valor da porcentagem de vazão de reciclo.

$$E_r = \frac{[C_i - (C_t \cdot (\%reciclo + 1))]}{C_i} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:

E_r : eficiência da remoção do íon analisado;

C_i : concentração inicial do íon no efluente antes do tratamento;

C_t : concentração do íon no efluente tratado;

$\%_{\text{reciclo}}$: porcentagem de água adicionada na célula de flotação.

3.4 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO DE APATITA

Nesta etapa do trabalho, foram realizados ensaios de flotação de apatita com a água da barragem, água nova (captada do rio que abastece a usina), água simulada e a água tratada pela FAD. O preparo de reagentes e os testes de flotação, descritos a seguir, foram realizados de acordo os padrões de ensaios industriais e os procedimentos adaptados dos utilizados por Oliveira (2015).

3.4.1 PREPARAÇÃO DE REAGENTES

Os reagentes utilizados nos testes de flotação foram:

- Depressor: amido de milho gelatinizado, solução 3% m/m, obtido através da reação com H₂O e NaOH (concentração de 10% m/m);
- Coletor: óleo vegetal, solução 2,5% m/m, oriundo de ácido graxo (óleo vegetal) saponificado, através da mistura com H₂O e NaOH (concentração de 10% m/m);
- Regulador de pH: solução de NaOH a 10% m/m.

A dosagem de depressor utilizada foi 300 g/t e a dosagem de coletor igual a 200 g/t para os quatro testes e suas respectivas duplicatas. A Tabela 1 mostra a massa de solução de coletor e depressor em ramas, utilizada nos testes de acordo com a dosagem e a diluição da solução, cujos valores foram encontrados através das Equações 8 e 9.

$$m_r = \frac{(D \cdot m_s)}{10^6} \quad \text{Eq. (8)}$$

$$m_{sol} = \frac{m_r}{C} \cdot 100 \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde:

m_r = massa de reagente, em gramas;

m_s = massa de sólidos, determinada como 512 g;

m_{sol} = massa da solução, em gramas

D = dosagem dos reagentes, em grama/tonelada;

C = concentração do reagente.

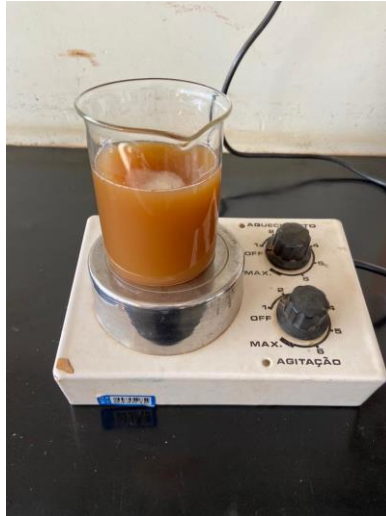
Tabela 1 - Cálculo dos reagentes para flotação.

CALCULO DE REAGENTE		
	Coletor	Depressor
Dosagem (g/t)	200	300
Diluição da Solução (g/g)	2,5	3
Massa de sólidos (g)	521,12	521,12
Massa de reagente (g)	0,10	0,16
Massa de solução (g)	4,17	5,21

Para a saponificação do coletor, foi realizado o seguinte procedimento:

- Mediu-se através de uma balança analítica, 5,00 g de óleo, 7,85 g de H₂O, 7,15 g de NaOH a 10 % e 180,00 g de H₂O;
- Em um béquer de plástico foi realizada a mistura das 5,00 g de óleo com as 7,85 g de H₂O por 1 minuto, através de um agitador magnético com frequência de 280 rpm;
- Após a agitação foi acrescentada a solução de NaOH e manteve-se a agitação por 10 minutos, mantendo a frequência em cerca de 280 rpm;
- Terminado o ciclo, foi adicionada a água de diluição, obtendo-se 200,00 g de solução, essa foi agitada a aproximadamente 280 rpm por agitador magnético durante 10 minutos. A Figura 20 ilustra o procedimento.

Figura 20 - Solução de coletor em processo de saponificação.



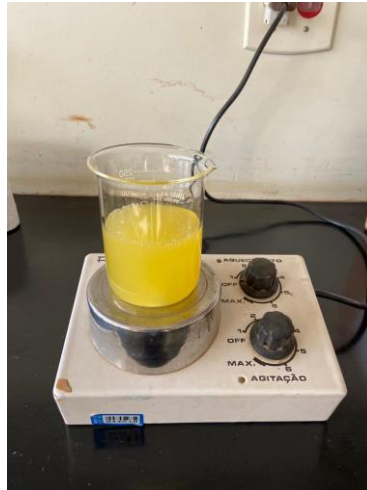
Fonte: Próprio autor.

Após a saponificação, foi pesada 4,17 g de solução para utilização nos testes de flotação, conforme os cálculos mostrados na Tabela 1.

Para a saponificação do coletor, foi realizado o seguinte procedimento:

- Pesou-se através de uma balança analítica, 5,00g de fubá, 12,50 g de NaOH (concentração de 10% m/m) e 104,16 g de H₂O para diluição;
- Em um béquer, com o auxílio de um agitador mecânico foi realizada a mistura do fubá e da água de diluição por 1 minuto, sob rotação de 280 rpm;
- Após esse tempo, foi adicionado o NaOH a mistura e colocado sob frequência de 280 rpm novamente, por 10 minutos;
- Ao final foi acrescentada a água de diluição e mantida a agitação por mais 10 minutos. A figura 21 mostra a solução de depressor sob agitação.

Figura 21 - Solução de depressor em processo de gelatinização.



Fonte: próprio autor.

Após a saponificação, foi pesada 5,21g de solução para utilização nos testes de flotação, conforme os cálculos mostrados na Tabela 1.

3.4.2 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO

Para os ensaios de flotação em escala de bancada, inicialmente depositou-se a amostra com 521,12 g de minério e água em uma cuba de 1250 mL de volume útil, de modo a formar uma polpa com 50% de sólidos. A determinação da porcentagem de sólidos utilizada no condicionamento e flotação baseou-se nos valores da flotação industrial. A célula mecânica utilizada, modelo apresentado na figura 22, é da marca CDC. Após o encaixe da cuba na célula, o rotor foi ligado e a rotação ajustada para 800 rpm, velocidade comum para flotação de minério fosfático em bancada, por isso, adotada para os ensaios.

Figura 22 - Célula mecânica CDC.



Fonte: site CDC.

A flotação de fosfato ocorreu com o pH próximo a 9,5, sendo monitorado durante todo procedimento por um pHmetro Edge digital Hanna, e ajustado através da solução de NaOH (10% m/m). Aferido pH, realizou-se o condicionamento do depressor, com tempo de 5 minutos, e ao fim do período determinado foi realizado o condicionamento do coletor, porém com o tempo de 1 minuto, totalizando 6 minutos de condicionamento para cada amostra. Posteriormente a polpa foi diluída até atingir 35% de sólidos para o início do processo, acionando-se o sistema de aeração forçada da célula, começando a formar a espuma. O material foi flotado, conforme figura 23, por um tempo médio de 6 minutos, até não restar mais espuma.

Figura 23 - Coleta do concentrado na flotação de bancada.



Fonte: próprio autor.

Os produtos flotados, foram dispostos em bandejas e levados para secar na estufa a 100 °C por, aproximadamente, 24 horas. Posteriormente, com o material já seco, aferiu-se as massas de concentrado e, assim, foi possível calcular a porcentagem de recuperação mássica de cada teste, por meio da Equação 10. As massas de rejeito foram descartadas.

$$\text{Recuperação Mássica} = \left(\frac{C}{A}\right) \times 100 \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde:

A = massa de alimentação (g);

C = massa de concentrado (g).

As amostras de concentrado e alimentação foram embaladas e levadas para análise química. Diante disso, com o resultado encontrado, foi possível realizar o cálculo de porcentagem da recuperação metalúrgica, conforme Equação 11, e relação de enriquecimento, pela Equação 12.

$$\text{Recuperação Metalúrgica} = \left(\frac{Cc}{Aa}\right) \times 100 \quad \text{Eq. (11)}$$

$$\text{Relação de Enriquecimento} = \frac{c}{a} \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde:

A = massa de alimentação (g);

C = massa de concentrado (g);

a = teor de P₂O₅ da alimentação (%);

c = teor de P₂O₅ do concentrado (%).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, estão descritos e discutidos os principais resultados deste trabalho.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

A Tabela 2 apresenta os resultados de densidade, em g/cm^3 , obtidos para a amostra a ser flotada por meio da Equação 2. Foi realizado o cálculo da média das densidades e o desvio padrão. Os testes de picnometria apresentaram baixo desvio padrão e os valores médios de densidade encontrados são condizentes aos conhecidos industrialmente para esses materiais.

Tabela 2 - Resultados das análises de picnometria.

Densidades (g/cm^3)			Média (g/cm^3)	Desvio (%)
2,83	2,91	2,83	2,86	0,04

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 3 apresenta os teores (%) de P_2O_5 , Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 e de outros elementos presentes na amostra de alimentação. Esses percentuais foram encontrados através da análise química por fluorescência de raios X. Como pode ser observado na tabela, tem-se que a amostra possui um teor de 13,88% de P_2O_5 , sendo um dos fatores fundamentais para a análise dos resultados e representa a proporção do composto útil presente na amostra de minério que vai alimentar a flotação.

Tabela 3 – Principais composições químicas da amostra de alimentação dos testes de flotação por ar disperso.

P_2O_5	CaO	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	BaO	SrO	MnO	Nb_2O_5
13,88	25,29	21,22	9,00	12,46	3,11	5,43	0,14	0,42	0,30	0,17

Fonte: Próprio autor.

4.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE MINERAL

Para a caracterização do efluente mineral, foram analisados os parâmetros de turbidez, pH e concentração dos íons cálcio e magnésio. A tabela 4, apresenta os valores de turbidez para a água nova e para o efluente mineral.

Tabela 4 - Turbidez dos efluentes

Líquidos	Efluente da barragem	Água nova
Turbidez (NTU)	32,71	21,79

Fonte: Próprio autor.

A turbidez do efluente da barragem foi aproximadamente 50% maior que a turbidez da água nova. No entanto, são valores baixos de turbidez de líquidos e estão dentro dos parâmetros para devolução ao meio ambiente, sendo menores que 100 NTU (BRASIL, 2011).

Informando o grau de acidez ou basicidade, os valores de pH obtidos para os efluentes, estão dispostos na Tabela 5. Observa-se que ambos os líquidos apresentam valores próximos de pH. Enquanto a água nova é mais próxima de um pH neutro, a água da barragem se apresenta ligeiramente básica.

Tabela 5 - pH dos efluentes.

Líquidos	Efluente da barragem	Água nova
pH	8,1	7,7

Fonte: Próprio autor.

Os resultados das concentrações dos íons cálcio e magnésio, estão dispostos na Tabela 6. Pôde-se observar que as concentrações dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no efluente da barragem são próximas aos valores encontrados para a água nova.

Tabela 6 - Concentração dos íons cálcio e magnésio nos efluentes.

Líquidos	Efluente da barragem	Água nova
Ca ²⁺ (mg/L)	27	18
Mg ²⁺ (mg/L)	9	8

Fonte: Próprio autor.

Neste sentido, ao invés de se trabalhar com o efluente de barragem, passou-se a utilizar uma água simulada para conduzir os estudos posteriores, visto que no período desta constatação experimental, estava-se na estação não-chuvosa do ano, e assim a água de barragem costuma apresentar índice destes íons bem abaixo daquele considerado problemático. Desta forma, foi utilizada uma água com 100 mg/L (um valor arbitrário, relativamente acima do valor crítico de 60 mg/L) de cada um destes íons (Ca²⁺ e Mg²⁺) para representar um possível efluente de barragem em um cenário mais crítico.

4.3 TRATAMENTO DA ÁGUA SIMULADA POR FAD

Os ensaios de FAD foram realizados nas condições mencionadas na seção 3.3 e os valores de porcentagem de remoção para os íons cálcio e magnésio estão mostrados na Tabela 7, calculados através da Equação 7.

Tabela 7 - Porcentagem de remoção dos íons.

Íon	%Remoção 1ª Condição	%Remoção 2ª Condição
Ca ²⁺	0	66,4
Mg ²⁺	91,6	0

Fonte: Próprio autor.

Na primeira condição de FAD, a remoção de íons Ca²⁺ é nula. Ou seja, na condição avaliada, apenas o íon Mg²⁺ é removido, sendo necessário a segunda etapa de remoção para o íon Ca²⁺. Através destes resultados, a etapa de FAD foi eficiente, visto que deixou a concentração dos íons analisados menores ou próximos a 30 mg/L. Após, a água tratada pela FAD, foi aplicada na flotação da apatita.

4.4 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA FLOTAÇÃO DO MINÉRIO FOSFÁTICO

Os resultados dos testes de flotação da apatita usando o efluente da barragem e a água nova, estão dispostos na tabela 8. Os testes 1 e 2, realizados com a água nova, proveniente do rio que alimenta a usina de beneficiamento, e os testes 3 e 4, com o efluente da barragem, ficaram bem próximos. As recuperações em massa para os testes utilizando a água nova, foram maiores do que as recuperações para os testes com o efluente da barragem. Os quatro testes apresentaram valores de teores próximos, em média 33%, porém com uma variação de 0,70% maior para os testes usando o efluente da barragem. Por outro lado, os valores de recuperação metalúrgica apresentaram breve diferença entre os testes e suas respectivas duplicatas.

Tabela 8 - Ensaios realizados de flotação por ar disperso com o efluente da barragem e da água nova com suas respectivas duplicatas.

TESTES	Recuperação mássica (%)	Teor P ₂ O ₅ concentrado (%)	Recuperação metalúrgica (%)
Água Nova (T1)	27,76	32,97	65,94
Água Nova (T2)	28,22	33,10	67,28
Efluente da Barragem (T3)	24,21	33,70	58,77
Efluente da Barragem (T4)	26,70	33,69	64,78

Fonte: Próprio autor.

Em primeiro momento esperava-se que a flotação com o efluente apresentasse um desempenho inferior àquela utilizando água nova. Segundo Guimarães e Peres (1999), a presença de íons cálcio e magnésio na água prejudica a flotação de apatita, uma vez que eles interagem com o reagente coletor formando sabões insolúveis, o que reduz a quantidade de reagente disponível para coletar a apatita. Porém, este efeito ocorre somente para valores superiores a 30 mg/L, o que não acontece com a concentração de íons no

efluente da barragem, visto que possui um valor inferior, reafirmando as observações de Guimarães e Peres (1999).

Como os ensaios de flotação utilizando efluente da barragem não apresentaram perdas de eficiência em comparação aos ensaios utilizando água nova, foi questionado à empresa qual o limite máximo dos íons que são permitidos na água utilizada para flotação. A resposta foi que são permitidos até 60 mg/L para o íon cálcio e 60 mg/L para o íon magnésio. Os íons fósforo e flúor não são controlados.

Os resultados dos testes de flotação da apatita usando a água simulada e a água tratada pela FAD, estão dispostos na tabela 9. Nota-se que os resultados dos testes de flotação utilizando a água simulada, testes 5 e 6, e a água simulada tratada pela FAD, testes 7 e 8, tiveram recuperações mássicas bastante diferentes. Como a concentração de íons cálcio e magnésio (100 mg/L) na água simulada é alta, isso prejudicou a flotação da apatita, provavelmente esses íons interagiram e consumiram o reagente coletor formando sabões insolúveis, além do cálcio ser um íon determinante de potencial. Pode-se observar que os valores de recuperação metalúrgica e de teor no concentrado também foram melhores para os testes realizados com a água tratada, ficando clara a necessidade da máxima remoção dos íons contaminantes da água em possíveis efluentes industriais.

Tabela 9 - Ensaio realizados de flotação por ar dispersos com a água simulada e tratada pela FAD.

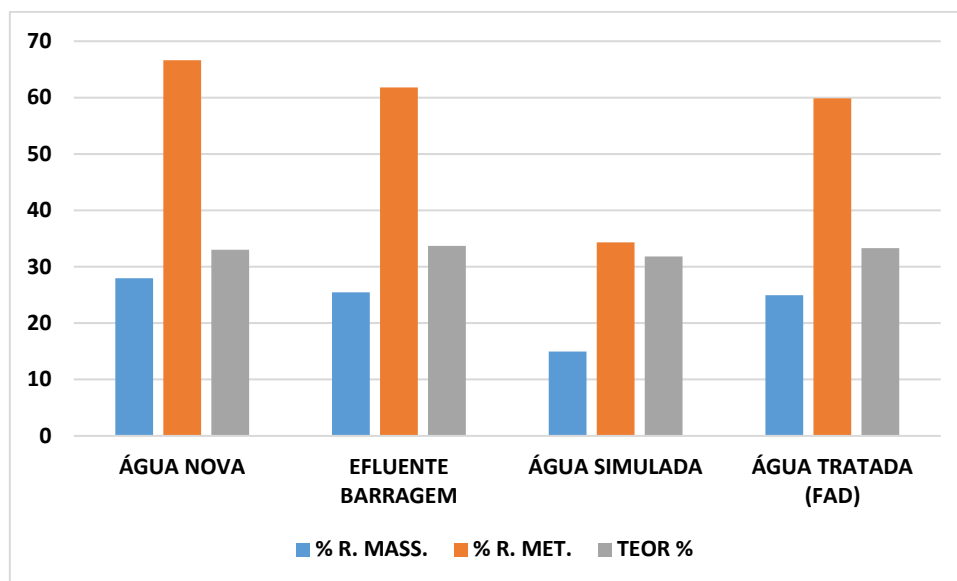
TESTES	Recuperação mássica (%)	Teor P ₂ O ₅ concentrado (%)	Recuperação metalúrgica (%)
Água Simulada (T5)	14,92	31,88	34,28
Água Simulada (T6)	15,02	31,74	34,33
Água tratada (T7)	24,86	33,49	60,01
Água tratada (T8)	25,07	33,08	59,74

Fonte: Próprio autor.

Além disso, a presença de magnésio na água resulta num considerável aumento do consumo de soda cáustica (utilizada para a regulação do pH da polpa) e na perda significativa de seletividade do processo.

A Figura 25 mostra o gráfico de comparação entre os valores médios para os experimentos de flotação com a água nova, efluente da barragem, água simulada, e a água simulada tratada pela FAD.

Figura 24 - Comparação entre as recuperações com os diferentes tipos de água.



Fonte próprio autor.

Através da análise do gráfico, pode-se perceber que os testes com água nova, efluente da barragem e a água tratada pela FAD apresentaram melhores valores de recuperação metalúrgica que os testes com alta concentração de íons contaminantes. Também foi possível destacar que os mesmos testes, apresentaram resultados de recuperação mássica ligeiramente melhores que os testes da água contendo maior quantidade de íons cálcio e magnésio.

De forma geral, os testes de flotação com a água nova, com o efluente da barragem e com a água tratada apresentaram valores de recuperação metalúrgica e teores considerados aceitáveis nas usinas de concentração de fosfato (recuperação e teor acima de 60 e 33%, respectivamente).

Para os testes da água simulada, estes resultaram em valores baixos de recuperação de apatita. Isso implica um declínio de aproximadamente 34% na

recuperação, evidenciando assim, uma queda drástica e relevante na produtividade e qualidade do concentrado apatítico, quando se utiliza esse tipo de água com altas concentrações de íons (>30 mg/L). Esses resultados corroboram com os obtidos por Santos (2014), a autora demonstrou que testes de flotação de apatita com efluente da barragem resultaram em queda de 38% na recuperação metalúrgica. Logo, fica evidente a melhora dos resultados após a utilização da FAD para a remoção de íons contaminantes.

5. CONCLUSÃO

O propósito deste trabalho foi avaliar o desempenho da flotação de apatita, antes e após o tratamento da água com a FAD. Diante dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a presença dos íons cálcio e magnésio em concentrações menores que 30 mg/L não afetou negativamente o processo de flotação.

No entanto, uma queda de 32% na recuperação de apatita foi observada quando se adicionou cálcio e magnésio ao sistema. Isso foi relacionado ao fato desses íons consumirem o coletor, reduzindo a quantidade disponível para a coleta de apatita.

Os testes de FAD em duas etapas distintas apresentaram remoções significativas dos íons cálcio e magnésio, próximas a 70%, deixando suas concentrações similares aos valores das concentrações da água nova. Sendo assim, os testes com a água tratada produziram desempenho de flotação semelhante aos da água nova, além de teor e recuperação metalúrgica aceitáveis para as usinas de concentração de fosfato.

Portanto, o tratamento de água de reuso via coagulação, floculação e FAD é uma solução técnica para o tratamento de efluentes, tanto para o reuso na flotação de apatita quanto para a devolução aos mananciais.

REFERÊNCIAS

ALVES, J. V. S. Avaliação dos reagentes magnafloc e alginato de sódio para tratamento de efluente mineral de empresas de fertilizantes utilizando flotação por ar dissolvido. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas). Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá, MG, 2022.

ANDRIANI, K. F. Efeito da adsorção de surfactantes catiônicos e aniônicos nas propriedades superficiais, reológicas e eletrocinéticas, de suspensões de bentonita, Florianópolis, 2009.

BALTAR, C.A.M. Flotação no Tratamento de Minérios. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008.

BALTAR, C. A. M. Fundamentos da Flotação. In: LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. Tratamento de Minérios. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2018. cap. 9, p. 383- 401.

BALTAR, C. A. M. Agregação na Separação Sólido-Líquido. In: LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. Tratamento de Minérios. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2018. cap. 12, p. 513- 549.

BARROS, L. A. F. Concentração de minérios fosfáticos. In: CHAVES, A.P.(Organizador). Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. A Flotação no Brasil. São Paulo, Ed. Signus, 2013. v.4, 3. ed. p. 116-157.

BAUMANN, E. R. (1971). Water quality and treatment –a handbook of public water supplies. 3th ed. AWWA. McGraw –Hill.

BEGOSSI, A., 1997. Escalas, Economia ecológica e a conservação da biodiversidade. In: CALVALCANTI, C. Meio Ambiente, Desenvolvimento sustentável e políticas públicas, São Paulo: Cortez.

BRASIL, Portaria n.º 2914, de 12 de dezembro de 2011. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 12 dez., 2011.

BRATBY, J.; MARAIS, G.V.R. Flotation. Editor: Purchas, D.B. Solid/liquid separation equipment scale-up. Upland Press, p.155, 1977.

BULATOVIC, S. M. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. Peterborough, Ontario, Canada: Elsevier Science & Technology Books, 2014. v. 3.

CAPPONI, F. N. Avanços na recuperação de finos de minérios pelo processo de flotação "extensora", o caso da mina de Chuquicamata. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2005.

CAPPONI, F.N. 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.

CHAVES, A. P. Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. [S.l.]: Oficina dos Textos, 2013.

CHAVES, A.P.; FILHO, L.S.L.; BRAGA, P.F.A. Flotação. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. Tratamento de Minérios. 6 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2018, Cap. 10, p. 405-462.

COÊLHO, A. C., 2001. Manual de Economia de Água: Conservação de Água. Olinda: Editora do Autor.

DANTAS, T. B.; PINHEIRO, V. S.; LEITE, J. Y. P. Aplicação de flotação por ar dissolvido (FAD) como uma etapa para tratamento de água do mar. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFRN, 7., 2010, Mossoró. Anais [...]. Natal: IFRN Editora, 2010. p. 53-60.

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.

DOMINGUES, A. F.; BOSON, P. H. G.; ALÍPAZ, S. A Gestão dos Recursos Hídricos e a Mineração. Brasília, Ed. IBRAM/ANA, 2006.

ENGLERT, A. H. Flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de força de interação bolha-partícula. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.

FAUSTINO, L. M; BRAGA, A. S; WHITAKER,, W; MATAI, P. H. L. S; FILHO, L. S. L. Flotação por ar dissolvido aplicada ao tratamento de água poluída por lamas de minério de ferro. XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belém-PA, v. 1, ed. 27, 2017.

FERREIRA, M. I. P.; SILVA, J.A.F. da; PINHEIRO, M.R.C. Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego. Recursos hídricos: água no mundo, no Brasil e no Estado do Rio de Janeiro. 2008. v. 2, n. 2, p. 29-36.

FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potential in the flotation of oxide and silicate minerals. Advances in Colloid and Interface Science. v. 114-115, p. 9-26. 2005.

GREGORY, R.; ZABEL, T.F.; EDZWALD, J.K. Sedimentation and Flotation. Em: Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, 5' ed., Letterman, R.D. (Ed.), McGraw-Hill, 1248 p., 1999.

GUIMARÃES, R. C.; PERES, A. E. C. Interfering ions in the flotation of a phosphate ore in a batch column. Minerals Engineering, v.12, n. 7, p. 757-768, 1999.

GUIMARÃES, R. C. Separação de Barita em Minério Fosfático Através de Flotação em Coluna, dissertação de mestrado, São Paulo, USP, 1995.

HENRIQUES, A. B. Caracterização mineralógica e propriedades eletrocinéticas de hematitas do Quadrilátero Ferrífero. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2009.

HOOG, R. Flocculation Dewatering. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 58, 2000. pp 223-236.

IMHOF, R.M.; FLETCHER, M.; VATHAVOORAN, A.; SINGH, A. Application of Imhoflot G-Cell centrifugal flotation technology. *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, v. 107, p. 623-631, 2007.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, v. 41, p. 97–114, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>.

LAZARIDIS, N.K., MATIS, K.A., STALIDIS, G.A. e MAVROS, P. Dissolved air flotation of metal ions. *Separation Science and Technology*, vol. 27, p. 1743-1758, 1992.

LEJA, J. *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum, Nova York, 1ª edição, 1982.

LUZ, A.B.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; FRANÇA, S. C. A. Água No Processamento Mineral. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. *Tratamento de Minérios*. 6 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2018, cap. 17, p. 755-796.

MATIS, K. A. *Flotation Science and engineering*, Marcel Dekker, Sep, 1994.

MONTE, M.B.M.; PERES, A.E.C. Química de Superfície na notação. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. *Tratamento de Minérios*. 5 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2010, p. 399-457.

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

NUNES, D. G. Tratamento de efluente da indústria mineral utilizando uma unidade piloto de flotação por ar dissolvido. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17., Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009.

NUNES, D.G.; FRANÇA, S.C.A.; COUTO, H.J.B. Estudo da distribuição de tamanho de bolhas do processo de notação por ar dissolvido visando à recuperação de foros da indústria mineral. In: Anais da XV Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2007.

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

OLIVEIRA, M. S.; *Apostila de Prática Experimental de Tratamento de Minérios - CEFET-MG*. Araxá, 2015.

OLIVEIRA, A. L.; OLIVEIRA, N. F. Flotação por ar dissolvido aplicada no tratamento de efluente de leitos de drenagem. *Revista DAE*, v. 67, ed. 1ª, 2019. DOI <https://doi.org/10.4322/dae.2019.032>.

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. L. M. D.; LUZ, J. A. M. D.; LACERDA, C. M. M. Espessamento e Filtragem. Ouro Preto, 2004.

ETCHEPARE, R.; OLIVEIRA, C.; RUBIO, J.; SILVA, R. Aspectos Ambientais nos Setores Mineiro E Metalúrgico. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios. 6 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2018, cap. 18, p. 797-844.

Parks, G. (1975). Adsorption in the Marine Environment. In: Riley, J. P., SKIRROW, G. Chemical Oceanography. Academic Press, ed. 2, v. 1, c. 4, p. 241-308, London, New York, San Francisco.

PINHEIRO, V. S.; BALTAR, C. A. M.; LEITE, J. Y. P. Aplicação de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas duras da região Seridó/RN. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 24., 2011, Salvador. Anais [...]. Salvador: ENTMME, 2011. p. 306-313.

RICHSTFDON, P. F.; CONNELLY, L. J. Industrial Coagulants and Flocculants. In: Reagents in Mineral Technology. [S.l.]: [s.n.], 1988. p. p. 519-558.

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: potencial 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, vol. 16, no 8, p. 757-765, 2003

SAMPAIO, J. A; FRANÇA, S. C; BRAGA, P. F. A; Tratamento de minérios: Práticas Laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

SANTANA. R.C. Análise da influência do tamanho da partícula na (lotação da apatita em coluna. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2007.

SANTOS, M. A. 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. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Uberlândia, Uberlândia, MG, 2014.

SCHOENHALS, M. Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Florianópolis, SC, 2006.

SOLARI, J.A., GOCHIN, R.J. Fundamental aspects of microbubbles flotation. In: Ralston, J., Laskowski, J.S. (Eds.), Colloid Chemistry in Mineral Processing. Development in Mineral Processing, vol. 12. Elsevier, Amsterdam, pp. 395–418, 1992.

TABOSA, E.O. Rotação com reciclo de concentrados (FRC) para recuperação de finos de minérios: fundamentos e aplicações. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

WANG, Z.; FENG, Z.; YANG, L.; WANG, M. Effective Removal of Calcium and Magnesium Ions from Water by a Novel Alginate–Citrate Composite Aerogel. Gels, 2021.

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.

WITT, C. C. de. Froth Flotation Concentration. Michigan College of Mining and Metallurgy. 1940. p.652-658.

APÊNDICE – TEORES DO CONCENTRADOS DAS AMOSTRAS FLOTADAS

Tabela 10 - Teores dos elementos no concentrado do teste 1 com água nova.

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	SrO	MnO	Nb ₂ O ₅
2,86	48,64	3,97	2,05	32,97	0,32	0,95	<0,10	0,86	<0,10	<0,10

Fonte: Próprio autor.

Tabela 11 - Teores dos elementos no concentrado do teste 2 com água nova.

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	SrO	MnO	Nb ₂ O ₅
2,80	48,79	3,85	2,10	33,10	0,32	0,91	<0,10	0,86	<0,10	<0,10

Fonte: Próprio autor.

Tabela 12 - Teores dos elementos no concentrado do teste 3 com água da barragem.

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	SrO	MnO	Nb ₂ O ₅
2,42	49,44	3,29	1,77	33,70	0,24	0,80	<0,10	0,88	<0,10	<0,10

Fonte: Próprio autor.

Tabela 13 - Teores dos elementos no concentrado do teste 4 com água da barragem.

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	SrO	MnO	Nb ₂ O ₅
2,52	49,34	3,44	1,91	33,69	0,19	0,82	<0,10	0,88	<0,10	<0,10

Fonte: Próprio autor.

Tabela 14 - Teores dos elementos no concentrado do teste 5 com água simulada (100 mg/L).

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	SrO	MnO	Nb ₂ O ₅
3,05	48,27	4,03	1,79	31,88	0,31	1,06	<0,10	0,85	<0,10	<0,10

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15 - Teores dos elementos no concentrado do teste 6 com água simulada (100 mg/L).

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	SrO	MnO	Nb ₂ O ₅
3,18	47,93	4,43	1,88	31,74	0,41	1,15	<0,10	0,84	<0,10	<0,10

Fonte: Próprio autor.

Tabela 16 - Teores dos elementos no concentrado do teste 7 com água tratada pela FAD.

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	SrO	MnO	Nb ₂ O ₅
2,48	49,54	3,28	1,78	33,49	0,20	0,83	<0,10	0,88	<0,10	<0,10

Fonte: Próprio autor.

Tabela 17 - Teores dos elementos no concentrado do teste 8 com água tratada pela FAD.

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	SrO	MnO	Nb ₂ O ₅
2,68	49,10	3,51	1,83	33,08	0,23	0,90	<0,10	0,87	<0,10	<0,10

Fonte: Próprio autor.