

# APLICAÇÃO DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS DURAS DA REGIÃO SERIDÓ/RN

V. da S. Pinheiro<sup>1,2</sup>, C.A.M. Baltar<sup>1</sup>, J.Y.P. Leite<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Mineral, Universidade Federal de Pernambuco  
Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife, PE, 50670-901. e-mail:  
viviane\_vsp@yahoo.com.br, camb@ufpe.br

<sup>2</sup> Diretoria de Educação e Tecnologia de Recursos Naturais, Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Rio Grande do Norte - Bolsista DTI-3 do CNPq - Projeto Estruturante C&T Mineral do RN

Av. Salgado Filho, 1559, Natal, RN, 59015-000.

<sup>3</sup>Diretoria de Educação e Tecnologia de Recursos Naturais, Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Rio Grande do Norte - Coordenador do Projeto Estruturante de C&T Mineral  
Av. Salgado Filho, 1559, Natal, RN, 59015-000. e-mail: jy.leite@ifnr.br

## RESUMO

As águas contendo elevadas concentrações de cálcio, e magnésio, comprometem a eficiência dos processos de flotação de minérios. Os íons determinantes de dureza agem como íons competidores pelos sítios negativos da superfície mineral, fato que reduz a adsorção do coletor catiônico e a hidrofobização das partículas de quartzo. Em consequência, a recuperação é reduzida. Esse estudo teve como objetivo realizar o abrandamento de águas duras, da região Seridó do Rio Grande do Norte, através da remoção dos íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$ , por flotação iônica (flotação por ar dissolvido-FAD) com oleato de sódio. Os resultados obtidos na flotação de quartzo com a água tratada são comparados com aqueles obtidos com a água natural. As análises físico-químicas da água de Currais Novos mostraram uma condutividade de 2600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e uma dureza total de 516  $\text{mg}/\text{L}$   $\text{CaCO}_3$ , apresentando alta concentração de sais. Os resultados da flotação iônica indicam uma redução de dureza total de 94%. Os testes de flotação de quartzo evidenciaram a importância da qualidade da água.

**PALAVRAS-CHAVE:** flotação iônica, qualidade de água, flotação de quartzo, influência de espécies catiônicas na flotação.

## 1. INTRODUÇÃO

Devido aos baixos índices pluviométricos da região Seridó do Rio Grande do Norte (menor que 500 mm anuais) grande parcela da água usada, nas atividades industriais da região, é captada por poços tubulares abertos em depósitos calcínicos sedimentares. A qualidade dessa água é frequentemente comprometidas em termos de salinidade (Costa *et al.*, 2006). Um estudo reportado por Costa *et al.* (2006) mostra que a concentração média de íons cálcio e de magnésio, na região está em torno de 143 e 116 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, com condutividade elétrica média de 3000 µS.cm<sup>-1</sup>, ou seja, a qualidade da água é inferior à exigida para diversos processos industriais e de potabilidade.

A região Seridó do RN apresenta riquezas minerais importantes para o desenvolvimento econômico local, com ocorrências de scheelita, molibdenita, minerais de pegmatitos, calcita, entre outros. Os processos convencionais de beneficiamento podem resultar em perdas, especialmente as frações finas e ultra-finas. Dessa forma a flotação pode vir a ser utilizada no futuro para a produção desses bens minerais na região (Pinheiro, 2011).

A qualidade da água é de fundamental importância para o êxito de um processo de flotação de minério, tendo uma influência direta na adsorção dos reagentes em partículas de interesse, ativação indesejada dos minerais de ganga e estado de dispersão da polpa (Baltar, 2010). Dessa maneira, o uso de águas duras pode comprometer a eficiência do processo, especialmente pela formação de precipitados entre os íons cálcio e magnésio com alguns coletores usados na indústria, como é o caso do oleato de sódio (El-Salmawy *et al.*, 1993). Por outro lado, os coletores com grupamento polares positivamente carregado (amina, por exemplo) competem com os cátions determinantes de dureza pela superfície mineral (Pinheiro *et al.*, 2010-a).

O tratamento convencional de águas duras ocorre por técnicas de abrandamento, tais como: eletro-diálise (Kabay *et al.*, 2002), processos de filtração em membranas (Viero *et al.*, 2002), precipitação química (Silva *et al.*, 2010) e resinas de troca iônica. Porém, os custos associados à instalação e operação de unidades de tratamento são elevados e novas alternativas tecnológicas têm sido discutidas, dentre elas a flotação iônica.

A flotação iônica é uma técnica de remoção de íons (coligantes) de soluções aquosas após interação com moléculas de surfatantes, formando unidades insolúveis (sublatos) de elevada hidrofobicidade e flotabilidade, que são aderidas às micro-bolhas geradas por sistema FAD

Foram realizados estudos de abrandamento da água dura, via imobilização dos íons cálcio e magnésio por surfatantes, seguido de flotação por ar dissolvido. Posteriormente foi comparada a eficiência da flotação de quartzo em sistemas com água dura e com água tratada por flotação iônica.

## 2. INFLUÊNCIA DA QUALIDADE DA ÁGUA NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS

Parâmetros como o pH e a concentração iônica em solução interferem diretamente nas propriedades de interface de partículas minerais e podem comprometer os processos de dispersão, ativação ou depressão dessas partículas.

Os principais problemas causados pelo uso de águas de má qualidade em processos de flotação são o consumo dos coletores por parte dos íons em solução, a ativação indesejada de

minerais de ganga, e a limitação na dissolução de coletores na polpa mineral o que impede ou limita a coleta do mineral de valor. Scott e Smith (1993) estudaram os efeitos dos íons de cálcio na flotação e verificaram que a presença de  $\text{Ca}^{2+}$  deprime bastante o quartzo. Baltar e Cunha (2002) observaram que a redução na recuperação de feldspato está relacionada à competição das espécies catiônicas com o coletor pelos sítios disponíveis na superfície mineral.

Estudo realizado por Rao *et al* (1988) mostrou o efeito prejudicial dos íons de cálcio e magnésio na flotação de pirocloro e minerais de silicato. Os autores observaram que a eficiência de flotação decresce com o aumento da concentração de cátions na água. Como medida para melhorar a recuperação, os autores estudaram o uso de águas destilada e de abastecimento público, em substituição a água dura, e os resultados mostraram um aumento na flotação do pirocloro.

### 3. EXPERIMENTAL

Os estudos experimentais, em escala de laboratório, foram realizados no Laboratório de Processamento Mineral e Resíduos (LPMR) no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN).

#### 3.1. Materiais

Os testes de flotação iônica foram realizados em uma unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) da marca Aquafлот. O equipamento é constituído por uma célula de flotação, com 2 litros de capacidade, conectada, ao vaso de saturação de ar em água por uma válvula agulha, usada para despressurização. O vaso tem uma capacidade de 3 litros (Pinheiro *et al*, 2010-b).

Usou-se um oleato de sódio como coletor nos testes de flotação iônica. O oleato de sódio foi obtido após a reação de saponificação do ácido oléico (Synth, PM = 282,47) com hidróxido de sódio (Vetec, PM = 40, 1N). Os principais parâmetros estudados foram o pH e a concentração do coletor.

Verificou-se o efeito das espécies iônicas presentes na água na flotação de quartzo. A amostra de quartzo foi obtida na província Borborema do Seridó. Foram realizados ensaios em tubo de Hallimond com água destilada, tratada por flotação iônica e água dura. Foi utilizada uma dodecilamina comercial como coletor. A solubilidade da amina (dodecilamina da Akzo Nobel) em água é muito baixa sendo necessária a solubilização da mesma com ácido clorídrico (Fmaia, PM = 36,46).

#### 3.2. Métodos

Na flotação por ar dissolvido foram variados a concentração do oleato de sódio e o pH de flotação na faixa de 4 – 10. Os parâmetros mantidos constantes foram o tempo de flotação com 3 minutos, a pressão de saturação ( $4 \text{ kgf/cm}^2$ ) e o tempo de condicionamento (1 minuto).

Para a flotação de quartzo, foram mantidos constantes os parâmetros de tempo de flotação e tempo de condicionamento com 1 minuto. A faixa de pH estudada foi de 5 – 11 com concentração fixa de 100 g/t. Logo após foram variadas as concentrações de amina de 100, 200, 300, 400 e 500 g/t e o pH foi mantido fixo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização da água

Os resultados da análise físico-química da água proveniente da mina Brejuí são mostrados na Tabela 1.

Tabela 5 – Caracterização físico-química da água - Mina Brejuí, Currais Novos – RN

Dureza total, mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	Cálcio, mg.L <sup>-1</sup> Ca <sup>++</sup>	Magnésio, mg.L <sup>-1</sup> Mg <sup>++</sup>	pH
516	93,0	69,4	8
Condutividade, µS.cm <sup>-1</sup>	Cloreto, mg.L <sup>-1</sup> Cl <sup>-1</sup>	Bicarbonatos, mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	Alcalinidade Total, mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>
2600	693,3	356,3	292,0

Observa-se que a concentração de dureza total na água da região é de 516 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>, o que caracteriza uma água muito dura. Os altos teores de bicarbonatos caracterizam uma condição de dureza temporária (carbonatada) nas águas da região, passível de ser removida por aquecimento e conversão dos íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>. Os altos teores de cálcio e magnésio são explicados pela dissolução de sais das formações sedimentares calcíticas e dolomíticas, respectivamente, que ocorrem na Província Borborema (Sousa e Vidal, 2005). O pH da água é alcalino devido às reações entre a água e a calcita do solo (CaCO<sub>3</sub>).

### 4.2. Flotação de íons

A soma da dureza de cálcio e magnésio final em solução, após a complexação e flotação por ar dissolvido, foi calculada. Os resultados são mostrados na Figura 1. A dureza total final na melhor condição de tratamento foi superior a 100 mg.L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> indicando uma água tratada considerada ainda dura.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 1, a dureza total diminuiu com o aumento da concentração do oleato de sódio, obtendo-se os melhores resultados com a relação oleato/Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> de 2,4 : 0,8 : 1. A dureza total da água bruta, que era de 516 mg/L de CaCO<sub>3</sub>, teve uma redução para 120 mg/L de CaCO<sub>3</sub> em pH 10. Nessas condições, a dureza de cálcio diminuiu bastante, enquanto que a dureza total não baixou na mesma proporção.

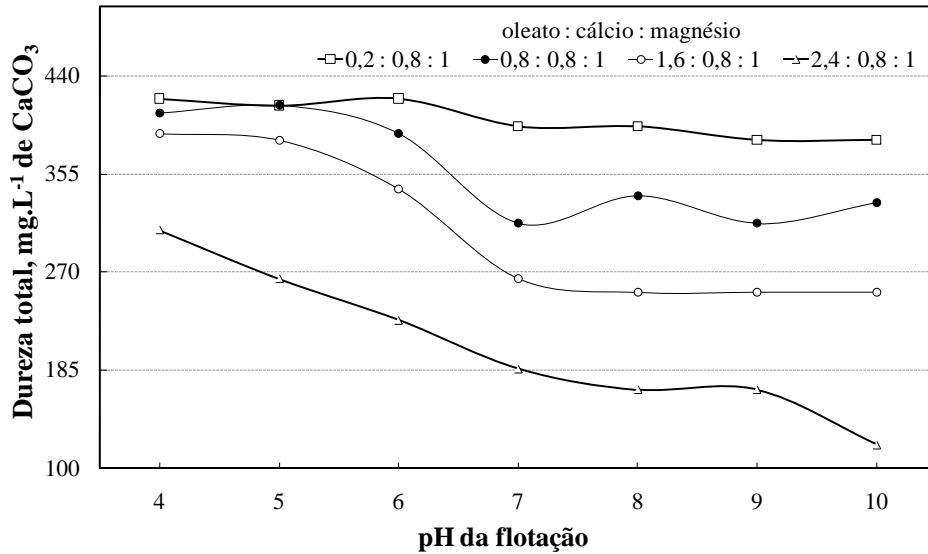


Figura 1 - Variação da dureza total e do pH em função da concentração de oleato de sódio. Dureza total da água bruta = 516 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .

A remoção de dureza foi estudada em pH 11,5, variando-se a concentração do oleato de sódio de 0 a  $10 \times 10^{-2}$  mol/L. Os resultados são apresentados na Figura 2. Na ausência de coletor, o abrandamento ocorreu pela formação de precipitados na forma de hidróxidos e a água tratada foi classificada como “moderadamente dura” com dureza total de 80 mg/L  $\text{CaCO}_3$ , apesar de uma remoção de 84 % em relação à dureza inicial de 516 mg/L  $\text{CaCO}_3$ .

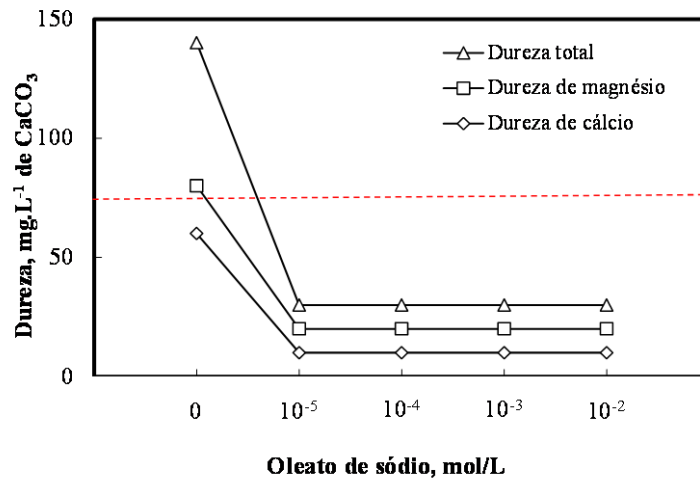


Figura 2 - Redução da dureza em função da concentração de oleato de sódio. Taxa de reciclo de 20%; pressão de saturação com 4  $\text{Kgf/cm}^2$  e pH 11,5.

Os resultados mostraram que o abrandamento da água em níveis satisfatórios só é possível com a adição do coletor. Em todas as concentrações de oleato a água pode ser classificada como “macia ou leve”, pois apresenta níveis de dureza total inferiores a 75 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .

Em concentração a partir de  $10^{-5}$  mol/L de oleato, obtiveram-se os valores de dureza total, de magnésio e cálcio com 30, 20 e 10 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente. Isso significa que, nessas condições, é possível uma remoção de 94 % de sais determinantes de dureza.

#### 4.3. Aplicação na flotação de minério

A Figura 3 mostra o efeito do pH na flotação de quartzo, em tubo de Hallimond, com uma concentração fixa de 400 g/t de dodecilamina e vazão de ar com  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os resultados da flotação são expressos em porcentagem de recuperação mássica de quartzo em função do pH (6, 7, 8, 9 e 10). Os testes foram realizados com três tipos de água: destilada, tratada por flotação iônica e não tratada. A água tratada, usada nos testes de flotação, foi previamente abrandada por flotação iônica com oleato de sódio em concentração de  $10^{-5}$  mol/L.

Os resultados mostram que, para os três tipos de água, o pH 8 é o mais favorável para flotação de quartzo com dodecilamina. Foram obtidas recuperações de 90,1 e 91,4 %, respectivamente, para água destilada e tratada, enquanto a água dura proporcionou uma recuperação de apenas 80,7 %. Em elevados valores de pH ocorre a queda da recuperação. Isso se deve ao fato de que, em meio muito alcalino, prevalece à espécie molecular  $\text{RNH}_2$ . Esse fenômeno pode ser observado a partir do pH 9 com declínio da curva de recuperação para os três tipos de água estudados.

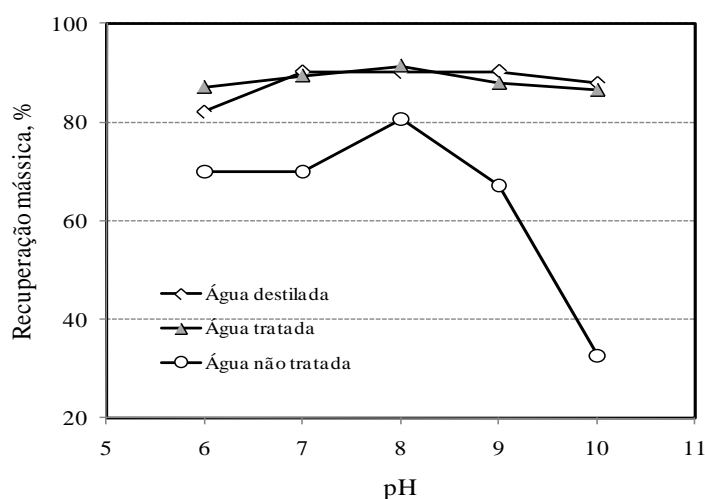


Figura 3 - Efeito do pH na flotação de quartzo com dodecilamina ( $400 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ ).

Os resultados dos testes realizados com água tratada são sempre melhores do que os dos testes com água não tratada. Isso ocorreu devido à competição dos íons determinantes de dureza com a dodecilamina pelos sítios negativos da superfície do quartzo. O efeito da presença de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  provocou a depressão do quartzo em todos os níveis de pH estudados. De acordo com os resultados apresentados na Figura 3, a recuperação mássica do quartzo, obtida com água tratada, foi praticamente a mesma da água destilada, em pH 7 e 8, (89,4 e 91,4 %, respectivamente).

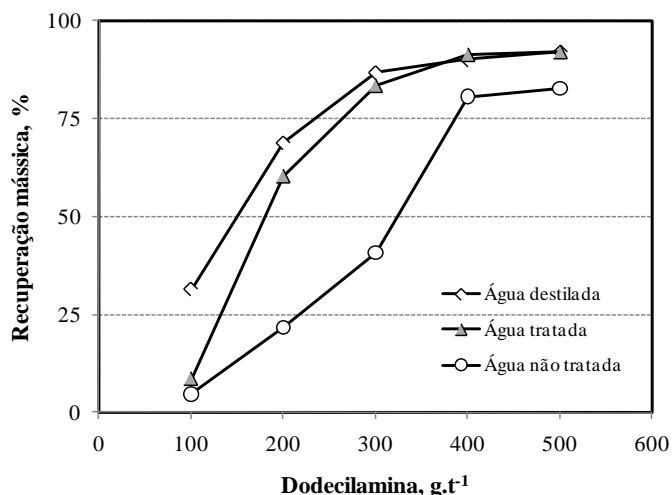


Figura 4 - Efeito da concentração de dodecilamina da flotação de quartzo (pH 8).

Os resultados apresentados, na Figura 4, indicam que a influência negativa das espécies catiônicas na flotação de quartzo é amenizada com o aumento da concentração do coletor. Isso se deve ao fato de que, estatisticamente, aumenta a probabilidade de adsorção da amina com relação à dos íons competidores.

## 5. CONCLUSÃO

A partir da caracterização físico-química da água da região Seridó/ RN foi possível identificar elevadas concentrações de íons de cálcio e magnésio. A região do Seridó está localizada numa área de formação sedimentar com rochas calcíticas e dolomíticas, justificando os elevados teores de sais dissolvidos na água.

O pH e, principalmente, a concentração do coletor (oleato) apresentaram forte influência na flotação dos íons cálcio e magnésio.

A flotação do quartzo com amina é mais intensa em torno do pH 8, região onde há uma predominância da espécie catiônica do coletor ( $\text{RNH}_3^+$ ) e uma ampla disponibilidade de sítios negativos na superfície do quartzo. Os íons determinantes de dureza apresentam efeitos negativos ao sistema de flotação de quartzo, mostrando que a qualidade da água é fundamental para a qualificação dos estudos de finais de processo.

A eliminação das espécies  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$  proporcionou um aumento na recuperação de 21,8% para 60,4 % em pH 8. Em algumas faixas de pH e concentração de coletor, os resultados obtidos com a água tratada foram comparáveis aos verificados com a água destilada.

## Agradecimentos

Os autores do trabalho expressam os agradecimentos ao CNPq – FINEP, FAPERN (Projeto Fortalecimento da Estrutura de Apoio a Pesquisa para APL mineral do Rio Grande do Norte) pela concessão da bolsa de Desenvolvimento Tecnológico Industrial - DTI – 3.

**6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Andrade, M.; Sampaio, J. A.; Luz, A. B. Tratamento de Minérios. Água no processamento mineral. 5ª edição. CETEM, 2010.
- Baltar, C.A.M. Flotação no Tratamento de Minérios. 2ª Edição. Editora Universitária da UFPE. Recife, 238 p., 2010.
- Baltar, C. A. M. ; Cunha, A. S. F. . Influência de Espécies Catiônicas na Flotação de Feldspato com Amina. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2002, Recife. XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife : Comissão Organizadora do XIX ENTMME, 2002. v. 01. p. 234-240.
- Costa, A. M. B.; Melo, J. G.; Silva, F. M. Aspectos da salinização das águas do aquífero cristalino no Estado do Rio Grande do Norte, Nordeste do Brasil. Águas Subterrâneas. Vol. 20, p. 67-82, 2006.
- El-Salmawy, M. S.; Nakahiroa, Y.; Wakamatsua, T. The role of alkaline earth cations in flotation separation of quartz from feldspar. Minerals Engineering. Volume 6, p. 1231-1243, 1993.
- Kabay, N.; Demircioglu, M.; Ersoz, Z.; Kurucaovali, I. Removal of calcium and magnesium hardness by electro dialysis. Desalination, v. 149, p. 343-349, 2002.
- Pinheiro, V. S. Aplicação de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas duras da região Seridó/RN. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 2011.
- Pinheiro, V. S.; Baltar, C. A. M.; Leite, J. Y. P. Influência da qualidade da água na flotação de quartzo com amina. Holos (Natal. Online). Vol. 3, p. 28-36, 2010-a.
- Pinheiro, V.S.; Baltar, C.A.M.; Leite, J. Y. P. Aplicação de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas com elevada dureza. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Foz do Iguaçu/PR, 2010, Anais...Foz do Iguaçu: XVIII COBEQ, 2010-b.
- Rao, S. R.; Espinosa-Gomez, R.; Finch, J. A.; Biss, R. Effects of water chemistry on the flotation of pyrochlore and silicate minerals. Minerals Engineering. Vol. 1, p. 189 - 202, 1988.
- Scott, J.L.; Smith, R.W. Calcium ion effects in amine flotation of quartz and magnetite. Minerals Engineering, v. 6, n. 12, p. 1245-1255, 1993.
- Silva, R. D. R.; Rubio, J. Remoção de dureza da água por precipitação dos íons  $Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$  e Flotação por Ar Dissolvido - Processo P-FAD. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2010, 2010, Anais...Foz do Iguaçu. p. 407-416.
- Souza, J. F. de; Vidal, J. W. H. Rochas e minerais industriais. In: Rochas carbonáticas. CETEM/MTC, 2005.
- Viero, A. F.; Mazzarollo, A. Z. R.; Wada, K.; Tessaro, I. C. Removal hardness and COD from retanning treated effluent by membrane process. Desalination, v.149, 145-149, 2002.