

REMOÇÃO DE CONTAMINANTES PREJUDICIAIS À FLOTAÇÃO DE APATITA DE EFLUENTE PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES UTILIZANDO FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

**SANTOS, M.A.¹, SANTANA, R.C.¹, CAPPONI, F., SOUZA, T.A.A.¹, ATAIDE, C.H.¹,
BARROZO, M.A.S.²**

¹Universidade Federal de Uberlândia. marialves84@hotmail.com

²Universidade Federal de Uberlândia. masbarrozo@ufu.br

RESUMO

As restrições cada vez mais severas quanto ao passivo ambiental gerado pelo descarte de efluentes aliadas à escassez e ao alto custo da água exigem medidas para melhorar seu reuso. Entretanto, o uso de água reciclada na flotação mineral pode acarretar em prejuízos ao desempenho do processo. Particularmente, a flotação de apatita é fortemente afetada pela presença de alguns contaminantes na água, tais como cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato, influenciando diretamente na recuperação e teor de P₂O₅. A remoção destes íons da água antes de retorná-la ao processo é necessária a fim de garantir a qualidade e rendimento do concentrado apatítico. A flotação por ar dissolvido (FAD) tem se mostrado uma técnica eficiente no tratamento de água. Contudo, na aplicação da FAD é importante realizar etapas de coagulação e floculação, visando a uma remoção satisfatória. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência de remoção íons de cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato (fósforo) presentes em um efluente proveniente da indústria de fertilizantes. Foram testados os seguintes coagulantes: cloreto férrico, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC). Como floculante foi utilizado uma poliacrilamida. Foram encontradas condições satisfatórias de remoção de turbidez, cálcio e magnésio, o que garantiu uma melhor qualidade da água destinada ao processo de concentração de fosfato.

PALAVRAS-CHAVE: reuso; remoção de contaminantes; coagulação; floculação; flotação.

ABSTRACT

Increasingly stringent restrictions on the disposal of effluent associated to the scarcity and high cost of water require actions to improve its reuse. However, the use of recycled water in the mineral flotation may result in damage to the process performance. Particularly, the apatite flotation is strongly affected by the presence of some ionic contaminants in the water, such as calcium, magnesium, phosphate and fluoride, directly influencing in the recovery and P₂O₅ content. The removal of these ions from the water before returning it to the process is needed in order to ensure the quality and yield of the apatitic concentrate. The dissolved air flotation (DAF) has been shown to be an efficient technique in the water treatment. Nevertheless, in the DAF application it is important to perform steps of coagulation and flocculation aiming a satisfactory removal. The purpose of this study was to evaluate the removal efficiency of calcium, magnesium, fluoride and phosphate (phosphorus) ions present in an effluent from the fertilizer industry. The following coagulants were assessed: ferric chloride, aluminum sulfate and polyaluminum chloride (PAC). As a flocculant it was used a polyacrylamide. Suitable conditions were found for the removal of turbidity, calcium and magnesium ions, which ensured a better quality of water intended for phosphate concentration process.

KEYWORDS: reuse; removal of contaminants; coagulation; flocculation; flotation.

1. INTRODUÇÃO

À medida que cresce a necessidade de maiores rendimentos dos processos, cresce também a variedade e a intensidade com que produtos químicos utilizados no beneficiamento mineral. Conseqüentemente, aumenta-se a contaminação das águas das barragens com reagentes (coletores, depressores, ativadores, dispersantes, etc.), íons, além da presença de material particulado suspenso. Estes contribuem para reduzir a concentração de oxigênio dissolvido na água, prejudicando a capacidade de autodepuração dos corpos receptores. O reuso desta água, sem prévio tratamento, em usinas de beneficiamento mineral prejudica o processo de concentração dos minérios. Diante deste problema, o tratamento de efluentes vem se tornando uma etapa crítica para o setor mineral.

A flotação por ar dissolvido (FAD) é bastante utilizada no tratamento de efluentes, principalmente na remoção de material suspenso (colóides, partículas finas e ultrafinas), íons, microrganismos, proteínas, óleos, algas e também no adensamento de lodo biológico (DA ROSA, 2005; RUBIO *et al.*, 2002). Neste processo são geradas bolhas de tamanho reduzido (30-100 μm), através de válvula tipo agulha ou constritores de fluxo, onde parte do efluente é saturado com ar em tanques a pressões variando de 3 a 6 atm (RODRIGUES e RUBIO, 2003; RODRIGUES e RUBIO, 2007).

Entretanto, a adesão bolha-partícula pode ficar prejudicada caso o efluente apresente material particulado muito fino (colóides), caracterizado por sua grande estabilidade e cargas superficiais que acabam acarretando na repulsão entre as partículas. Por esta razão, é indispensável uma etapa de pré-tratamento (coagulação/floculação) que irá desestabilizar a carga dessas suspensões com o intuito de unir as partículas finas em agregados maiores (flocos) capazes de serem capturados pelas microbolhas.

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

Diante do elevado custo da água para as indústrias e da pressão em relação ao meio ambiente associados aos problemas de escassez de água e às restrições cada vez mais severas quanto ao descarte de efluentes, tornam-se necessários investimentos para incentivar o tratamento de águas nas indústrias, sobretudo aquelas do setor mineral que consomem grandes volumes d'água durante todo o circuito de processamento do minério.

A presença de íons, material particulado, produtos orgânicos na água reciclada nas usinas de beneficiamento de fosfato contribuem expressivamente para o detrimento da flotação de apatita, conforme ressaltado por diversos autores (SANTOS *et al.*, 2012b; SANTOS *et al.*, 2010; SIS e CHANDER, 2003; GUIMARÃES e PERES, 1999; OFORI AMANKONAH e SOMASUNDARAM, 1985). Visto que a remoção dos contaminantes da água de reuso é essencial para garantir bons índices de rendimento da flotação de apatita, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de remoção de cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato presentes em um efluente proveniente da indústria de fertilizantes. Foram testados os coagulantes: sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio (PAC) em condições experimentais prefixadas em trabalhos anteriores (SANTOS *et al.*, 2012a).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Tratamento do efluente via FAD

Amostra de efluente real proveniente da mineração de fosfato foi cedida para este estudo pela Vale Fertilizantes (Unidade de Araxá – MG). O ponto de coleta desta água correspondia àquela alimentada na usina de beneficiamento da rocha fosfática.

Na etapa de pré-tratamento foi utilizado como agente coagulante sulfato de alumínio hidratado P.A. $[Al_2(SO_4)_3 \cdot (14-18)H_2O]$ da VETEC, cloreto férrico hidratado P.A. $[Fe(Cl)_3 \cdot 6H_2O]$, e policloreto de alumínio $[Al_n(OH)_m(Cl_3)_{n-m}]$ a 10,5%, cedido pela KURITA do Brasil. Como agente floculante (aniônico) foi utilizado o Praestol®, (copolímero de acrilamida e acrilato de sódio), da Ashland. Solução de hidróxido de sódio (10%) para a regulagem do pH da água a ser tratada.

O esquema da unidade na qual a amostra foi tratada através do processo FAD está ilustrado na Figura 1. Anteriormente à etapa de FAD foi feito um pré-tratamento, no qual a coluna foi preenchida com 1 L da água de processo onde foi mantida em agitação rápida com o auxílio de um agitador magnético. Então, ajustou-se o pH da água de processo em 11 (pH inicial da água de processo em torno de 7,3) e adicionou-se o coagulante, mantendo sob a agitação rápida por 1 min e ajustando novamente o pH para 11. A rotação foi reduzida (mistura lenta) e então, foi adicionado o floculante ficando sob agitação por 2 min. Após este período, a agitação foi cessada e a água saturada com ar, procedente do tanque de pressurização, foi injetada na coluna através de uma válvula agulha. A vazão de água saturada com ar foi fixada numa razão de reciclo de 20%, correspondendo a um aumento de 20% no volume inicial de 1 L, promovendo, assim, o processo de flotação. A pressão de saturação foi fixada em 5 kgf/cm².

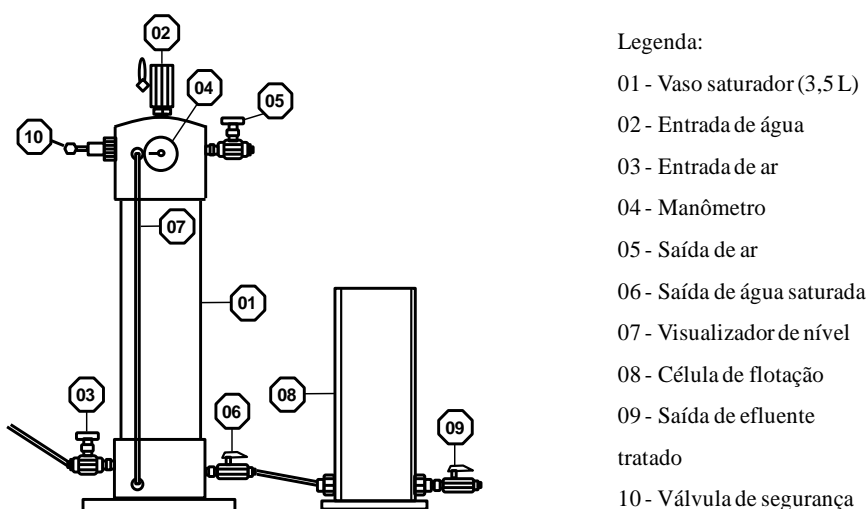


Figura 1. Representação esquemática da unidade experimental de FAD.

2.2. Análise da eficiência da FAD

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

As análises de turbidez foram realizadas em turbidímetro da Tecnocon v. 4.0. As análises de fluoreto, cálcio, magnésio e fósforo total foram realizadas pela empresa Araxá Ambiental seguindo

as referências metodológicas recomendadas pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (22ª Edição, 2012).

Eficiência de remoção de turbidez (η_T): A eficiência de remoção do material particulado suspenso foi calculada conforme a Equação 1 seguir.

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

Em que T é a turbidez residual no clarificado e T_0 é a turbidez do efluente a ser tratado. Para corrigir a diluição do efluente devido à injeção de água saturada com ar, o valor da turbidez residual no clarificado, T, foi corrigido considerando que a água (água de abastecimento público) utilizada para preencher a coluna de saturação apresentava um valor de turbidez média de 1,78 NTU. Assim, a eficiência considerada é relacionada somente ao processo de flotação.

Eficiência de remoção dos íons (η_I): A eficiência de remoção dos íons fluoreto, cálcio magnésio e fosfato total foi calculada segundo a Equação 2 a seguir.

$$\eta_I(\%) = \left(\frac{I_0 - I}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Em que I é representa as concentrações residuais de fluoreto, cálcio, magnésio e fósforo total e I_0 representa as concentrações iniciais dos respectivos íons. Da mesma forma como ocorrido para a turbidez, os valores das concentrações residuais dos íons foram corrigidos levando-se em consideração que a água de abastecimento público continha valores médios de fluoreto, cálcio, magnésio e fósforo total de 0,5; 0,39; 0,36 e 0,15 mg/L, respectivamente.

2.3. Planejamento experimental

O planejamento experimental apresentado na Tabela I a seguir foi proposto a fim de avaliar a capacidade de remoção de material particulado e dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fósforo total mediante as condições experimentais pré-fixadas em trabalhos anteriores (SANTOS *et al.*, 2012a).

Tabela I. Planejamento experimental.

TESTE	COAGULANTE		FLOCULANTE		% RECICL O	pH inicia l
	Tipo	Conc. Al^{3+}/Fe^{3+} (mg/L)	Tipo	Conc. (mg/L)		
1	Sulfato de Alumínio	2,5	Praestol	2	20	11
2	Sulfato de Alumínio	5	Praestol	2	20	11
3	Sulfato de Alumínio	10	Praestol	2	20	11
4	Sulfato de Alumínio	15	Praestol	2	20	11
5	Cloreto Férrico	2,5	Praestol	2	20	11
6	Cloreto Férrico	5	Praestol	2	20	11
7	Cloreto Férrico	10	Praestol	2	20	11
8	Cloreto Férrico	15	Praestol	2	20	11
9	PAC	2,5	Praestol	2	20	11
10	PAC	5	Praestol	2	20	11
11	PAC	10	Praestol	2	20	11
12	PAC	15	Praestol	2	20	11

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entre as principais causas da turbidez em efluentes pode-se citar a presença de material sólido em suspensão (argila, sílica), material orgânico e inorgânico finamente particulado (que podem estar associados a um material coloidal), microrganismos e algas. A turbidez inicial do efluente a ser tratado era de 72,6 NTU. Nota-se que, na Figura 2, elevados índices de remoção de turbidez foram obtidos, alcançando valores em torno de 90% independente do tipo de coagulante e concentrações utilizados. A maior eficiência de remoção da turbidez foi obtida para a menor concentração de PAC utilizado (2,5 mg/L de Al), resultando numa turbidez residual de 3,5 NTU. Avaliando-se apenas esta variável (turbidez), pode-se dizer que a menor concentração de coagulante testada resultou em satisfatórios valores de eficiência do processo FAD na remoção de turbidez do efluente em questão, visto que não houve melhora significativa com o aumento da concentração do coagulante.

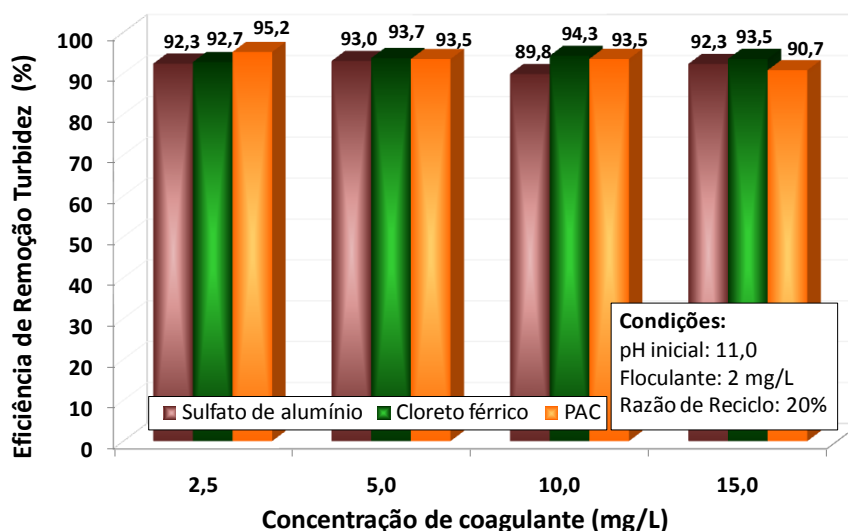


Figura 2. Eficiência de remoção de turbidez de efluente mineral.

Altas concentrações de fluoreto presente na água destinada ao processo de flotação de apatita (>100 mg/L) podem favorecer a formação de CaF_2 , conforme mencionado por Lin *et al.*(1981). Isto porque o fluoreto reage com o cálcio presente na fluorapatita, impedindo a ação do coletor sobre as partículas de apatita. Apesar da baixa concentração deste íon encontrada no efluente coletado (8,5 mg/L), deve-se monitorar sua concentração no efluente, visto que as indústrias produtoras de fertilizantes fosfatados geram o ácido fluossilícico (H_2SiF_6) como subproduto da produção de ácido fosfórico (H_3PO_4), podendo este ser uma fonte potencial de fluoreto.

A eficiência de remoção de fluoreto pode ser observada na Figura 3. Nota-se uma baixa remoção deste íon com o coagulante sulfato de alumínio, ainda que na maior concentração avaliada (15 mg/L de Al). Para o cloreto férrico, a maior eficiência de remoção ocorreu para a concentração de 15 mg/L de Fe, porém foi insatisfatória (28,6%). Já para o policloreto de alumínio (PAC), observa-se que, independente da concentração utilizada, a remoção de fluoreto foi mediana, atingindo um valor máximo de 50,5%, nas condições experimentais estudadas.

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

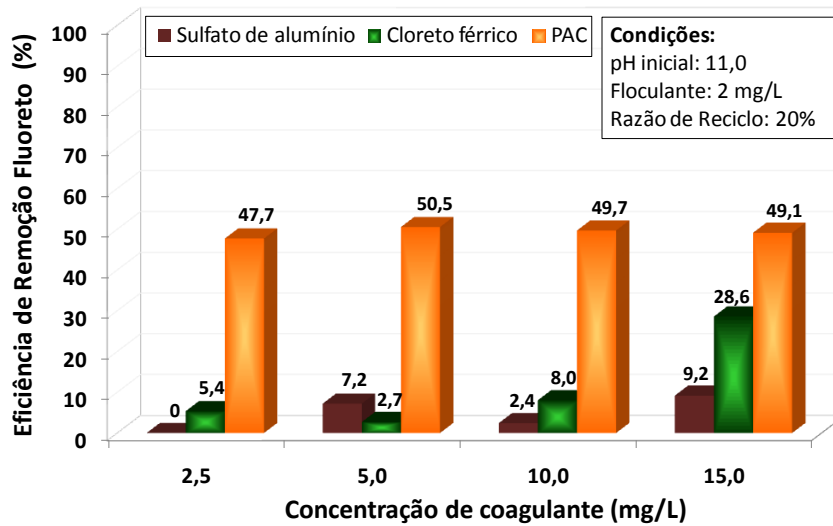


Figura 3. Eficiência de remoção de fluoreto de efluente mineral.

Conforme a Figura 4 nota-se que bons índices de remoção de cálcio foram atingidos, acima de 80%, independente do coagulante ou das concentrações do mesmo que foram avaliados. Eficiências de remoção em torno de 85,2% foram obtidas quando foi utilizado o cloreto férrico, enquanto que foi observada uma remoção média de cálcio de 83,6% no uso de policloreto de alumínio (PAC). Vale ressaltar a excelente remoção de cálcio (96,4%) obtida ao se utilizar 5 mg/L de sulfato de alumínio (em termo de Al), resultando numa concentração residual de cálcio de apenas 1,3 mg/L.

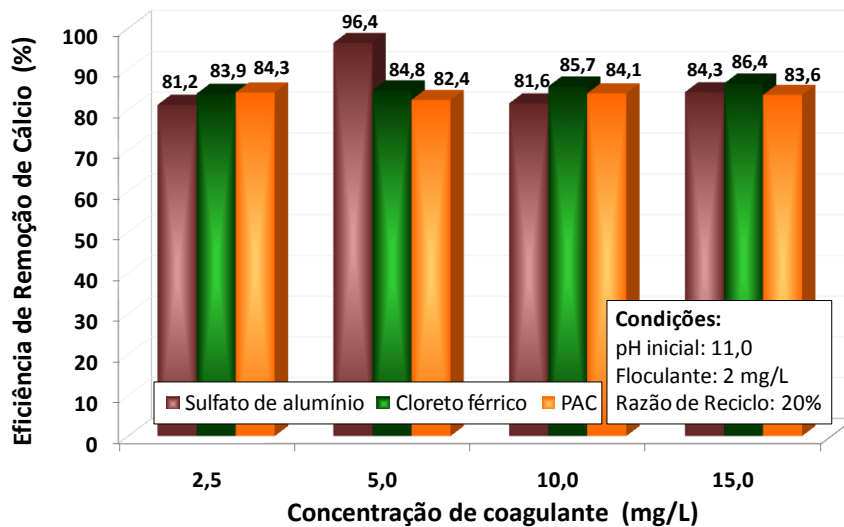


Figura 4. Eficiência de remoção de cálcio de efluente mineral.

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

De acordo com os resultados mostrados na Figura 5, observa-se uma boa remoção de magnésio do efluente mineral, a exceção do teste 2 (5 mg/L de Al, sulfato de alumínio) cujo resultado da concentração residual de magnésio mostrou-se impreciso e, por este motivo, foi omitido da Figura 5. Observou-se uma eficiência de remoção para este íon acima de 80% para a maioria das condições avaliadas, resultando em concentrações residuais de magnésio inferiores a 1,8 mg/L. Tal

concentração residual na água destinada não impacta negativamente no desempenho do processo de flotação de apatita.

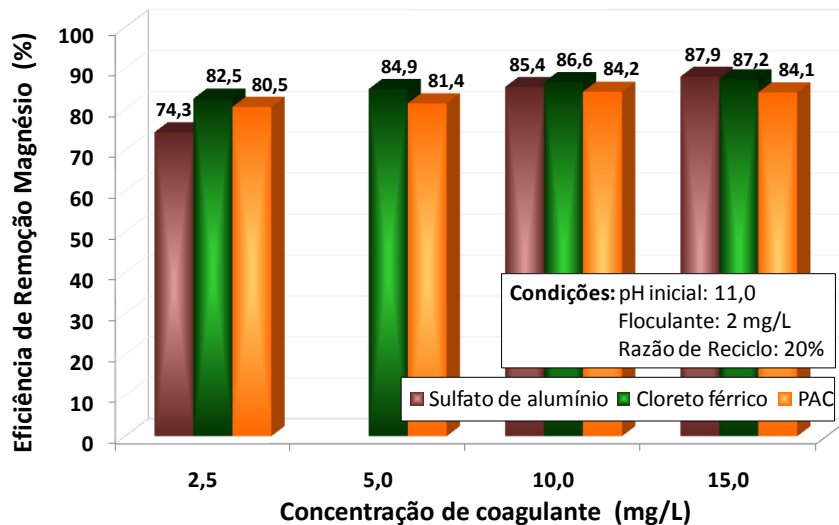


Figura 5. Eficiência de remoção de magnésio de efluente mineral.

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

A eficiência de remoção de fósforo não apresentou bons resultados. O uso do coagulante sulfato de alumínio na remoção de fósforo, na concentração de 10 mg/L de Al (melhor resultado), mostrou-se ainda insuficiente, alcançando uma remoção máxima de apenas 10%.

4. CONCLUSÕES

Diante do exposto anteriormente e analisando conjuntamente todos os resultados apresentados pode-se concluir que, nas condições avaliadas, o coagulante policloreto de alumínio (PAC) mostrou-se mais eficiente, ainda que em baixas concentrações (5 mg/L de Al) na remoção de fluoreto, cálcio e material particulado suspenso. Entretanto, diante do maior custo do PAC em relação ao sulfato de alumínio e o cloreto férrico, cabe avaliar novas condições experimentais a fim de melhorar a remoção dos ânions para, somente então, definir o coagulante de melhor custo-benefício. Ainda assim, é possível afirmar que o sistema coagulação/floculação/FAD apresentou resultados satisfatórios na remoção de íons e material particulado, implicando num efluente com menor teor de contaminantes e de baixa turbidez para reuso nos processos de flotação.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelos recursos concedidos no Projeto de Participação Coletiva em Evento Científico ou Tecnológico (PCE-00019-13), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida, à AQUAFLOT na pessoa de Jailton Joaquim da Rosa pelo conhecimento repassado, à Vale Fertilizantes pelo fornecimento de matéria-prima.

6. REFERÊNCIAS

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

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

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.

HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of Salt-Type Minerals. In: FUERSTENAU, M.C. (Ed.). In: Flotation: Gaudin Memorial Volume. AIME, 1976. v.1. p. 197-272.

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

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

OLIVEIRA, C. Mecanismos de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas floculantes e aplicações na separação de partículas modelos por flotação. Tese de Doutorado. PPGEM/Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre, 237 p., 2010.

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

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

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

SANTOS, M.A. SANTANA, R.C.; CAPPONI, F.; SANTOS, T.C.M., ATAÍDE, C.H.; BARROZO, M.A.S. Processo de flotação por ar dissolvido no tratamento de água proveniente da indústria de fertilizante. *Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, p. 2454, Búzios, Brasil, 2012a.

SANTOS, M.A. SANTANA, R.C.; CAPPONI, F.; ATAÍDE, C.H.; BARROZO, M.A.S. Influence of the water composition on the selectivity of apatite flotation. *Separation Science and Technology*, v.47:4, p. 606-612, 2012b.

SANTOS, M.A.; SANTANA, R.C.; CAPPONI, F.; ATAÍDE, C.H.; BARROZO, M.A.S. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation. *Separation and Purification Technology*, v.76, p. 15-20, 2010.

SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Minerals Engineering*, v.16, p. 577-585, 2003.