



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS

MESTRADO PROFISSIONAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DOS REAGENTES MAGNAFLOC E ALGINATO DE SÓDIO
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE MINERAL DE EMPRESAS DE
FERTILIZANTES UTILIZANDO FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

JOÃO VICTOR DA SILVA ALVES

ARAXÁ-MG

2022

JOÃO VICTOR DA SILVA ALVES

**AVALIAÇÃO DOS REAGENTES MAGNAFLOC E ALGINATO DE SÓDIO
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE MINERAL DE EMPRESAS DE
FERTILIZANTES UTILIZANDO FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais — CEFET-MG, Campus Araxá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas.

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Orientador: Natal Junio Pires

Coorientadora: Michelly dos Santos Oliveira

ARAXÁ-MG

2022

Alves, João Victor da Silva.

A474a Avaliação dos reagentes magnafloc e alginato de sódio para tratamento de efluente mineral de empresas de fertilizantes utilizando flotação por ar dissolvido / João Victor da Silva Alves. – 2022.
98 f. : il.

Orientador: Natal Junio Pires

Coorientadora: Michelly dos Santos Oliveira

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Araxá, 2022.

Bibliografia.

1. Beneficiamento de minérios – Teses. 2. Reuso de água – Teses. 3. Flotação de minério fosfático – Teses. 4. Tratamento de efluentes – Teses. I. Pires, Natal Junio. II. Oliveira, Michelly dos Santos. III. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. IV. Título.

CDU 622.7

JOÃO VICTOR DA SILVA ALVES

AVALIAÇÃO DOS REAGENTES MAGNAFLOC E ALGINATO DE SÓDIO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE MINERAL DE EMPRESAS DE FERTILIZANTES UTILIZANDO FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais — CEFET-MG, Campus Araxá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas.

Aprovada em 30/06/2022 pela seguinte comissão examinadora

Prof. Dr. Natal Junio Pires
(Orientador) – CEFET-MG

Prof^a. Dr^a. Michelly dos Santos Oliveira
(Coorientadora) – CEFET-MG

Prof. Dr. Alexander Martin Silveira Gimenez
PPGEMIN/CEFET-MG

Prof. Me. Fernando Brandão Rodrigues da Silva
CEFET-MG

Prof. Dr. Leandro Henrique Santos
CEFET-MG

ARAXÁ-MG

2022

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 1 / 2022 - DCAX (11.57)

Nº do Protocolo: 23062.032122/2022-50

Araxá-MG, 30 de junho de 2022.

ATA DA 5ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS - MESTRADO PROFISSIONAL

Aos 30 (trinta) dias do mês de junho do ano de 2022 (dois mil e vinte dois), às 19h00min (dezenove horas), através da Plataforma Microsoft TEAMS, foi instalada a Sessão Pública para a Defesa de Dissertação do Mestrando JOÃO VICTOR DA SILVA ALVES, por meio de participação remota (*Resolução CPPG 08/2020, de 09/07/2020; Resolução CEPE 09/2020, de 17/11/2020*), sendo a banca examinadora composta pelo Prof. Dr. Natal Junio Pires (Presidente) ? CEFET-MG, Prof. Dr. Alexander Martin Silveira Gimenez (CEFET-MG), Prof. Me. Fernando Brandão Rodrigues da Silva (CEFET-MG) e Prof. Dr. Leandro Henrique Santos (CEFET-MG).

Dando início aos trabalhos o Presidente, com base no Regulamento do Programa e nas Normas que regem as Sessões de Defesa de Dissertação, concedeu ao Mestrando **João Victor da Silva Alves**, até 40 (quarenta) minutos para a apresentação do seu trabalho intitulado **?AVALIAÇÃO DOS REAGENTES MAGNAFLOC E ALGINATO DE SÓDIO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE MINERAL DE EMPRESAS DE FERTILIZANTES UTILIZANDO FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO?**, na Área de Concentração: Engenharia de Minas e Linha de Pesquisa Processamento de Minério e Rejeitos. Terminada a exposição, o Presidente da Banca examinadora passou a arguição do candidato pelos membros da banca examinadora. Dando continuidade, ainda de acordo com as normas que regem a Sessão, o Presidente solicitou aos presentes que se retirassem do recinto para que a banca examinadora procedesse a análise e decisão, anunciando, a seguir publicamente, que o Mestrando foi **aprovado** com recomendações, por unanimidade. Para constar, foi lavrada a presente ATA que, após aprovada, vai assinada pelos membros da Banca Examinadora e pelo Mestrando.

(Assinado digitalmente em 01/07/2022 08:15)
ALEXANDER MARTIN SILVEIRA GIMENEZ
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
CTMINAX (11.50.20)
Matricula: 2152246

(Assinado digitalmente em 01/07/2022 09:31)
FERNANDO BRANDAO RODRIGUES DA SILVA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
CEMIAX (11.51.17)
Matricula: 1414538

(Assinado digitalmente em 01/07/2022 08:00)
LEANDRO HENRIQUE SANTOS
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DMCAX (11.57.04)
Matricula: 1856063

(Assinado digitalmente em 30/06/2022 22:12)
NATAL JUNIO PIRES
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DFGAX (11.57.03)
Matricula: 1645579

(Assinado digitalmente em 30/06/2022 22:19)
JOAO VICTOR DA SILVA ALVES
DISCENTE
Matricula: 20195006461

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp>
informando seu número: **1**, ano: **2022**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **30/06/2022**
e o código de verificação: **89e875d225**

À minha família,
Sebastiana Aparecida de Almeida (mãe) e
Guilherme Gaspar Vaz de Almeida (Irmão)

Agradecimentos

À Deus por tudo.

À minha mãe Sebastiana Aparecida de Almeida por tudo que fez por mim e pela nossa família.

Ao CEFET-MG por possibilitar minha qualificação e a empresa mineradora de fertilizantes pelo fornecimento das amostras.

Um especial agradecimento ao professor Natal Junio Pires e à professora Michelly dos Santos Oliveira, muito obrigado por tudo que fizeram por mim e pelo CEFET-MG.

Ao Patrick Teixeira Oliveira por todo apoio neste trabalho.

Aos professores Alexander Martin Silveira Gimenez, Fernando Brandão Rodrigues da Silva e Leandro Henrique Santos pelo empenho na avaliação deste trabalho.

Ao colega Guilherme Henrique Ferreira Silva pela ajuda durante toda parte experimental do trabalho.

Por fim, agradeço a todos que me ajudaram tanto na formação profissional quanto no cumprimento deste trabalho.

Resumo

A água é um recurso estratégico para a mineração, principalmente no beneficiamento de minérios. Com isso, o melhor aproveitamento deste recurso, incluindo a sua reutilização, é primordial dada sua escassez e restrições ambientais cada vez mais rigorosas. No entanto, o reuso da água, principalmente na flotação, pode reduzir a eficiência do processo, devido à presença dos vários íons nela dissolvidos. Para a flotação do minério fosfático, os íons magnésio, fluoreto, fosfato e cálcio ocorrem com frequência na água de reuso e podem impactar nos resultados da flotação. Neste sentido, este trabalho visou obter uma água de melhor qualidade através de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido (FAD), de forma a possibilitar o seu reuso e assim poder reutilizá-la na flotação de apatita. Para desenvolver este trabalho, foram coletadas amostras de água de reuso (Barragem de rejeitos), água nova e amostras de minério de uma empresa de fertilizantes localizada no Alto Paranaíba. Foi realizado um planejamento fatorial para avaliar o tratamento da água de reuso utilizando os reagentes Magnafloc e Alginato de sódio. Com isso, foi obtida uma água tratada de melhor qualidade podendo a mesma vir a ser utilizada na flotação de apatita. Também foram realizados testes de flotação de apatita usando água de reuso sem tratamento e água nova para que fosse possível comparar a eficiência da flotação. Com este trabalho, conseguiu-se uma remoção de 91,6% de magnésio e 66,4% de cálcio do efluente com o tratamento via coagulação, floculação e FAD. Esta técnica demonstrou potencial para ser uma solução conveniente para o tratamento deste efluente, tanto para o reuso na flotação de apatita quanto para a devolução aos mananciais.

Palavras-chave: Reuso de água; FAD; flotação de minério fosfático; tratamento de efluentes; planejamento fatorial.

Abstract

Water is a strategic resource for mining, especially in the processing of ores. Thus, the best use of this resource, including its reuse, is essential given its scarcity and increasingly stringent environmental restrictions. However, the reuse of water, especially in flotation, can reduce the efficiency of the process, due to the presence of the various ions dissolved in it. For phosphate ore flotation, magnesium, fluoride, phosphate and calcium ions frequently occur in reuse water and can impact flotation results. In this sense, this work aimed to obtain a better quality water through coagulation, flocculation and dissolved air flotation (FAD), in order to enable its reuse and thus be able to reuse it in the apatite flotation. To develop this work, samples of reused water (tailings dam), new water and ore samples were collected from a fertilizer company located in Alto Paranaíba. A factorial design was carried out to evaluate the treatment of reuse water using the reagents Magnafloc and Sodium Alginate. With this work, 91.6% of magnesium and 66.4% of calcium were removed from the effluent with treatment via coagulation, flocculation and FAD. This technique has shown potential to be a solution for the treatment of this effluent, for the reuse in the apatite flotation as a return technique to the water sources.

Keywords: Water reuse; FAD; phosphate ore flotation; effluent treatment; factorial design.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Cristais de apatita exibindo a combinação do prisma predominante {1010} e a bipirâmide hexagonal {1011} em uma matriz de calcita.	25
Figura 2.2 – Fluxograma de concentração.	29
Figura 2.3 – Principais consumidores de água.	30
Figura 2.4 – (a) Gráfico de concentração para 1×10^{-3} mol/L de cálcio, nas condições padrão de pressão e temperatura. (b) Gráfico de concentração para 1×10^{-4} mol/L de magnésio, nas condições padrão de pressão e temperatura. (c) Gráfico de concentração para 1×10^{-3} mol/L de fosfato, nas condições padrão de pressão e temperatura. (d) Gráfico de concentração para 1×10^{-4} mol/L de fluoreto, nas condições padrão de pressão e temperatura.	33
Figura 2.5 – Efeito dos íons na flotação da apatita.	34
Figura 2.6 – Efeito dos íons na flotação da apatita.	35
Figura 2.7 – Efeito dos íons no gasto de NaOH para o condicionamento da apatita.	36
Figura 2.8 – Flotabilidade, em pH 8, dos minerais apatita, calcita e dolomita: (a) minério flogopitítico, polpa mineral com íons cálcio/magnésio na proporção de 1:1 e concentração de oleato de potássio de 13,34 mg/L e (b) minério foscorítico, polpa mineral com íons cálcio/magnésio na proporção de 2:1 e concentração de oleato de potássio de 10,67 mg/L.	36
Figura 2.9 – Efeito dos íons no teor de P_2O_5 do concentrado de apatita	37
Figura 2.10 – Adsorção dos íons cálcio e magnésio na estrutura/cadeia do alginato.	41
Figura 2.11 – Potencial zeta <i>versus</i> concentração de eletrólito.	42
Figura 2.12 – Influência da concentração de alumínio e do pH na formação de espécies hidrolisadas: (a) $Al_T = 1 \times 10^{-6}$ mol/L e (b) $Al_T = 3 \times 10^{-4}$ mol/L	43
Figura 2.13 – Tipos de adsorção de polímeros.	44
Figura 2.14 – Fases na floculação com o mecanismo de pontes: (a) difusão dos polímeros; (b) conformação das cadeias poliméricas; (c) formação dos flocos; (d) crescimento dos flocos.	45

Figura 2.15 – Representação esquemática do equipamento de flotação por ar dissolvido. .	46
Figura 2.16 – Floco de carvão ativado aderido às microbolhas do sistema FAD.	47
Figura 2.17 – Liberação de microbolhas e foto para medição das microbolhas.	47
Figura 2.18 – Representação esquemática do processo de cavitação.	48
Figura 2.19 – Influência da pressão de saturação no tamanho das microbolhas: (a) 294 kPa, (b) 392 kPa, (c) 490 kPa e (d) 588 kPa.	49
Figura 3.1 – Fluxograma referente à preparação da amostra de minério.	52
Figura 3.2 – Peneirador suspenso.	54
Figura 3.3 – Flotação em coluna: (a) esquema dos componentes da coluna de flotação; (b) imagem real do equipamento utilizado.	55
Figura 4.1 – Análise granulométrica da alimentação.	67
Figura 4.2 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a remoção de magnésio. . .	74
Figura 4.3 – Gráfico normal dos efeitos padronizados para a remoção de magnésio. . . .	75
Figura 4.4 – Teste de normalidade para os resíduos estudentizados.	77
Figura 4.5 – Resíduos estudentizados <i>versus</i> valores ajustados.	78
Figura 4.6 – Gráfico dos efeitos principais.	79
Figura 4.7 – Gráfico de otimização.	80
Figura 4.8 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.	83
Figura 4.9 – Gráfico normal dos efeitos padronizados.	84
Figura 4.10 – Teste de normalidade para os resíduos estudentizados.	86
Figura 4.11 – Resíduos estudentizados <i>versus</i> valores ajustados.	87
Figura 4.12 – Gráfico dos efeitos principais.	88
Figura 4.13 – Gráfico de otimização.	89

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Produção beneficiada das principais substâncias minerais do Brasil.	21
Tabela 2.2 – Minerais do grupo da apatita.	26
Tabela 2.3 – Influência dos íons e suas interações.	35
Tabela 2.4 – Classificação dos principais floculantes.	44
Tabela 3.1 – Peneiras usadas para a análise granulométrica.	54
Tabela 3.2 – Ensaios realizados de flotação por ar disperso.	56
Tabela 3.3 – Planejamento fatorial FAD 1.	63
Tabela 3.4 – Planejamento fatorial FAD 2.	64
Tabela 4.1 – Resultado das análises de picnometria.	66
Tabela 4.2 – Composição química da amostra primária em %.	67
Tabela 4.3 – Ensaios de flotação realizados por ar disperso.	68
Tabela 4.4 – Concentrações dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no efluente da barragem de rejeitos. . .	69
Tabela 4.5 – Turbidez dos efluentes.	70
Tabela 4.6 – pH dos efluentes.	70
Tabela 4.7 – Concentração dos íons no efluente e água nova.	70
Tabela 4.8 – Planejamento fatorial FAD 1.	72
Tabela 4.9 – ANOVA para o planejamento fatorial de remoção de Mg^{2+} com Magnafloc. .	73
Tabela 4.10 – Sumário do modelo.	75
Tabela 4.11 – ANOVA após seleção das variáveis (“limpeza do modelo”).	76
Tabela 4.12 – Sumário de modelo após retirados os termos não significativos.	76
Tabela 4.13 – Planejamento fatorial FAD 2.	82
Tabela 4.14 – ANOVA para o planejamento fatorial de remoção de Ca^{2+} com Alginato. . .	82
Tabela 4.15 – Sumário do modelo.	84
Tabela 4.16 – ANOVA após “limpeza do modelo”.	85
Tabela 4.17 – Sumário do modelo após retirada dos termos não significativos.	85
Tabela 4.18 – Parâmetros do ensaio único.	89

Lista de abreviaturas e siglas

ANA	Agência Nacional de Águas.
CEFET-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.
cm	Centímetros.
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral.
FAD	Flotação por Ar Dissolvido.
g	Gramas.
Int	Interação.
IPM	Indicador da Produção Mineral.
kg	Quilogramas.
kgf	Quilogramas-força.
l ou L	Litros.
m	Metros.
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego.
mg	Miligramas.
min	Minutos
mV	Milivolts.
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica. ONU – Organização das Nações Unidas.
PAC	Policloreto de alumínio.

pH	Potencial hidrogeniônico.
PNRH	Plano Nacional de Recursos Hídricos.
Psat	Pressão de saturação.
ROM	Run of mine.
rpm	Rotações por minuto.
s	Segundos.
t	Toneladas.
μm	Micrômetros.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Mineração	20
2.2	Minério fosfático	21
2.3	Apatita	24
2.4	Beneficiamento de minérios fosfáticos	26
2.5	Usina de concentração	28
2.6	Recursos hídricos e reuso	29
2.7	Influência dos íons na flotação de minério fosfático	31
2.8	Tratamento de Efluente	38
2.9	Coagulação	41
2.10	Floculação	43
2.11	Flotação por Ar Dissolvido – FAD	45
2.11.1	Dissolução do ar na água	47
2.11.2	Redução da pressão com a formação das microbolhas	48
2.11.3	Adesão Bolha-Partícula	49
3	METODOLOGIA	51
3.1	Origem e preparação do minério	51
3.1.1	Picnometria	52
3.1.2	Análise Granulométrica	53
3.1.3	Fluorescência de Raios X	53
3.2	Descrição do procedimento utilizado na flotação de apatita	55
3.3	Ensaio de flotação da apatita	56
3.4	Análise da eficiência da flotação de apatita	56
3.5	Origem e tratamento de efluente mineral	57

3.6	Caracterização do efluente mineral	57
3.7	Descrição do procedimento utilizado: FAD	61
3.8	Ensaio realizado: FAD 1	61
3.9	Ensaio realizado: FAD 2	63
3.10	Análise da eficiência: FAD	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	Ensaio de picnometria	66
4.2	Análise granulométrica	66
4.3	Fluorescência de raios X	67
4.4	Análise da eficiência da flotação de apatita	68
4.5	Resultados da caracterização do efluente mineral	69
4.6	Avaliação do reagente Magnafloc na remoção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no “efluente simulado” – FAD 1	71
4.7	Avaliação do reagente Alginato na remoção dos íons Ca^{2+} no “efluente simulado” – FAD 2	81
5	CONCLUSÕES	91
	Referências	93

INTRODUÇÃO

A escassez de água aliada às restrições ambientais cada vez maiores e seu alto custo, exigem estudos para aumentar o seu reuso (DEBOER & LINSTEDT, 1985). No cenário atual, os problemas climáticos, juntamente com o aumento do consumo e poluição demandam uma gestão eficiente dos recursos hídricos (ANA, 2021). Com isso, a reutilização da água na indústria é fundamental, sendo reconhecida como um recurso estratégico. No entanto, faltam estudos e investimentos para viabilizar o seu reuso (SANTOS, 2014).

A reutilização da água na mineração, mais especificamente na flotação, pode causar efeitos negativos no processo, devido à presença de compostos inorgânicos e orgânicos dissolvidos (RAO & FINCH, 1989). No que se refere à flotação de apatita, esta é extremamente prejudicada pela presença de contaminantes na água, tais como magnésio, fluoreto, fosfato e cálcio (SANTOS, 2014).

Diante do problema mencionado, cabe o questionamento de como atingir a mesma qualidade do concentrado final na flotação da apatita usando água de barragem de rejeitos. Uma possível solução seria purificar a água da barragem de rejeitos através dos processos de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido e utilizá-la na flotação de apatita, visto que estes processos se mostram eficientes na remoção de íons presentes em água. A partir desta hipótese, a proposta deste trabalho consistiu na melhoria da qualidade da água de efluente mineral através da coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido (FAD), visando a sua reutilização na flotação de apatita.

Este trabalho também visou determinar as condições experimentais ótimas dos processos de coagulação, floculação e do sistema FAD que possibilitassem a remoção da carga iônica da água de barragem de rejeitos, bem como avaliar as potencialidades dos reagentes Magnafloc e Alginato de sódio nesse processo. Além de comparar as eficiências das flotações de apatita usando a água do efluente mineral em relação à flotação empregando água oriunda de outras fontes.

Ainda em relação à problemática da água, sabe-se que, na atualidade, é praticamente impossível o uso somente de água nova nas indústrias, uma vez que as mesmas possuem outorgas que limitam o uso desta. Dessa forma, a água de reuso é fundamental no beneficiamento do minério fosfático, entre outros. Portanto, diante das informações levantadas, sabendo-se da relevância do beneficiamento da rocha fosfática, da impossibilidade do beneficiamento de rocha fosfática a seco na região do Alto Paranaíba, conhecendo a grande influência dos íons que prejudicam o processo de flotação do minério fosfático existentes na água de processo e que prejudicam a eficiência da flotação de apatita, justifica-se o estudo para a obtenção de água de reutilização de melhor qualidade através dos processos de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido visando à melhoria na flotação de apatita quando da utilização da água de reuso.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na seção 2 estão descritos os principais conceitos que darão embasamento para toda a pesquisa.

2.1 Mineração

A mineração é uma atividade de natureza econômica e pode ser definida como a extração de minerais existentes no solo e/ou nas rochas (DNPM, 2019). De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), a mineração é um conjunto de atividades que envolve extração, elaboração e beneficiamento de minerais a fim de torná-los comercializáveis (DNPM, 2019).

Neste sentido, o decreto [Lei N° 9406, de 12 de junho de 2018](#), define a mineração de uma forma mais ampla, como sendo a atividade que engloba pesquisa, desenvolvimento da mina, lavra, beneficiamento de minérios, venda dos minérios, reuso dos rejeitos, estéreis e fechamento da mina.

Antes mesmo de ser definida desta forma, a mineração tem relevância no país desde a história da ocupação do território brasileiro. Os portugueses conheciam bem este ofício e vieram em busca de substâncias minerais (principalmente o ouro). Desde 1960 a mineração é considerada um dos principais setores da economia, de forma a colaborar com o desenvolvimento da nação. A demanda mundial por recursos minerais e o crescimento populacional indicam que o mercado da mineração estará em alta por muito tempo (ENRIQUEZ *et al.*, 2010). Atualmente no Brasil, este mercado está em alta, dado que no segundo semestre de 2020 o Indicador da Produção Mineral (IPM) cresceu 2,4% em relação ao primeiro semestre do mesmo ano e houve um aumento de 63,7% nos preços do setor (ANM, 2020).

Em decorrência da alta na produção, toda a mineração no Brasil gera muitos postos de trabalho, cuja remuneração tem salários superiores à média nacional. Em 2018, segundo dados do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE), é uma das atividades que mais arrecadam impostos.

2.2 Minério fosfático

Ainda sobre mineração, a produção da indústria extrativa mineral no Brasil em 2016 foi de R\$55,6 bilhões e a indústria de transformação mineral atingiu R\$254,5 bilhões. A [Tabela 2.1](#) mostra as principais substâncias minerais beneficiadas no Brasil (ANM, 2017).

Tabela 2.1: Produção beneficiada das principais substâncias minerais do Brasil.

Substância	Unidade	2014 ^(r)	2015 ^(r)	2016	(%) Mundo 2016
Aço Bruto	(t)	33.912.000	33.256.000	31.275.000	1,9
Água Mineral ^{1,r}	10 ³ l	10.781.273	11.053.238	10.105.235	nd
Alumínio - Bauxita	(t)	34.376.350	35.715.410	37.389.100	13,14
Alumínio ²	(t)	1.513.000	1.374.200	1.374.700	nd
Areia para Construção	(t)	391.765.746	349.087.558	312.042.680	nd
Barita (contido) ^{22,r}	(t)	-	17.760	12.133	1,55
Bentonita ^{3,r}	(t)	394.386	401.844	352.920	2,19
Brita e Cascalho	(t)	308.828.808	261.021.833	236.387.365	nd
Cal	-	nd	nd	nd	nd
Calcário Agrícola	(t)	34.038.000	29.433.000	32.469.000	nd
Carvão Mineral ^{4,r}	(t)	7.723.299	6.899.484	6.062.760	0,1
Caulim ^{22,r}	(t)	2.055.000	1.809.000	1.737.000	5
Chumbo ⁵	(t)	10.978	9.440	8.134	0,2
Cimento ^r	(t)	70.917.000	64.874.000	57.630.000	1,4
Cobalto ⁶	(t)	1.350	1.300	400	0,7
Cobre ^{2,r}	(t)	236.685	270.469	264.058	1,7
Crisotila ⁷	(t)	311.227	232.052	177.677	8,88
Cromo ⁸	(t)	716.951	526.744	426.337	1,38
Diamante ^r	ct	70.611	31.825	183.515	0,1

Continua na próxima página

Tabela 2.1: Produção beneficiada das principais substâncias minerais do Brasil. (Continuação...)

Diatomita ²²	(t)	2.822	2.830	3.130	0,6
Enxofre ^r	(t)	550.000	514.000	-	0,7
Estanho ⁶	(t)	22.334	16.531	17.235	7,23
Felspato ²²	(t)	313.328	456.309	295.778	1,3
Ferro	(t)	411.182.786	430.838.137	421.358.009	18,9
Fluorita ⁹	(t)	20.600	23.623	18.260	0,3
Fosfato ¹⁰	(t)	6.513.000	6.100.000	5.850.000	2,24
Gipsita ¹¹	(t)	3.471.328	3.161.856	2.674.154	1
Grafita Natural ¹⁰	(t)	87.026	81.762	61.687	5,2
Lítio ¹⁰	(t)	8.519	5.781	8.804	1,2
Magnesita ²²	(t)	1.423.211	1.621.425	1.652.424	5,88
Manganês ^{10,r}	(t)	2.723	2.868	2.811	7,3
Mica	(t)	nd	nd	nd	nd
Molibdênio	(t)	nd	nd	nd	nd
Nióbio ⁵	(t)	88.771	80.465	80.670	93,1
Níquel ^{13,r}	(t)	65.965	46.286	53.062	6
Ouro	(kg)	81.038	82.913	93.921	2,6
Potássio ¹⁴	(t)	311.021	304.018	316.429	0,82
Prata ²	(kg)	67.100	73.300	70.000	0,2(5)
Quartzo	(t)	7.163	7.036	13.830	nd
Rochas Ornam. e de Revestimento	(t)	10.130.000	9.500.000	9.300.000	6,4
Sal ¹⁵	(t)	7.501.051	7.676.015	7.510.314	2,94
Talco e Pirofilita ¹¹	(t)	531.938	481.687	494.157	6
Tântalo ^{5,r}	(t)	313	268	125	11,63
Terras Raras ¹⁶	(t)	-	1.625	4.525	0

Continua na próxima página

Tabela 2.1: Produção beneficiada das principais substâncias minerais do Brasil. (Continuação...)

Titânio ¹⁷	(t)	83.112	80.975	66.507	1,01
Tungstênio ⁵	(t)	677	432	323	0,56
Vanádio	(t)	1.032	5.810	7.966	10,2
Vermiculita	(t)	58.000	49.000	72.000	17,7
Zinco ⁶	(t)	246.120	270.714	284.458	1,2
Zircônio ^{10,r}	(t)	23.659	22.647	21.302	1,46

Nota: ¹Água Engarrafada + Ing. Fonte + Prod. Ind.; ²Metal Primário + Secundário; ³Bentonita Moída Seca + Ativada; ⁴Carvão Beneficiado Energético + Finos(p/ metalurgia, energia, indústria e outros); ⁵Metal Contido no Concentrado; ⁶Metal Primário; ⁷Fibras; ⁸Minério Lump + concentrado de cromita; ⁹Fluorita Grau Ácido + Grau Metalúrgico; ¹⁰Concentrado; ¹¹Minério Bruto (ROM); ¹²Ferro-Molibdênio; ¹³Ni contido no Matte + Liga FeNi + Eletrolítico; ¹⁴Equivalente K₂O; ¹⁵Sal-gema + Sal marinho; ¹⁶Monazita; ¹⁷Concentrado de Ilmenita + Rutilo; ¹⁸Produção Bruta + Beneficiada; ¹⁹% mundial do tântalo contido nas ligas; ²⁰% mundial do titânio contido em ilmenita; ²¹% mundial do concentrado de zinco; ²²Produção Beneficiada; ²³Metal contido no minério; ²⁴Pentóxido de vanádio.

Fonte: ANM, 2017

Agora, falando mais especificamente sobre o minério fosfático e conforme mostra a [Tabela 2.1](#), no ano de 2016, a produção beneficiada de rocha fosfática gerou 5,8 Mt de concentrado com 35% de P₂O₅. Este resultado foi obtido a partir de 33,4 Mt de *Run of Mine* (ROM) com 10,5% de P₂O₅, em média, sendo que a empresa Vale Fertilizantes foi a maior produtora. Comparado ao ano anterior, a produção caiu quase 5%, o que pode ser justificado devido às restrições operacionais e alterações da qualidade do minério da maior mina do Brasil, localizada em Tapira-MG (ANM, 2017).

Além da mina de Tapira-MG, as principais minas brasileiras estão nos municípios de Catalão e Ouidor-GO, Araxá-MG, Cajati-SP, Angico dos Dias-BA, as quais somam 93% da produção. Este percentual deve aumentar com a produção nos municípios de Salitre-MG e Patrocínio-MG (ANM, 2017).

Os minérios extraídos nestas minas de fosfato são compostos por rochas fosfáticas ricas em minerais de apatita, com teores que variam de 5 a 22% de P₂O₅. Após tratamento, o concentrado pode atingir até 38% (LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008). Contudo, o fosfato é um recurso não-renovável e tem enorme importância, pois ele é a matéria-prima que contém o fósforo, um

macronutriente fundamental para a produção agrícola (SIS & CHANDER, 2003). E, em uma sociedade crescente em termos de população, tem-se uma demanda por alimentos que aumenta na mesma proporção. Consequentemente, a necessidade cada vez maior de rocha fosfática para a produção de fertilizantes, tem relação direta com o aumento da população. Isso impõe ao setor de mineração, desafios enormes em termos de desenvolvimento de processos com altos rendimentos, e ao mesmo tempo, que tenham os menores impactos possíveis sobre o meio ambiente. Tudo isto coloca a água em posição de grande preocupação, quer seja pela demanda de volumes cada vez maiores, quer seja pela qualidade da água que é devolvida à natureza.

2.3 Apatita

A apatita é o mineral-minério que compõe o minério fosfático abordado na seção anterior. Este mineral é fundamental na produção de fertilizantes, inseticidas, pasta de dente, entre outras aplicações (CHANDER e FUERSTENAU, 1979). A apatita pertence à família dos fosfatos, e alguns exemplos que compõem esta classe são: cloroapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH})]$, fluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_3(\text{F}, \text{OH})]$, hidroxiapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})]$, carbonato-apatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})]$ e carbonato-fluorapatita (francolita) $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}, \text{OH})]$ (LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008). Os principais fosfatos que ocorrem nas minas brasileiras são fluorapatitas e hidroxiapatitas, contudo é comum a ocorrência das carbonato-apatita e carbonato-fluorapatita.

Além da composição, as propriedades físicas da apatita são importantes para este trabalho. Características como a densidade da apatita, que está entre 3,1 e 3,2 g/cm³, sendo caracterizada por seus cristais, sua cor e sua dureza, fazem parte de um conjunto de qualidades relevantes quando se trabalha com este mineral. Geralmente seus cristais possuem hábitos prismático, tabulares, granulares ou compactos, conforme ilustrado na [Figura 2.1](#).

De maneira mais geral, a apatita possui fórmula geral $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Z}_2$, onde M representa um cátion alcalino (Ca, Pb, Sr, Zn, Na, Be, Cd, ETR (elementos terras raras), Sc, Mg, Mn), X é um átomo que gera um íon trivalente (P, Si, S, C, Cr, As, V) e Z trata-se de um ânion monovalente (F, Cl, OH, Br) (LAPIDO-LOUREIRO, 2008; OLIVEIRA, 2004).

Segundo FUERSTENAU (1962), HANNA e SOMASUNDARAN (1976), devido à imensa possibilidade de elementos químicos que ocorrem junto à apatita, as propriedades de superfície de cada

Figura 2.1 – Cristais de apatita exibindo a combinação do prisma predominante $\{10\bar{1}0\}$ e a bipirâmide hexagonal $\{10\bar{1}1\}$ em uma matriz de calcita.



Fonte: OKRUSCH & FRIMMEL (2019).

fosfato variam muito de um depósito para outro. Devido às substituições iônicas, característica dos fosfatos, haverá respostas diferentes na flotação de apatitas de diferentes reservas. A [Tabela 2.2](#) apresenta a família de minerais de apatita (CHULA, 2004).

Tabela 2.2 – Minerais do grupo da apatita.

Mineral	Fórmula química
Fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Cloroapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Carbonatohidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$
Carbonatofluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$
Esvabita	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$
Turneureita	$\text{Ca}_5[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_3\text{Cl}$
Johnbaumita	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$
Fermorita	$(\text{Ca}, \text{Sr})_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Fluorcafita	$\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Estrôncioapatita	$(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
Belovita – (Ce)	$\text{Sr}_3\text{Na}(\text{Ce}, \text{La})(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Belovita – (La)	$\text{Sr}_3\text{Na}(\text{La}, \text{Ce})(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Alforsita	$\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Morelandita	$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb})_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hedifana	$\text{Pb}_3\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Piromorfita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Mimetita	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Clinomimetita	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Vanadinita	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$

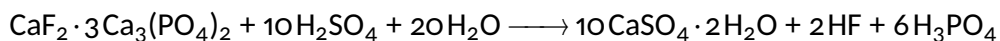
Fonte: Chula, 2004

2.4 Beneficiamento de minérios fosfáticos

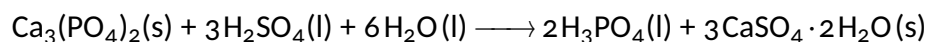
A partir de um melhor entendimento sobre a apatita, iniciaremos a seção beneficiamento de minérios fosfáticos, que é a quarta fase da mineração de acordo com a [Lei N° 9406 de 12 de junho de 2018](#), abordada na [seção 2.1](#). As etapas do processo de beneficiamento de minérios são, geralmente: britagem, moagem, classificação, concentração, separação sólido-líquido e operações auxiliares (LÁPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008; ABOUZEID, 2008).

Ao final destas etapas espera-se obter um produto composto basicamente pelo mineral-minério (concentrado) e outro produto composto basicamente por minerais de ganga (rejeito). Para o minério fosfático, o beneficiamento visa separar os minerais de ganga dos minerais de apatita.

Este processo é fundamental para a produção de ácido fosfórico (H_3PO_4), em um dos processos utilizados na produção do fertilizante. A reação a seguir é ilustrativa do processo de produção do ácido referido anteriormente (SHREVE & BRINK JR., 1997).

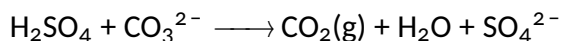


Ou de uma forma um pouco mais simplificada tem-se:



Vale ressaltar, de acordo com as reações anteriores, que a “participação” da água no processo se dá tanto do ponto de vista químico (se envolve nas reações) quanto do ponto de vista físico.

Na etapa de acidulação, os carbonatos, presentes nos minerais de ganga, aumentam excessivamente o consumo de ácido sulfúrico usado na solubilização do fosfato e segundo Peng e Gu (2005), o alto teor de carbonatos formam um material gelatinoso, o que prejudica a filtração de ácido fosfórico. A reação a seguir ilustra esse consumo indesejado de ácido.



Dessa forma, percebe-se que o íon carbonato consome o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o qual deveria reagir apenas com o minério fosfático.

Como visto anteriormente, o processo de produção do fertilizante pode ser ineficiente devido à presença de carbonatos. No entanto, outros compostos também podem atrapalhar este processo. Para evitar este problema, existem especificações a serem atingidas para o concentrado apatítico usado na produção de fertilizantes. São elas: teor de P_2O_5 acima de 30%, teor de MgO menor que 1% e relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ menor que 1,6. Diante destas exigências, quando o minério não possui esses parâmetros faz-se necessário o beneficiamento e a concentração por flotação (SIS & CHANDER, 2003).

Devido a estas especificações de concentrado, os depósitos fosfáticos de origem sedimentar, por exemplo, precisam ser beneficiados e tratados por flotação quando possuem gangas silicatadas. Por outro lado, a flotação é ineficiente para os depósitos fosfáticos sedimentares com gangas carbonatadas. Uma solução para o beneficiamento destes depósitos é a concentração por

calcinação, no entanto, é um processo de alto consumo de energia e apresenta um produto com qualidade inferior (ABOUZEID, 2008; SIS & CHANDER, 2003).

Um exemplo de beneficiamento para um minério fosfático silicatado é o processo de flotação *Crago Double Float*, utilizado na Flórida (ABOUZEID, 2008; SIS & CHANDER, 2003). Neste processo o minério é deslamado, classificado, condicionado com ácidos graxos e óleo combustível em pH 9,0–9,5 antes de ser flotado na etapa *rougher*. O concentrado *rougher* (18,5–25,0% de P_2O_5) vai para a acidificação com ácido sulfúrico para a retirar o coletor das partículas de apatita e segue para a etapa *cleaner* (gerando um concentrado com 30% de P_2O_5), que consiste em uma flotação reversa dos silicatos com um coletor catiônico (amina) em pH 7,0 (SIS & CHANDER, 2003).

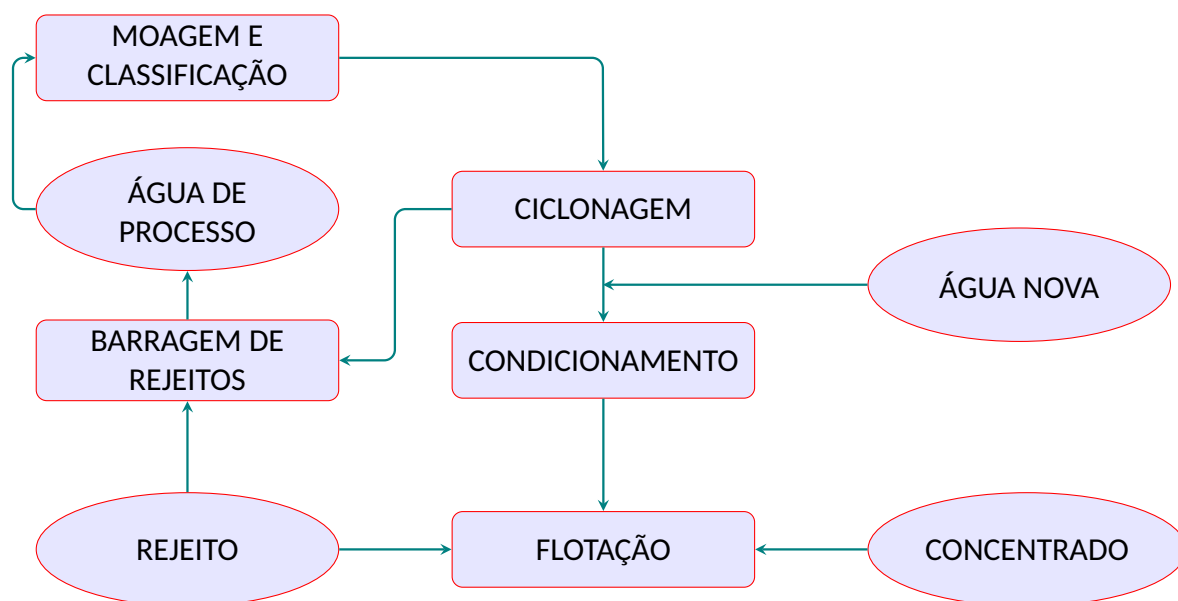
2.5 Usina de concentração

Conforme explicado na seção anterior, a definição de rota de beneficiamento do minério fosfático depende da formação geológica local e, ocorre com maior frequência por via úmida. Na literatura existem vários fluxogramas típicos de usinas de beneficiamento de minério fosfático. Na [Figura 2.2](#) está representado um fluxograma descritivo bastante comum do processo de concentração de minério fosfático por flotação.

Neste circuito, a água de processo captada da barragem de rejeitos é utilizada para formar a polpa mineral na etapa de moagem e classificação. O minério proveniente desta etapa alimenta a ciclonagem, que tem o objetivo de separar as lamas do minério ultrafino. O *overflow* compõe as lamas e é enviado à barragem de rejeitos. Já o *underflow*, compõe o minério ultrafino e alimenta a etapa de condicionamento.

Após o condicionamento, o minério segue para a etapa de flotação que gera dois produtos: o rejeito e o concentrado. Estes produtos são espessados separadamente, sendo que o rejeito é enviado à barragem de rejeitos e o concentrado geralmente é filtrado para ser transportado por caminhões rodoviários ou bombeado por mineroduto. A água que compõe a barragem de rejeitos será o efluente utilizado no presente trabalho.

Figura 2.2 – Fluxograma de concentração.



Fonte: Adaptado de Silva (2016).

2.6 Recursos hídricos e reuso

Conforme descrito na seção anterior, as usinas típicas de concentração de minério fosfático utilizam água em seu processo, água esta que é um recurso essencial para a vida na Terra. Nos últimos anos, fatores como aumento populacional, urbanização sem planejamento, industrialização e expansão agrícola são responsáveis pelo aumento na demanda de recursos hídricos e escassez da água em nosso país. Com isso, o Brasil, entre outros países, passou a reconhecer a água como um recurso não renovável. Conforme mostrado na [Figura 2.3](#), dentre os principais consumidores de água, a mineração juntamente com as termelétricas são as atividades que mais retornam água para o meio ambiente (ANA, 2017).

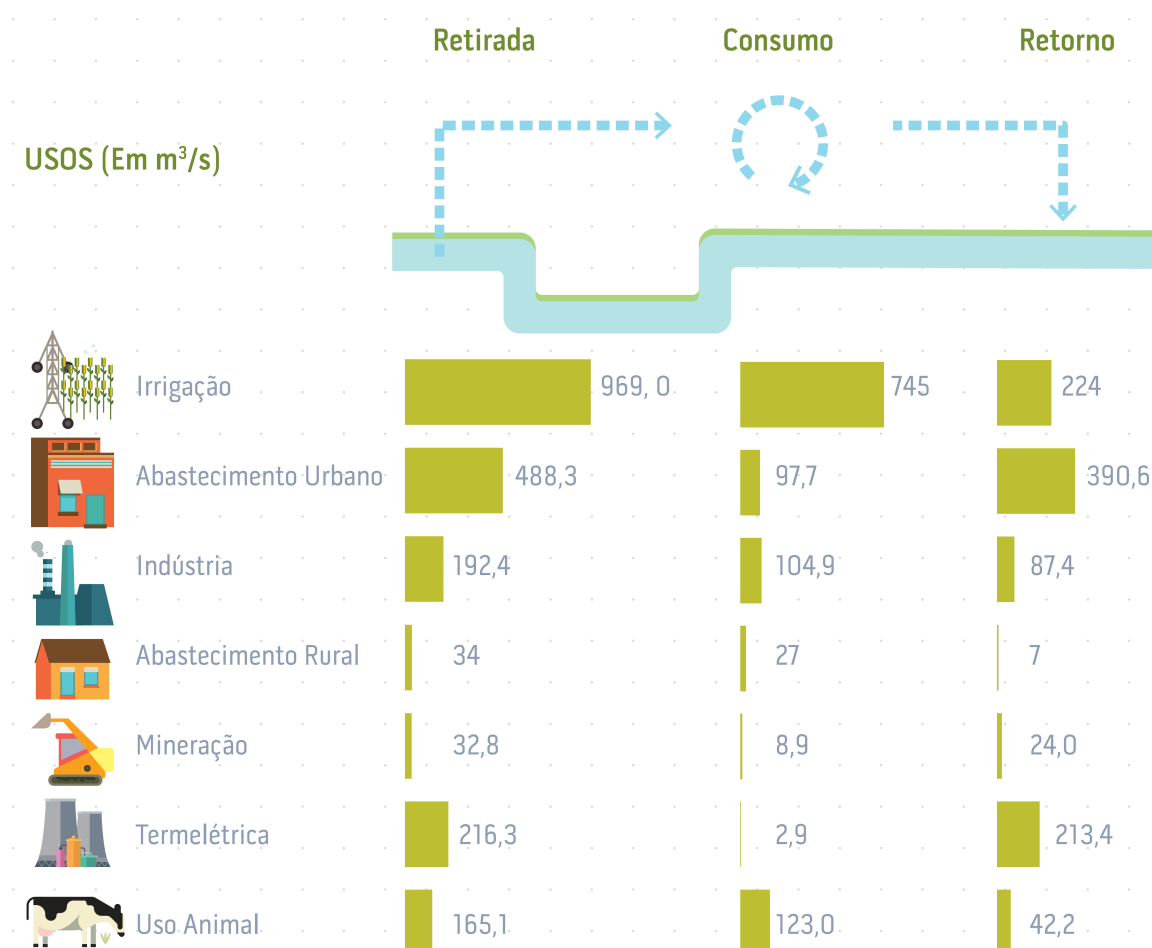
Agora, com relação à disponibilidade de água, comparado a outros países, o Brasil dispõe de boa quantidade de recursos hídricos, com aproximadamente 12% da água doce do planeta, o que motiva, infelizmente, a cultura do desperdício deste recurso. No entanto, um grande problema é a distribuição de água em seu território. Como exemplo, a região norte do país possui apenas 5% da população e 80% da quantidade de água disponível. Por outro lado, regiões litorâneas possuem 45% da população e 3% de recursos hídricos disponíveis (ANA, 2017).

Diante deste cenário, criou-se o PNRH (Plano Nacional de Recursos Hídricos) que foi instituído

pela [Resolução nº 58 do CNRH](#) (Conselho Nacional de Recursos Hídricos) implementado entre 2006 e 2020 com revisões periódicas de prioridades. Os principais objetivos deste plano são: estabelecer diretrizes e políticas públicas para a melhoria da oferta de água, levando em conta a quantidade e qualidade, gerenciar as demandas e considerar a água um insumo essencial para a implementação das políticas setoriais, sob a ótica da inclusão social e do desenvolvimento sustentável (ANA, 2017).

Esta gestão da água na mineração, um dos objetivos mencionados no PNRH, pode ser realizada através da redução de desperdícios, minimização de efluentes e maximização do reuso da água na própria mineração ou conforme a [Resolução nº 121 de 16 de dezembro de 2010](#) do CNRH, para fins agrícolas e florestais.

Figura 2.3 – Principais consumidores de água.



Fonte: ANA (2017).

Com o PNRH e o endurecimento das leis ambientais aliado aos problemas de escassez da água disponível, bem como restrições quanto ao descarte de efluentes, foram geradas demandas de

otimização dos recursos hídricos, a fim de evitar problemas decorrentes da falta de água para a população e a indústria (SANTOS, 2014).

Como pode-se observar na [Figura 2.3](#) e no PNRH, a mineração é uma atividade que demanda grandes volumes de água, os quais, normalmente são armazenados em barragens de rejeitos, podendo ser reutilizados nas usinas de beneficiamento de minérios. Com isso, o reuso da água é primordial desde que esta seja previamente tratada para remoção de seus contaminantes (íons, material particulado, reagentes químicos, etc.) (SANTOS, 2014).

Neste sentido, um dos grandes problemas enfrentados pela mineração é a necessidade cada vez maior do uso de fontes primárias de água impura com níveis elevados de íons e o uso de águas de reciclo, exemplos: águas de barragens de rejeitos, de *overflows* de espessadores e do processo de filtração (OLIVEIRA & LUZ, 2001).

2.7 Influência dos íons na flotação de minério fosfático

Diante do exposto anteriormente, é claro e evidente a importância da água e do seu reuso no beneficiamento de minérios. No entanto, o principal problema de sua reutilização é a presença de íons contaminantes que atrapalham o processo de concentração, o que de fato é algo problemático para o minério fosfático.

Os minerais apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$], fluorita [CaF_2], calcita [CaCO_3], sheelita [CaWO_4], magnetita [MgCO_3], dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], barita [BaSO_4], presentes no minério fosfático são considerados levemente solúveis, hidrofílicos, possuem propriedades superficiais semelhantes e, em contato com meio aquoso polar, liberam íons que precipitam na superfície das espécies minerais, prejudicando a adsorção seletiva dos reagentes no processo de flotação, o que resulta em uma redução de eficiência (HANNA & SOMASUNDARAN, 1976; SIS & CHANDER, 2003).

A dissolução destes minerais vai depender do mineral, do pH, da força iônica, da temperatura e da concentração de outros minerais na solução. Estes minerais dissolvidos podem sofrer complexação, adsorção, hidrólise, precipitação superficial ou *bulk*. Com isso, o equilíbrio químico influencia as propriedades interfaciais dos sólidos na polpa (HANNA & SOMASUNDARAN, 1976; OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985).

Sobre o equilíbrio químico em polpas contendo apatita, calcita e dolomita, SOMASUNDARAN *et*

al. (1985) concluíram que:

- Em certas condições de pH, a calcita pode precipitar sobre a superfície da apatita e vice-versa;
- Com quantidades micromolares de fosfato, a calcita se converte em apatita, mas são necessárias grandes quantidades de carbonatos para converter a apatita em calcita;
- Dependendo do pH, os minerais fluorita ou fluorapatita precipitam em sistemas apatita-fluoreto;
- Com uma concentração de 5×10^{-4} kmol/m³ de Mg²⁺ e pH acima de 8,8, a apatita pode ser convertida em dolomita;
- Para valores de pH acima de 8,2 a calcita é convertida em dolomita.

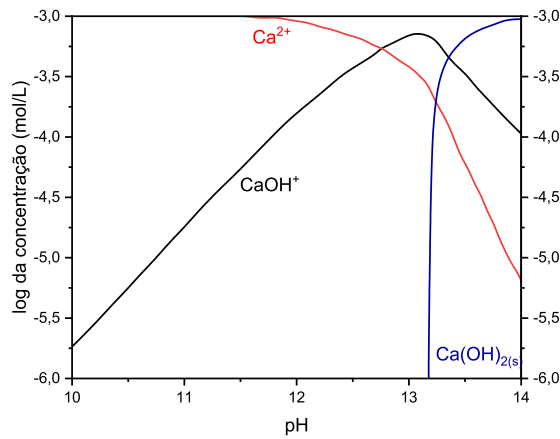
Em seu trabalho, Santos (2014) notou que os íons cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato, solubilizados em água a partir dos minerais presentes no minério fosfático, prejudicam o processo de flotação da apatita.

Para entender melhor este problema, temos os diagramas de equilíbrio para os íons: cálcio, magnésio, fosfato e fluoreto da [Figura 2.4a](#) até [Figura 2.4d](#). Observa-se que para o pH de 11,5 estão presentes as seguintes espécies: Ca²⁺, Ca(OH)⁺, Mg²⁺, Mg(OH)⁺, Mg(OH)₂, HPO₄²⁻, PO₄³⁻ e F⁻.

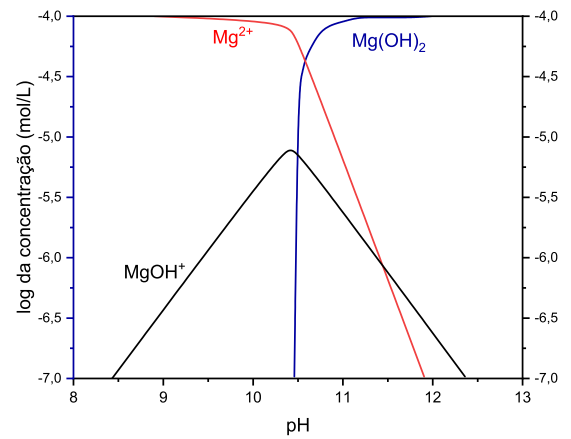
Como podemos observar nos gráficos das figuras supracitadas, a depender do valor de pH tem-se uma série de espécies iônicas em maior ou menor proporção, o que então acaba sendo um fator preponderante na performance da água de reuso no processo de flotação.

Conforme salientado anteriormente, evidencia-se que, na prática, o processo de flotação é influenciado diretamente pela presença de impurezas na água, tanto impurezas inorgânicas (íons mencionados anteriormente) quanto as orgânicas. Tal influência se dá pelo fato de que as espécies iônicas geram cargas superficiais nas partículas minerais, afetando o potencial zeta e a dupla camada elétrica (SANTOS, 2010). No caso mais específico da apatita, os íons determinantes do potencial (íons que controlam a carga de superfície do mineral e do meio aquoso) são: H⁺, OH⁻, Ca²⁺, CaOH⁺, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, F⁻, etc. (MONTE & PERES, 2002).

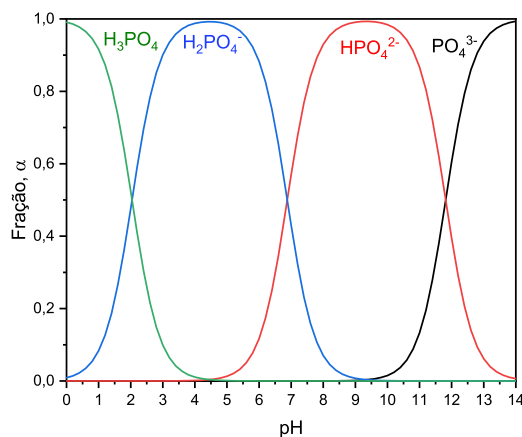
Figura 2.4 – (a) Gráfico de concentração para 1×10^{-3} mol/L de cálcio, nas condições padrão de pressão e temperatura. (b) Gráfico de concentração para 1×10^{-4} mol/L de magnésio, nas condições padrão de pressão e temperatura. (c) Gráfico de concentração para 1×10^{-3} mol/L de fosfato, nas condições padrão de pressão e temperatura. (d) Gráfico de concentração para 1×10^{-4} mol/L de fluoreto, nas condições padrão de pressão e temperatura.



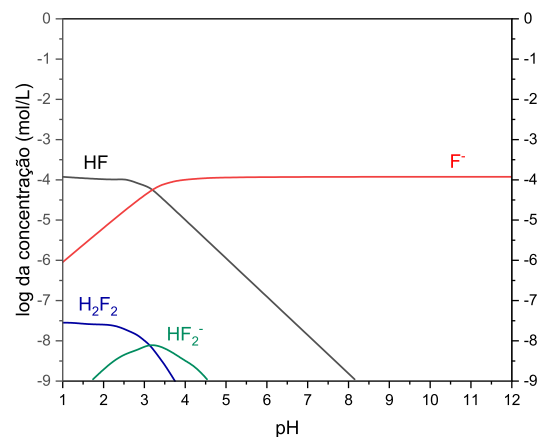
(a)



(b)



(c)



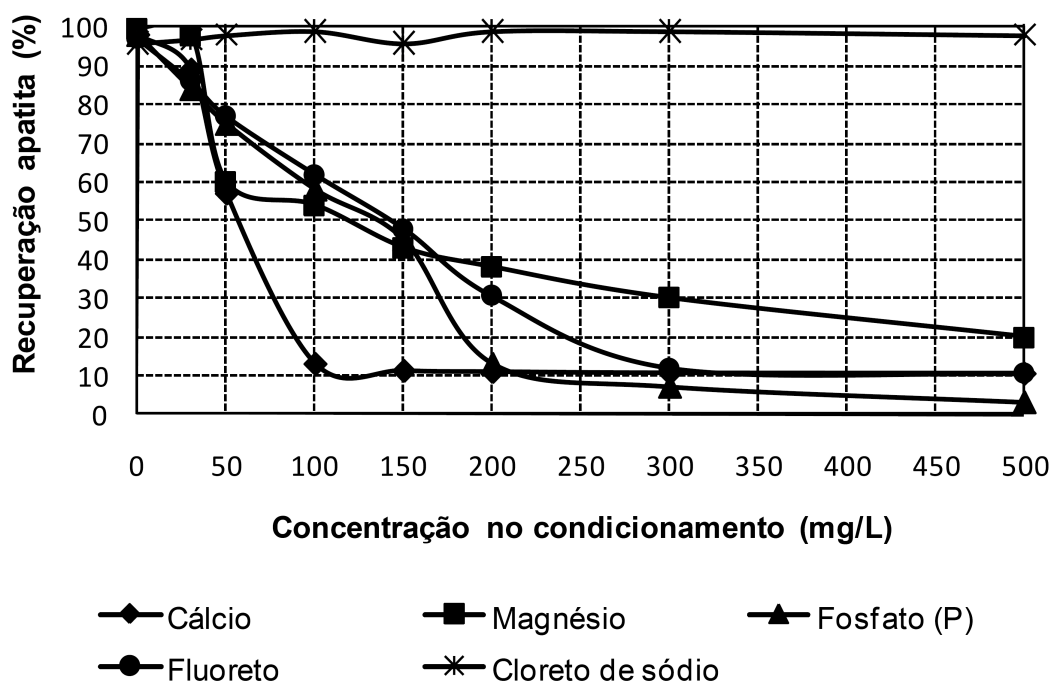
(d)

Fonte: Somasundaran *et al.* (1985).

Em seu trabalho, Guimarães e Peres (1999) também observaram a influência destes íons determinantes de potencial e constataram que, com o aumento da concentração dos íons cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato, há uma queda de recuperação na flotação da apatita e de barita, sendo este efeito mais pronunciado no caso da apatita. Por outro lado, observa-se que a alta concentração de cloreto de sódio não afeta a recuperação destes minerais, conforme ilustrado na [Figura 2.5](#).

Observaram também que, na flotação de apatita, os íons cálcio e magnésio interagem com o

Figura 2.5 – Efeito dos íons na flotação da apatita.



Fonte: Adaptado de Guimarães e Peres (1999).

reagente coletor formando sabões insolúveis, o que reduz a quantidade de reagente disponível para coletar a apatita. Já os íons fosfato e fluoreto são íons determinantes de potencial e deprimem a apatita (GUIMARÃES e PERES, 1999).

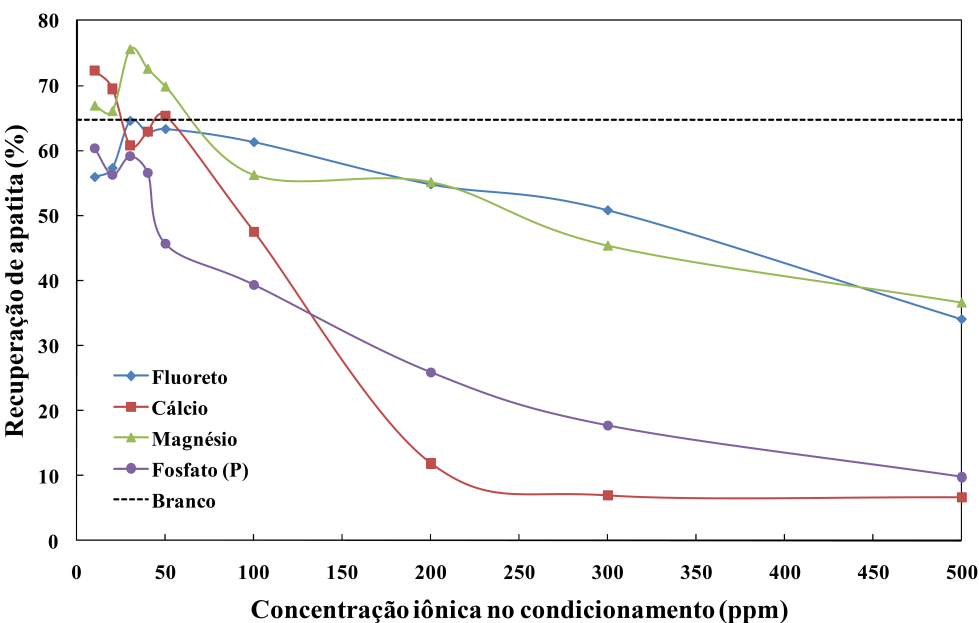
Santos (2010) observou um comportamento semelhante em seus estudos. De acordo com a [Figura 2.6](#), nota-se que a recuperação de apatita diminui com o aumento dos íons fosfato, cálcio, e fluoreto, pois são íons determinantes de potencial da fluorapatita.

Outro estudo de caso, em escala industrial, foi realizado por RODRIGUES (2013). Neste estudo também foi observado os efeitos dos íons fosfato, fluoreto, cálcio e magnésio na flotação direta de apatita. Rodrigues (2013) conclui que os íons cálcio e fosfato foram os mais prejudiciais para a flotação, seguidos de magnésio e fluoreto. A [Tabela 2.3](#), mostra os resultados de regressão dos íons, bem como a significância de cada fator e suas interações.

Outro efeito prejudicial destes íons pode ser observado na [Figura 2.7](#). Esta figura mostra que os íons magnésio (cátions) contribuem para o aumento no consumo de soda. Este efeito pode ser explicado pela formação de hidróxido de magnésio (SANTOS, 2010), uma vez que o produto de solubilidade do $Mg(OH)_2$ é relativamente baixo, o que faz com que ocorra sua precipitação em valores de pH mais elevados.

Além do alto consumo de soda, a partir de 20 mg/L de íons magnésio e cálcio, a flotabilidade

Figura 2.6 – Efeito dos íons na flotação da apatita.



Fonte: Santos (2010).

Tabela 2.3 – Influência dos íons e suas interações.

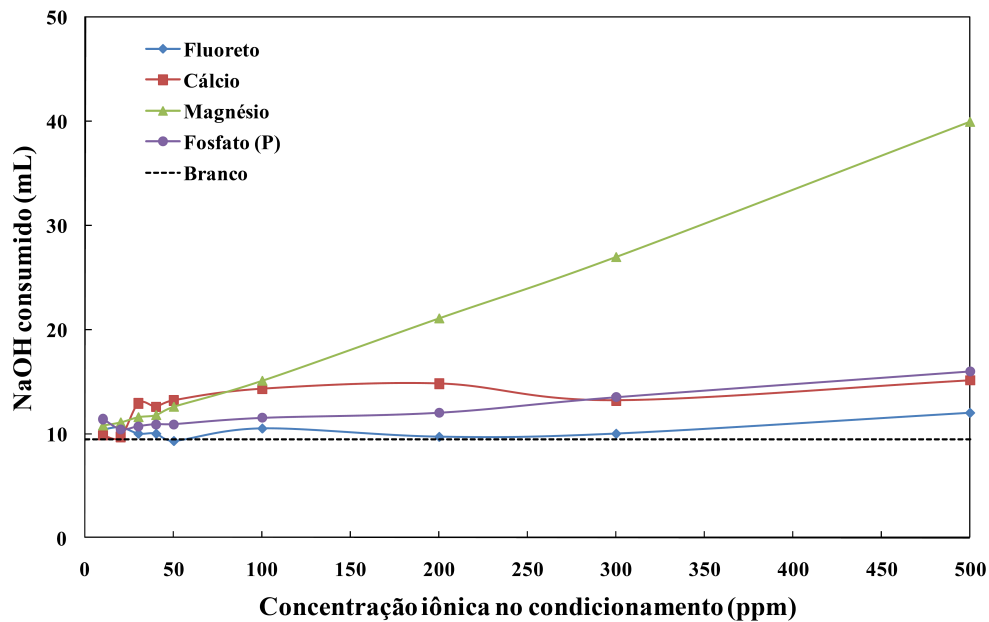
Variáveis	Coeficiente	Valor-p
Fluoreto (1)	-4,5125	0,001584
Cálcio (2)	-11,2625	0,00002
Magnésio (3)	-8,3875	0,000086
Fósforo (4)	-9,9125	0,000038
Int. 1-2	0,7125	0,372017
Int. 1-3	-0,2125	0,781775
Int. 1-4	0,3125	0,685167
Int. 2-3	-0,1625	0,831956
Int. 2-4	-0,4875	0,532175
Int. 3-4	0,3375	0,661954

Fonte: Rodrigues (2013).

em pH 8,0 da apatita, dolomita e calcita no minério sílico-carbonatato, flogopitítico e foscorítico é prejudicada (PAIVA *et al.*, 2007).

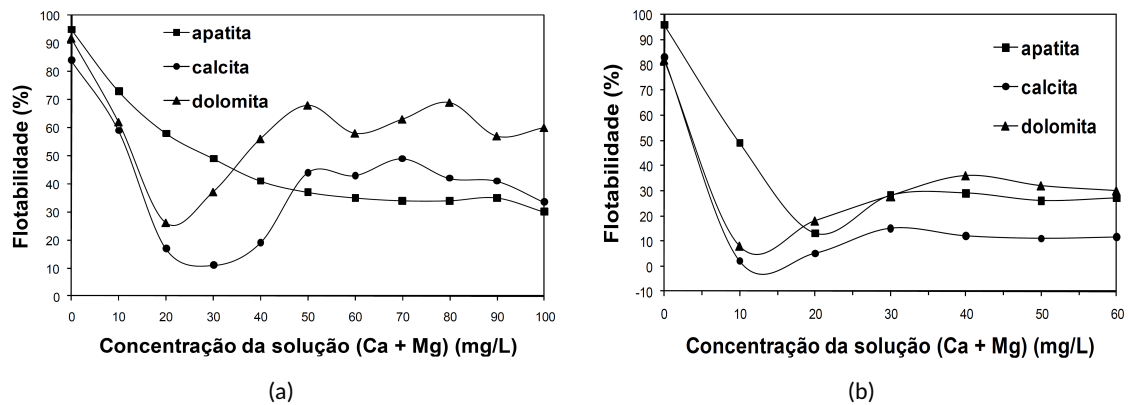
De acordo com a [Figura 2.8](#), há uma queda na flotabilidade de apatita à medida que aumenta-se a concentração de íons cálcio e magnésio, o que corrobora com os estudos de Santos (2010). Para a calcita e dolomita, a flotabilidade cai até uma concentração de 20 mg/L e acima deste valor a flotabilidade tende a aumentar. Na concentração de 20 mg/L nota-se a maior flotabilidade de apatita em detrimento dos minerais calcita e dolomita (PAIVA *et al.*, 2007).

Figura 2.7 – Efeito dos íons no gasto de NaOH para o condicionamento da apatita.



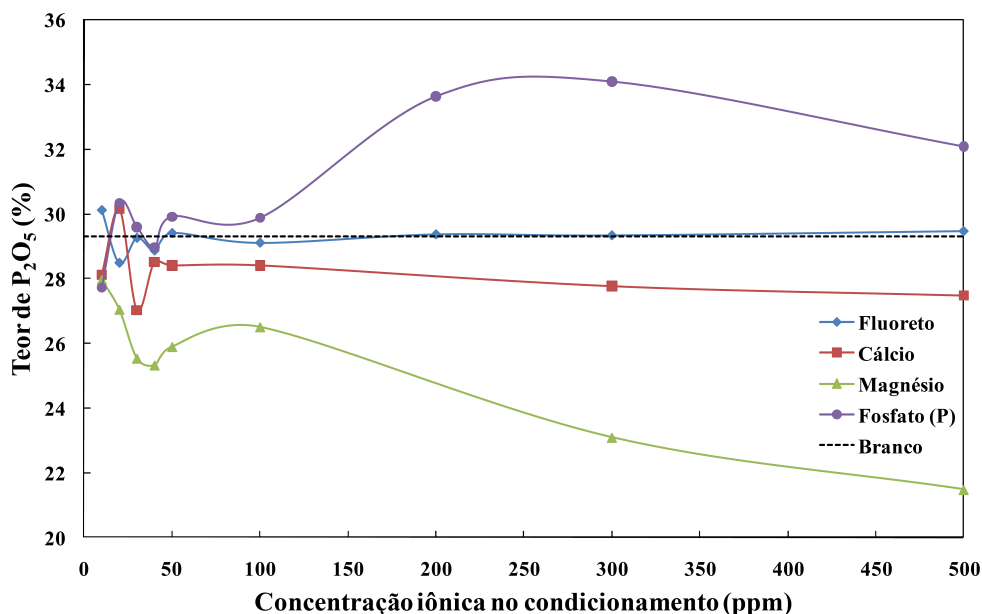
Fonte: Santos (2010).

Figura 2.8 – Flotabilidade, em pH 8, dos minerais apatita, calcita e dolomita: (a) minério flogopitítico, polpa mineral com íons cálcio/magnésio na proporção de 1:1 e concentração de oleato de potássio de 13,34 mg/L e (b) minério foscorítico, polpa mineral com íons cálcio/magnésio na proporção de 2:1 e concentração de oleato de potássio de 10,67 mg/L.

Fonte: Adaptado de PAIVA *et al.* (2007).

Uma possível explicação para o efeito prejudicial que os íons cálcio causam na flotação de apatita pode ser o fato de o coletor interagir com estes íons ao invés de interagir somente com o cálcio presente na apatita (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

De forma semelhante, os íons magnésio também interagem com o coletor, e os resultados deste efeito são a redução de recuperação da apatita, uma queda de 27% no teor de P_2O_5 (conforme mostrado na Figura 2.9) e o aumento dos teores de óxido de ferro e sílica no concentrado (SANTOS, 2010).

Figura 2.9 – Efeito dos íons no teor de P_2O_5 do concentrado de apatita

Fonte: Santos (2010).

Na [Figura 2.6](#), observa-se uma redução de recuperação em altas concentrações de fluoreto. Uma possível explicação seria a precipitação de CaF_2 (solubilidade de apenas 0,0016 g/100 g de H_2O a 25°C (HAYNES, 2017)) na apatita, impedindo a interação com o coletor (SANTOS, 2010). Outro fenômeno que ocorre é a conversão da hidroxiapatita em fluorita em pH ácido (OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985).

Observa-se também que a adsorção de fluoreto na hidroxiapatita reduz com o aumento de pH, o mesmo acontece com a solubilidade deste mineral. Este resultado pode ser explicado pela conversão de hidroxiapatita em fluorapatita (LIN *et al.*, 1981).

Por fim, os íons fosfatos são muito empregados na flotação reversa da apatita, pois deprimem este mineral, conforme [Figura 2.6](#) (ABOUZEID, 2008; BULATOVIC, 2007). Este efeito depressor ocorre devido a formação de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os íons adsorvidos na apatita, o que aumenta a sua hidrofilicidade (SIS & CHANDER, 2003).

Para aumentar a seletividade do processo de flotação de minerais levemente solúveis são utilizados: depressão seletiva, ativação seletiva, controle dos íons determinantes de potencial, uso de coletores específicos, entre outros (GUIMARÃES, 1997; ALBUQUERQUE, 2010).

2.8 Tratamento de Efluente

Na última seção discutiu-se o efeito prejudicial dos íons cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato na flotação da apatita. Dito isso, o efluente reutilizado no processo de flotação deve ser previamente tratado a fim de remover íons e compostos que prejudiquem o processo de concentração.

Existem diversos métodos para o tratamento de efluente. Dentre os principais destacam-se: coagulação, floculação, flotação, sedimentação, fluoretação. A técnica empregada em várias estações de tratamento de água e efluentes é a flotação por ar dissolvido (FAD), uma vez que esta técnica é muito eficaz na recuperação de partículas com tamanhos inferiores a 13 μm , microrganismos, óleos e graxas presentes no meio (RODRIGUES & RUBIO, 2007).

De acordo com Carissimi (2007), os processos de coagulação e floculação são fundamentais no processo de tratamento do efluente juntamente com a FAD, e a pureza final do efluente vai depender de sua aplicação final.

Neste sentido, Faustino *et al.* (2017) utilizam o processo FAD para tratar água poluída por lamas de minério de ferro. Amostras contendo elevados valores de turbidez (3496 NTU e 1175 NTU), foram tratadas utilizando o cloreto férrico como coagulante. Como resultado, eles obtiveram um valor de turbidez residual de 25 NTU, sendo o cloreto férrico o coagulante com maior eficácia na remoção da turbidez.

De forma semelhante, durante os estudos de FAD aplicado ao tratamento de efluentes de leite de drenagem, Oliveira e Oliveira (2019) observaram que, usando o processo FAD sem o uso de coagulante, gerou um efluente tratado com menor turbidez e cor. No entanto, com o uso de coagulante sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na dosagem de 5,1 e 15,0 mg L^{-1} foi gerada uma água de elevada qualidade.

Em um estudo mais robusto, Santos (2014) 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 encontrados são listados a seguir:

- 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 fostato 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 independe do pH;
- Remoção da turbidez aumentou 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 300 mg/L de coagulante e pH 6,0 e a segunda com 300 mg/L e pH 11,0, resultou em boas remoções dos íons mais críticos (cálcio e fosfato);
- Testes realizados com efluente da barragem de rejeitos 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.

Com o uso do tratamento prévio do efluente com ácido sulfúrico, Santos (2014) 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. Os resultados obtidos após ensaios de laboratório são apresentados a seguir:

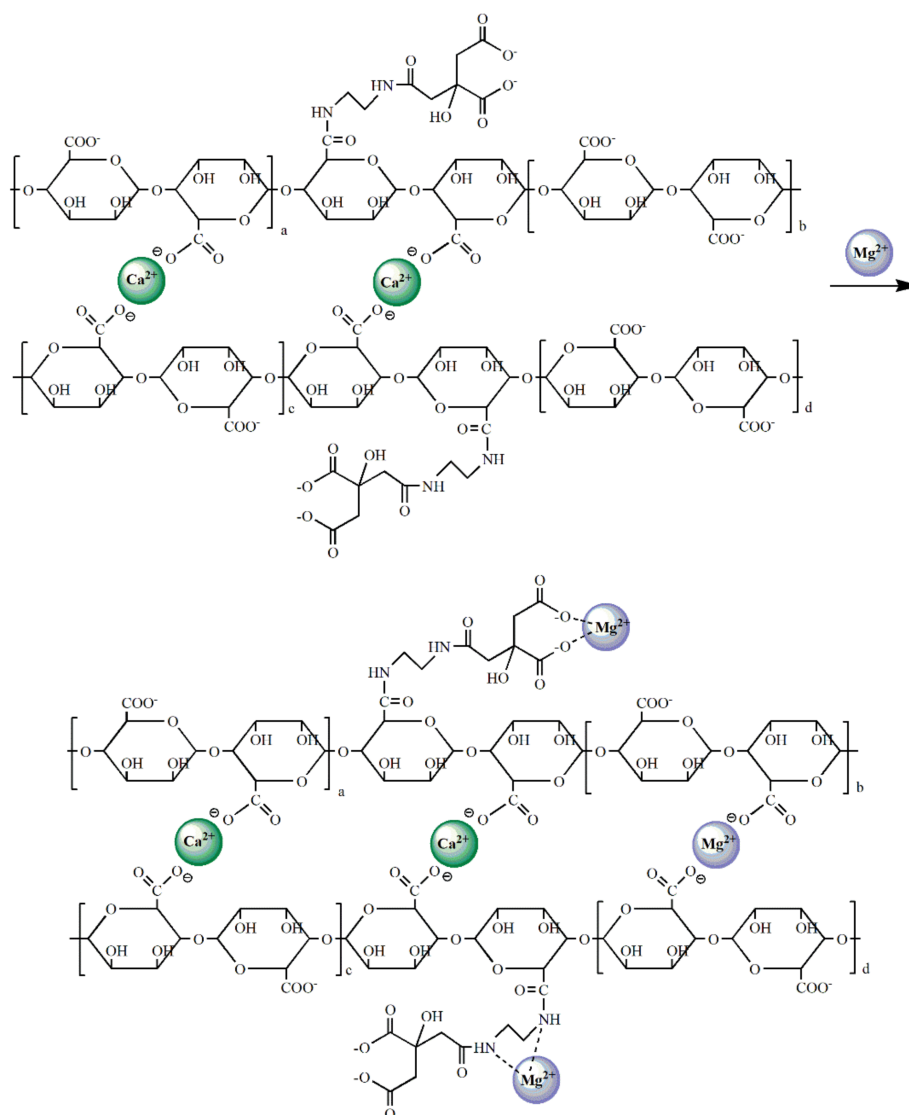
- Os ensaios de FAD resultaram em boas eficiências na remoção dos íons cálcio, magnésio e fosfato em pH 11,0, com exceção para o fluoreto que obteve boas remoções apenas com o policloreto de alumínio (PAC);
- Em pH 11,0 e com o uso de 50 mg/L de Al^{3+} a partir do sulfato de alumínio, obteve-se uma 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 houve 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);

- Os ensaios apresentaram ótimos valores de remoção de turbidez;
- Testes realizados com efluente da barragem de rejeitos resultaram em uma queda de 54% na recuperação 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;
- O tratamento do efluente mineral através da coagulação/floculação/FAD mostrou ser promissor para remoção dos íons presentes no efluente mineral, seja para reuso no beneficiamento ou para descarte em corpos hídricos.

Em estudos de remoção de cálcio e magnésio da água Wang *et al.* (2021) utilizaram o Alginato de sódio $(\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6)_x$ como floculante. Neste trabalho, eles obtiveram remoções de até 96,8% destes íons. A [Figura 2.10](#) mostra a interação dos íons cálcio e magnésio na cadeia polimérica de alginato de sódio.

O alginato de sódio tem a capacidade de formar compostos de coordenação estáveis com os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , como mostram as estruturas representadas na [Figura 2.10](#). Dessa forma, pode ser um reagente potencial para a remoção desses íons no sistema FAD.

Figura 2.10 – Adsorção dos íons cálcio e magnésio na estrutura/cadeia do alginato.



Fonte: Wang (2021).

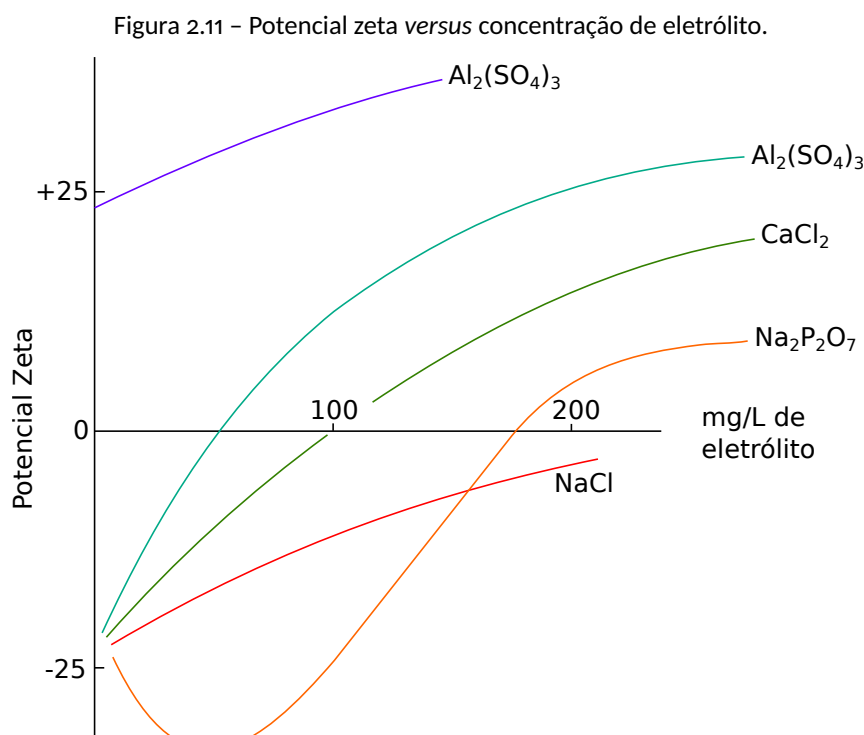
2.9 Coagulação

Na seção anterior, nota-se a importância da coagulação e floculação previamente à técnica FAD para um processo eficiente de purificação de efluente. Diante destes novos processos, a coagulação pode ser definida como um fenômeno químico que ocorre quando se adiciona eletrólitos inorgânicos na polpa para que ocorra a neutralização das cargas superficiais das partículas, reduzindo-se assim a repulsão entre elas e como resultado, tem-se a sua agregação (LA MER, 1964).

Neste processo, os coagulantes mais usados são o sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou sulfato férrico, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Estes sais formam estruturas tridimensionais poliméricas que arrastam outras

partículas ao sedimentarem (CARISSIMI, 2007; OLIVEIRA e RUBIO, 2011).

O comportamento do sal de alumínio, mencionado no parágrafo anterior, pode ser observado na [Figura 2.11](#) que é um gráfico de potencial zeta em função da concentração de eletrólitos de uma solução com -25 mV de carga inicial. Observa-se que houve reversão de carga para o sal de alumínio com dosagem de 60 mg/L e para uma solução com carga inicial positiva somente aumentou a carga desta (HUGHES, 2000).

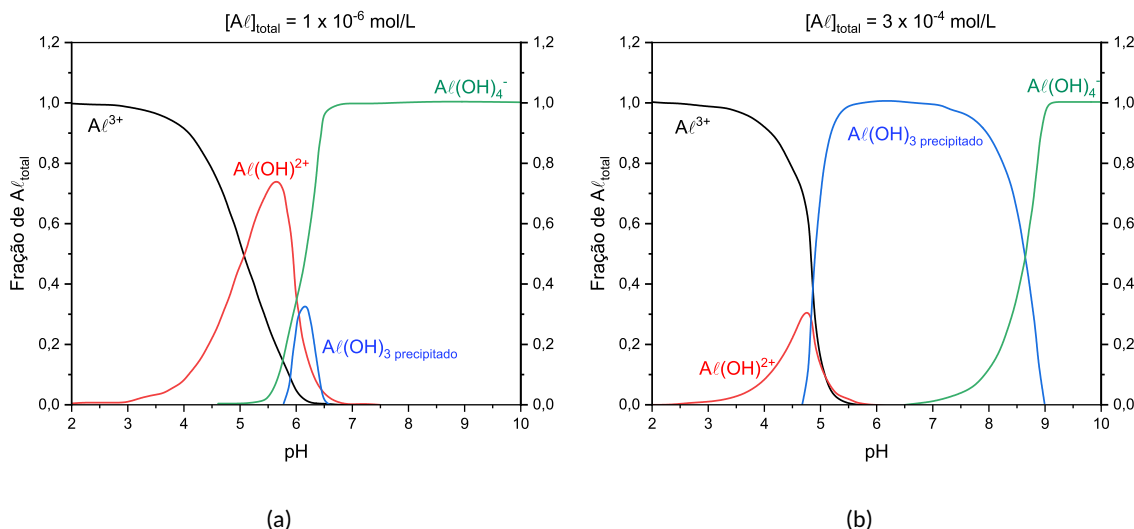


Fonte: Adaptado de Hughes (2000).

Estes sais de ferro e alumínio possuem cargas positivas e formam ligações com o oxigênio da água, o que libera íons H^+ na solução em decorrência do processo de hidrólise e, conseqüentemente, há redução do pH. As reações de hidrólise dos íons ferro Fe^{3+} e alumínio Al^{3+} são dependentes do pH e a solubilidade do hidróxido do metal precipitado é um fator importante para aumentar a eficiência da coagulação e reduzir a quantidade destes metais na solução tratada. Neste sentido, para baixos valores de pH são formados íons com cargas positivas (Fe^{3+} e Al^{3+}) e para altos valores de pH são formados íons com cargas negativas, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (LETTERMAN *et al.*, 1999). A [Figura 2.12](#) mostra os diversos produtos da hidrólise do íon alumínio em função do pH, bem como a fração de cada espécie no meio.

Observa-se na [Figura 2.12a](#) que com o pH entre 5,8 e 6,5 forma-se o $\text{Al}(\text{OH})_3$ como precipitado,

Figura 2.12 – Influência da concentração de alumínio e do pH na formação de espécies hidrolisadas: (a) $Al_T = 1 \times 10^{-6}$ mol/L e (b) $Al_T = 3 \times 10^{-4}$ mol/L



Fonte: Letterman *et al.* (1999).

$Al(OH)_4^-$ e $Al(OH)^{2+}$ (estes dois últimos solúveis), sendo estas três espécies os principais produtos da hidrólise. Para a [Figura 2.12b](#), nota-se a formação do precipitado nos valores de pH entre 4,7 e próximo 9,0. A partir do valor de pH 9,0 tem-se somente o íon complexo $Al(OH)_4^-$.

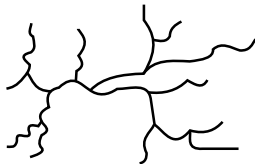
A forma mais usada do sal de alumínio no tratamento de água é o policloreto de alumínio, o qual se apresenta em uma forma polimerizada, cuja fórmula $Al_n(OH)_m(Cl_3)_{n-m}$ libera durante sua hidrólise uma quantidade menor de ácido em relação aos demais coagulantes, o que resulta em menor alteração do pH e menor consumo de reagentes para neutralizar o pH (LETTERMAN *et al.*, 1999; CONSTANTINO e YAMAMURA, 2009).

2.10 Floculação

A floculação é um dos processos utilizados previamente no tratamento de efluentes e pode ser considerado um fenômeno físico que ocorre quando adiciona-se polímeros (polieletrólitos ou floculantes) na polpa para levar à formação de flocos através de pontes entre as partículas (LAMER, 1964). Estes polímeros estão classificados na [Tabela 2.4](#) (OLIVEIRA e RUBIO, 2011).

Esta formação de flocos ocorre através de vários mecanismos de interação entre os floculantes e as partículas. Dentre eles, o que ocorre com maior frequência é o mecanismo de floculação via formação de pontes (BIGGS *et al.*, 2000; GLOVER *et al.*, 2000). Para que este mecanismo

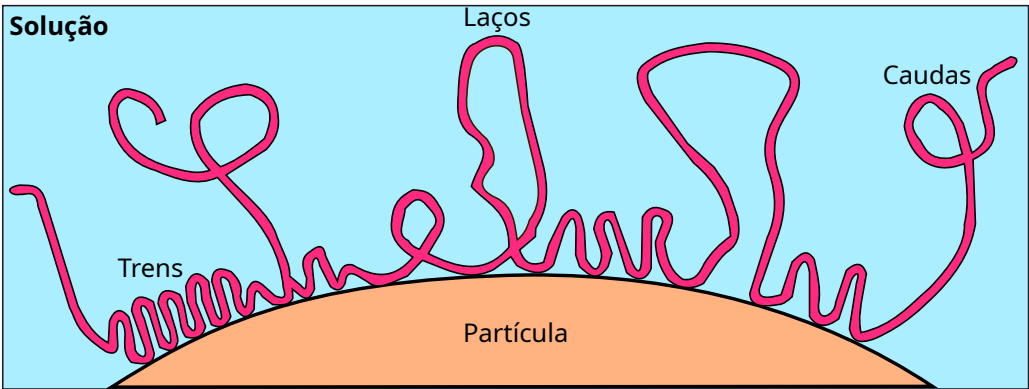
Tabela 2.4 – Classificação dos principais floculantes.

Característica	Classificação	Exemplos
Natureza	Sintéticos	A maioria dos polímeros comerciais
	Naturais	Poliacrilamidas, amidos e biopolímeros (polifenóis)
Carga	Catiônicos	Radicais -NH_3^+
	Aniônicos	Radicais -COOH (policarboxilatos)
	Não-iônicos	Polióxido de etileno, poliacrilamidas
	Anfóteros	Poliacrilamidas semi-hidrolisadas
Hidrofobicidade	Hidrofóbicos, semi-hidrofóbicos	Polióxido de etileno, álcool polivinílico
	Hidrofílicos	A maioria dos polímeros
Peso molecular	Baixo	$< 10^5$ g/mol
	Médio	entre 10^5 g/mol e 10^6 g/mol
	Alto	$> 10^6$ g/mol
Estrutura	Linear	
	Ramificada	

Fonte: Oliveira e Rubio (2011).

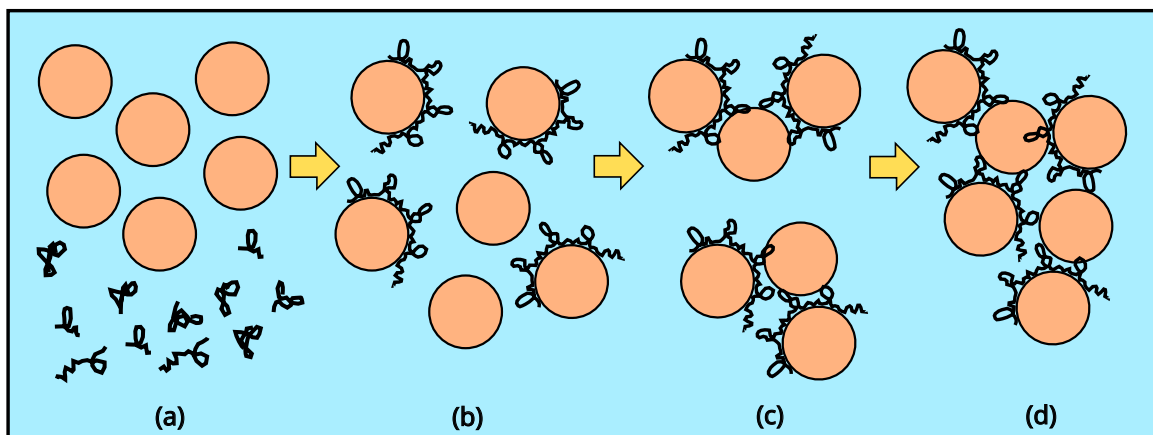
ocorra é necessário que aconteça a adsorção polimérica através da afinidade entre o polímero e a superfície das partículas (podendo ser de natureza eletrostática, ligação de hidrogênio e ligação iônica). Esta adsorção pode acontecer via formação de caudas, laços e trens, conforme [Figura 2.13](#). A formação dos flocos está ilustrada na [Figura 2.14](#) (BOLTO e GREGORY, 2007).

Figura 2.13 – Tipos de adsorção de polímeros.



Fonte: Adaptado de Bolto e Gregory (2007).

Figura 2.14 – Fases na floculação com o mecanismo de pontes: (a) difusão dos polímeros; (b) conformação das cadeias poliméricas; (c) formação dos flocos; (d) crescimento dos flocos.



Fonte: Adaptado de Bolto e Gregory (2007).

Conforme [Figura 2.14\(a\)](#), as partículas são misturadas na solução juntamente com o polímero para que ocorra a adsorção na interface sólido-líquido, durante a adsorção o polímero forma laços, caudas e trens, [Figura 2.14\(b\)](#). A quantidade destas estruturas depende do peso molecular do polímero, composição química e as moléculas presentes na solução. No terceiro estágio, [Figura 2.14\(c\)](#), ocorre a formação de pontes poliméricas, sendo que quanto maior os laços e caudas maior será a resistência do floco formado. Por fim, acontece a floculação, [Figura 2.14\(d\)](#), que é a formação de flocos e sedimentação em uma baixa agitação.

Para o tratamento de água, o polímero é utilizado como auxiliar na coagulação, desta forma, o uso de um floculante adequado juntamente com um coagulante gera um floco forte, denso e retangular, resultando em uma sedimentação eficiente.

Diante do mencionado anteriormente, as partículas coaguladas por sais inorgânicos possuem carga superficial ligeiramente positiva ou negativa. Com isso, para coágulos positivos deve ser usado uma poliacrilamida aniônica de média ou baixa intensidade com alto peso molecular (BOLTO & GREGORY, 2007).

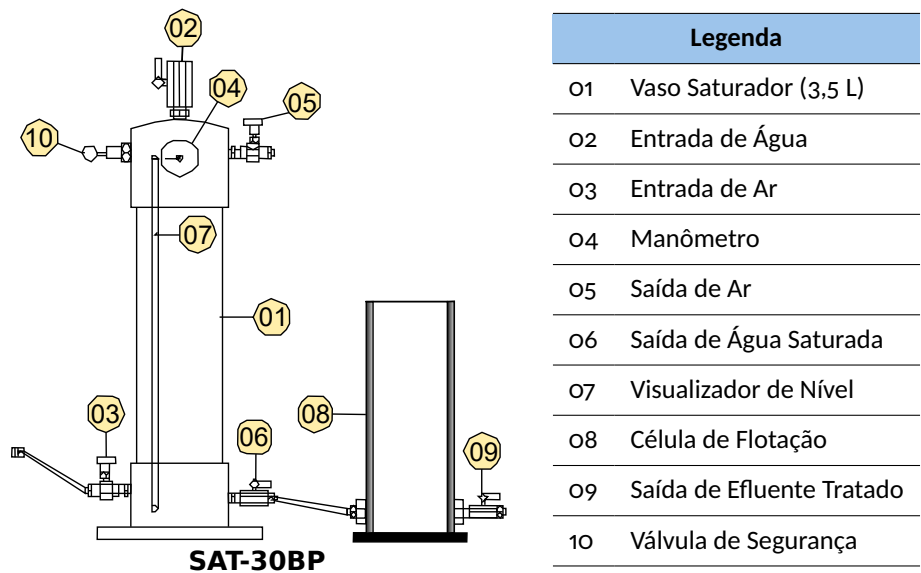
2.11 Flotação por Ar Dissolvido – FAD

No tratamento de efluentes industriais, após os processos de coagulação e floculação, visto nas duas últimas seções, é realizada a flotação por ar dissolvido (FAD). Essa técnica é considerada um processo de separação de partículas diversas, sendo muito aplicada para remoção de íons, microrganismos, compostos orgânicos, óleos, graxas, corantes, tratamento de esgoto doméstico,

tratamento de lodo, remoção de odores, no tratamento de efluentes industriais para controle de corrosão, remoção de coloides, partículas finas, ultrafinas, dentre outras aplicações (RODRIGUES e RUBIO, 2007; RUBIO *et al.*, 2002).

O sistema FAD é composto por vaso saturador, manômetro, visualizador de nível, célula de flotação e válvulas de segurança. Os principais componentes de um processo do tipo FAD são: bomba de pressurização, sistema de injeção de ar, vaso saturador, válvula despressurizadora, sistema de adição de reagentes, tanque de flotação. A [Figura 2.15](#) ilustra um esquema de unidade de flotação por ar dissolvido.

Figura 2.15 – Representação esquemática do equipamento de flotação por ar dissolvido.



Fonte: Phi Tecnologia Ambiental (2019).

Para realizar a remoção destas impurezas, o processo FAD funciona da seguinte maneira: adiciona-se água no vaso saturador (pressão de 3 a 6 atm) e, em sequência, o ar para que ocorra a saturação. A água saturada passa por dispositivos constritores de fluxo (normalmente um venturi, [Figura 2.18](#)) e é liberada em uma cuba com o efluente a ser tratado. A redução que ocorre na pressão deixa a água supersaturada e este ar se transforma em microbolhas que coletam as impurezas do efluente. Como exemplo, a [Figura 2.16](#) mostra uma partícula de carvão sendo flotada. O tamanho das microbolhas variam de 30 a 100 μm , conforme apresentado na [Figura 2.17](#).

O processo FAD é governado por três etapas principais: a saturação da água pelo ar, a queda de pressão que gera as microbolhas e a adesão bolha-partícula (RODRIGUES, 2004). Para aumentar a eficiência da flotação usa-se coagulantes, floculantes, coletores e tensoativos (CARISSIMI,

Figura 2.16 – Floco de carvão ativado aderido às microbolhas do sistema FAD.

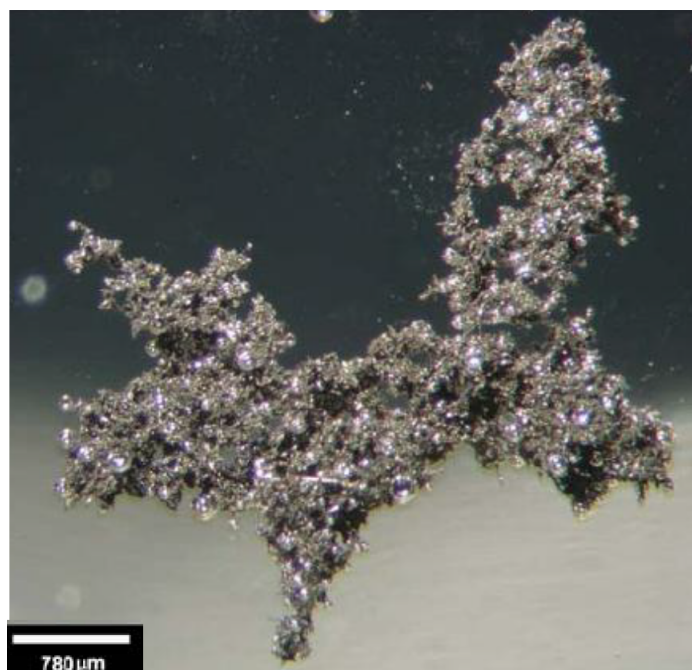
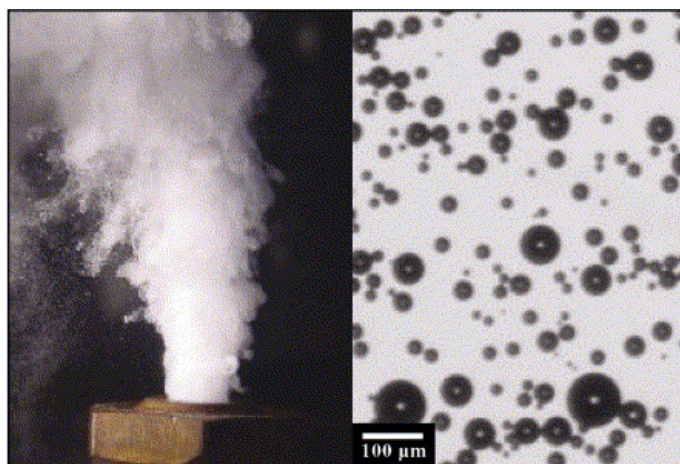
Fonte: Oliveira *et al.* (2010).

Figura 2.17 – Liberação de microbolhas e foto para medição das microbolhas.



Fonte: Rodrigues e Rubio (2007).

2007).

2.11.1 Dissolução do ar na água

A lei de Henry nos mostra a quantidade de gás dissolvida na água, e é dada pela [Equação 2.1](#).

$$V_a = k \times P_{sat} \quad (2.1)$$

Onde:

V_a é o volume teórico de ar disponível para a flotação por litro de água saturada,

k é a constante de Henry, expressa a solubilidade do gás por litro de água à pressão atmosférica em função da temperatura e,

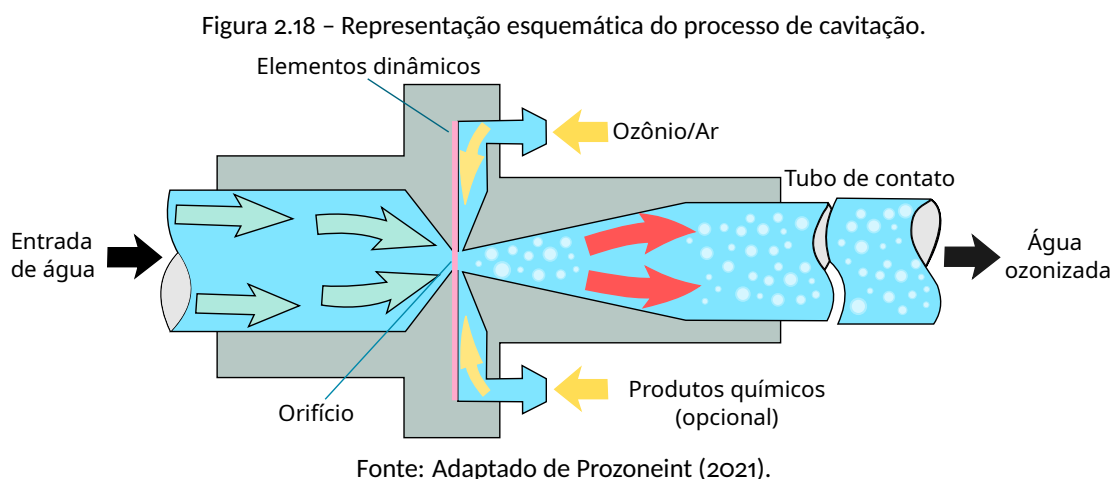
P_{sat} é a pressão de saturação.

A pressurização pode ser realizada de duas formas (DEZOTTI, 2008; RODRIGUES, 2004):

- Pressurização total do efluente: é muito utilizado quando é necessário um número alto de bolhas e menores pressões. Quando se tem uma pré-floculação não é indicado devido ao efeito cisalhante que ocorre na passagem pelo venturi;
- Pressurização parcial do efluente: é muito indicado quando se tem baixas concentrações de partículas.

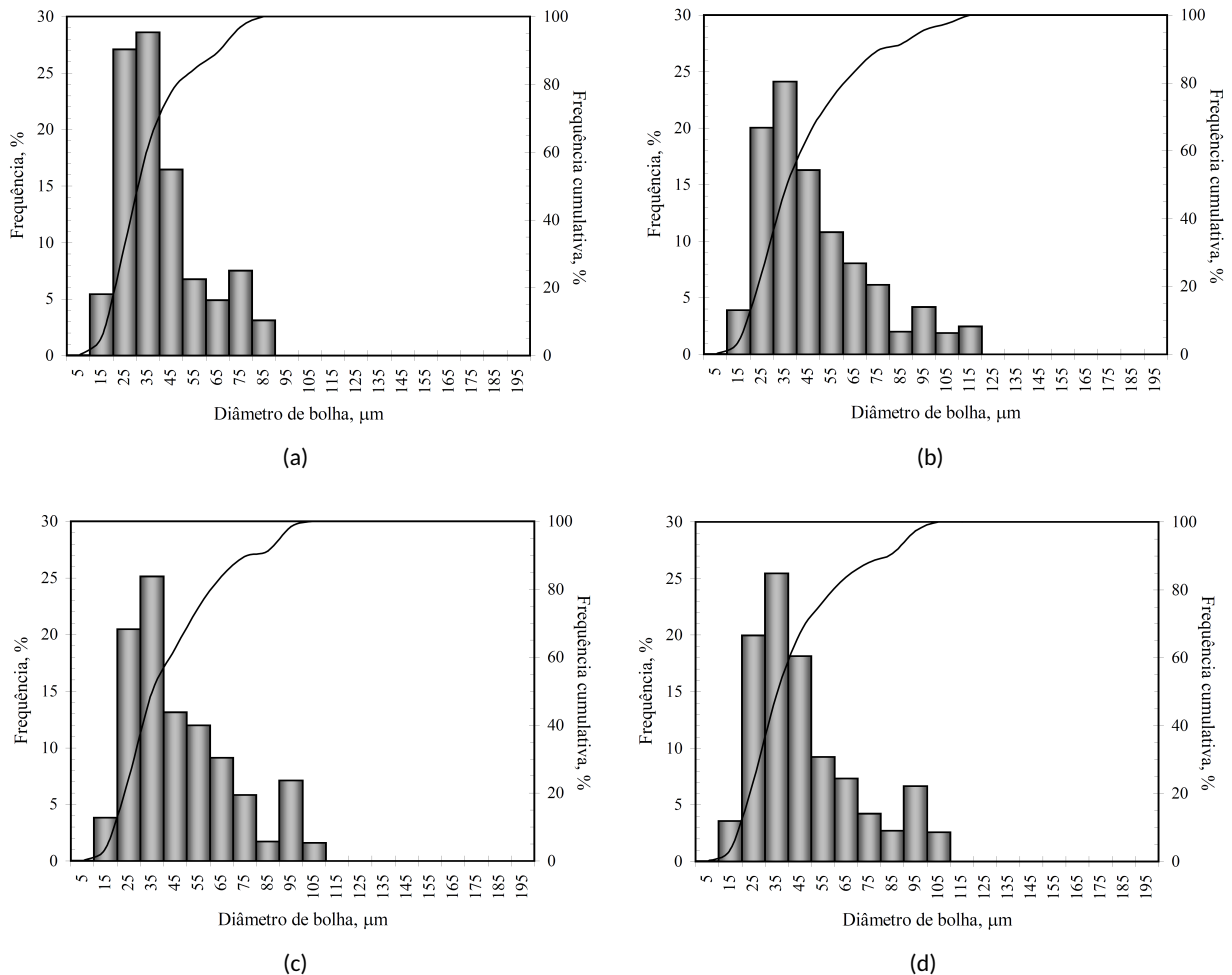
2.11.2 Redução da pressão com a formação das microbolhas

As microbolhas são formadas devido a cavitação (nucleação) da água saturada com o ar a pressões elevadas após sofrer uma redução de pressão devido ao constritor de fluxo (tubo de venturi), pelo princípio de Bernoulli, demonstrado na [Figura 2.18](#). Após a nucleação da bolha, ocorre o crescimento devido ao processo de coalescência (EDZWALD, 2010).



Em seus estudos, Rodrigues (2004) constatou que o diâmetro médio das bolhas permanece entre 33 e 38 μm para pressões variando entre 3 a 6 kgf/cm^2 e todas as bolhas permanecem com diâmetro menor que 120 μm , conforme mostra [Figura 2.19](#).

Figura 2.19 – Influência da pressão de saturação no tamanho das microbolhas: (a) 294 kPa, (b) 392 kPa, (c) 490 kPa e (d) 588 kPa.



Fonte: Rodrigues (2004).

Complementando o trabalho de Rodrigues (2004), NUNES *et al.* (2007) concluiu em suas análises de tamanho de bolhas, utilizando espalhamento de luz, que acima de 4 kgf/cm^2 não existe variação significativa no diâmetro das bolhas.

2.11.3 Adesão Bolha-Partícula

A última etapa da técnica de FAD é a adesão bolha-partícula. Esta etapa é formada pela colisão e adesão de partículas com bolhas já formadas ou pelo crescimento de núcleos de bolhas na

superfície da partícula (EDZWALD, 2010).

O mecanismo de colisão mencionado acima é influenciado por diversas variáveis, tais como: tamanhos da bolha e das partículas, densidade do líquido e da partícula, turbulência e outros fatores hidrodinâmicos (SANTANA, 2007). Por outro lado, a adesão é o mecanismo mais importante na flotação e ocorre quando a superfície da partícula desloca o filme líquido da bolha de ar. Para que isto ocorra é necessário que exista uma atração entre a superfície da partícula e a bolha de ar, quanto mais hidrofóbica for a partícula maior será esta atração. Deste modo, a adesão pode ser influenciada pelo tamanho das partículas e bolhas, hidrofobicidade das partículas e condições hidrodinâmicas.

Diante das informações presentes neste referencial teórico, observa-se a relevância da mineração para a economia brasileira, assim como o aspecto essencial da água nos mais variados processos da cadeia de tratamento/beneficiamento de minérios. Vale destacar também o importante papel que o minério fosfático representa nas commodities da mineração nacional. Com relação ao minério fosfático em si, tem-se de fundamental relevância as propriedades físicas da apatita (mineral-minério) e a solubilidade deste mineral a partir da qual ele libera íons na água do processo de beneficiamento, o que acaba inviabilizando o seu uso direto no processo de flotação como água de reuso. Colocou-se em destaque também como ocorre o beneficiamento do minério fosfático, mais especificamente a concentração do minério, a importância do reuso da água e a geração do efluente estudado. Por fim, evidenciou-se o que é a técnica de flotação por ar dissolvido, assim como a sua associação à coagulação e à floculação pode ser viável para o tratamento da água, bem como para reuso dela enquanto efluente mineral.

METODOLOGIA

Neste trabalho foi realizado o tratamento da água proveniente de um efluente mineral, através da associação das técnicas de coagulação e floculação, aliadas à flotação por ar dissolvido (FAD), com a finalidade de definir os melhores parâmetros experimentais para a remoção dos íons que prejudicam o processo de flotação do minério fosfático. Também foram comparadas as eficiências das flotações de apatita usando a água do efluente mineral em relação à flotação usando água oriunda de outras fontes. Num outro momento, em virtude de problemas com a amostra de efluente mineral, trabalhou-se com “efluente simulado” para que o trabalho pudesse ser levado adiante. Neste sentido, utilizou uma água com carga de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} relativamente altas, e assim, pôde-se avaliar a eficiência/eficácia dos reagentes Magnafloc e Alginato de sódio no processo de remoção dos íons supracitados.

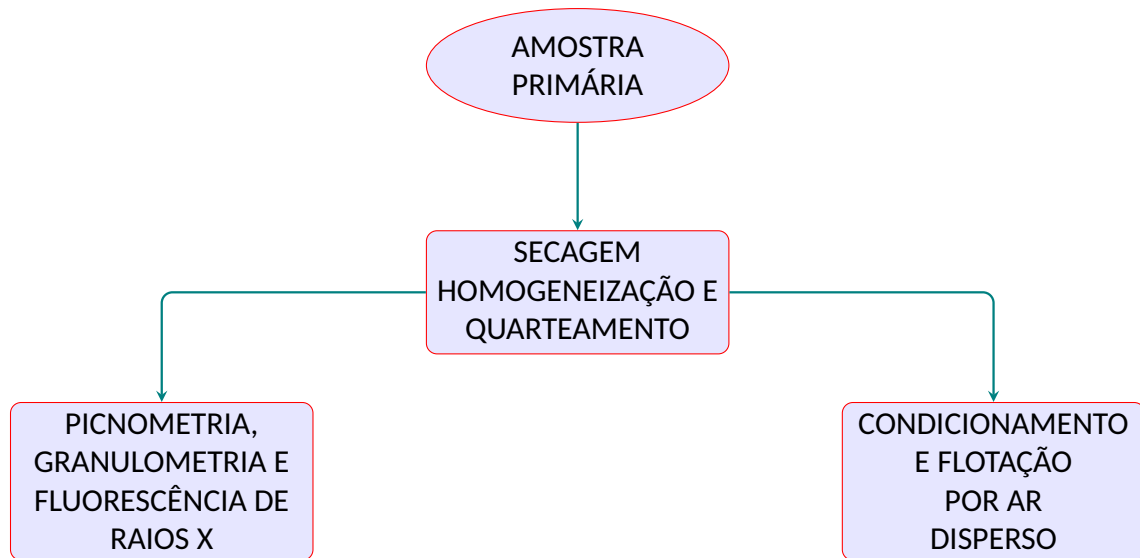
Os trabalhos experimentais foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minérios do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), a análise de fluorescência, foi realizada no CEFET-MG Campus Belo Horizonte e as análises químicas para determinação de P_2O_5 nos produtos de flotação foram realizadas na empresa Atelpe.

3.1 Origem e preparação do minério

A amostra de minério foi coletada na usina, entre as etapas de deslamagem e condicionamento, da mesma mineradora de fertilizantes, localizada no Alto Paranaíba. Para reproduzir o processo de concentração deste minério a amostra foi condicionada e passou pela etapa de flotação em coluna por ar disperso.

Antes dos ensaios, conforme representado na [Figura 3.1](#), a amostra primária foi secada em uma estufa durante 24 horas à temperatura de 100 °C. Após esta etapa foram realizados a homogeneização e o quarteramento da amostra a fim de obter amostras para a caracterização (picnometria, análise granulométrica e Fluorescência de Raios X) e para a flotação por ar disperso.

Figura 3.1 – Fluxograma referente à preparação da amostra de minério.



Fonte: Próprio autor.

3.1.1 Picnometria

A técnica de picnometria é muito utilizada para a determinação da densidade de amostras de sólidos e líquidos. Neste sentido, esta técnica foi escolhida para determinar a densidade do minério e para garantir a acuracidade dos resultados foram realizados ensaios em triplicata, sendo determinada a densidade através do cálculo da média entre os ensaios. Os valores de densidade determinados pela [Equação 3.1](#) (SAMPAIO *et al.*, 2007).

$$d_s = \frac{A_2 - A_1}{(A_4 + A_2) - (A_1 - A_3)} \quad (3.1)$$

Onde:

d_s é a densidade dos sólidos,

A_1 é a massa do picnômetro (obtida no procedimento (i)),

A_2 é a massa do picnômetro + amostra,

A_3 é a massa do picnômetro + amostra + água, e

A_4 é a massa do picnômetro + água.

Os ensaios de picnometria foram realizados de acordo com o seguinte procedimento:

- i. Pesou-se o picnômetro vazio, previamente limpo, seco e a temperatura ambiente;
- ii. Adicionou-se a amostra ao picnômetro, em seguida pesa-se todo o conjunto (A_2). A massa da amostra é a diferença entre A_2 e A_1 (que foi obtido no item (i));
- iii. Acrescentou-se água ao picnômetro com amostra, em seguida pesa-se o conjunto (A_3). Essa massa de água adicionada é a diferença entre A_3 e A_2 ;
- iv. O picnômetro foi lavado e adicionou-se água até transbordar, em seguida foi pesado o conjunto (A_4);
- v. A massa de água utilizada foi a diferença entre A_4 e A_1 . Como o volume de água é igual ao volume do picnômetro, foi possível determinar a densidade da água;
- vi. O volume de água adicionado foi determinado pelo quociente entre a massa de água adicionada no picnômetro (obtida em (iii)) e a densidade da água (obtida em (v));
- vii. O volume da amostra é a diferença entre o volume do picnômetro e o volume de água adicionada (obtida em vi);
- viii. A densidade da amostra foi determinada pelo quociente entre a massa da amostra (obtida em ii) e o volume da amostra (obtido em vii).

3.1.2 Análise Granulométrica

A análise granulométrica via úmida foi realizada num peneirador suspenso da marca CDC, modelo PV-O8, conforme [Figura 3.2](#). Após o peneiramento, a massa retida nas peneiras e o passante na peneira de menor abertura foram secos e pesados. As aberturas das peneiras utilizadas são apresentadas na [Tabela 3.1](#).

3.1.3 Fluorescência de Raios X

A análise de Fluorescência de Raios X foi realizada por um espectrômetro constituído basicamente de quatro sistemas: emissão de raios X, excitação da amostra, sistema óptico e sistema

Figura 3.2 – Peneirador suspenso.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 3.1 – Peneiras usadas para a análise granulométrica.

Peneira	Abertura (mm)
45	0,355
60	0,25
65	0,21
80	0,18
100	0,15
120	0,125
150	0,106
170	0,09
200	0,075
230	0,063
270	0,053
325	0,045
400	0,038

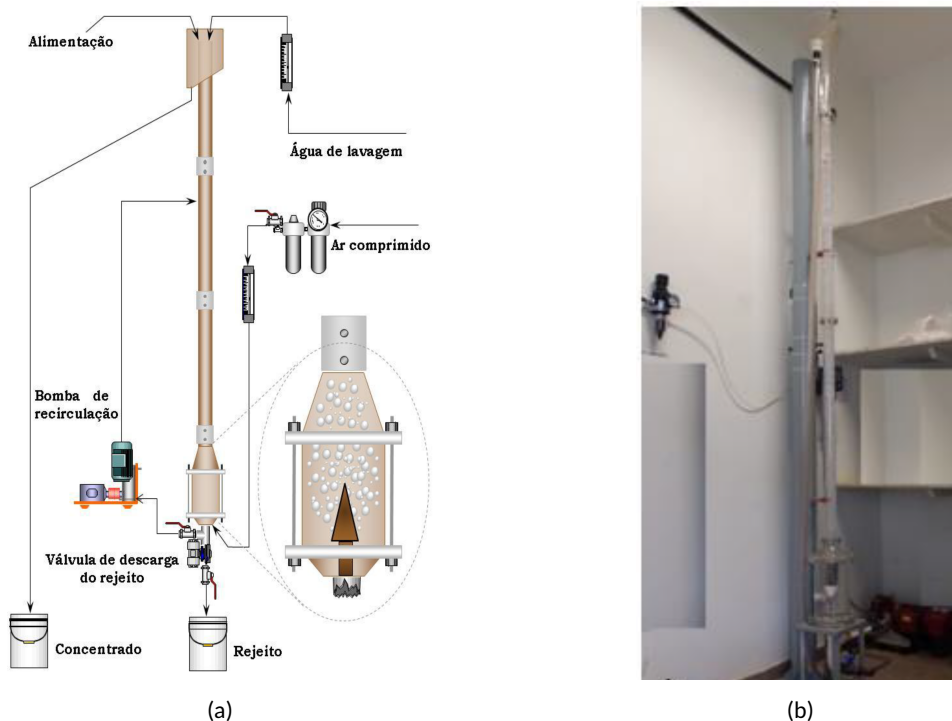
Fonte: Próprio autor.

de detecção. As formas mais usuais de preparação da amostra são: prensagem de pós com aglomerados, polimento da superfície, fusão para eliminação de interferências e obtenção de pastilhas.

3.2 Descrição do procedimento utilizado na flotação de apatita

A coluna de flotação por ar disperso, já existente no laboratório, constituía-se de uma seção de aerção e de um tubo acrílico transparente com 42 mm de diâmetro e altura de 3 m. A unidade foi equipada com uma bomba peristáltica para o reciclo da polpa mineral, controle da pressão de ar e dispositivos para medidas instantâneas das vazões de ar e água de lavagem, conforme traz a [Figura 3.3](#).

Figura 3.3 – Flotação em coluna: (a) esquema dos componentes da coluna de flotação; (b) imagem real do equipamento utilizado.



Fonte: Adaptado de Santos (2014).

A operação descontínua do presente estudo funcionou com carga circulante para assegurar a passagem de todas as partículas pela zona de coleta. A carga circulante foi movimentada com a bomba peristáltica e removida no fundo da coluna para ser refluxada ao equipamento em 2/3 de altura em relação à base.

O ar foi injetado por uma rede de ar comprimido, o ajuste da vazão foi feito através de um rotâmetro (1,2 L/min), a parte inferior da coluna possui um aerador com diâmetro de 165 mm e 150 mm de altura. O concentrado foi coletado na parte superior da coluna e o rejeito na parte inferior. Durante a operação, a vazão da água de lavagem foi mantida em 0,1 L/min, vazão de

reciclo em 0,726 L/min, 12% de sólidos na flotação e pH 9,5.

Antes de fazer os ensaios de flotação, a amostra foi condicionada à 50% de sólidos com os reagentes: depressor, amido de milho gelatinizado, solução 2,5%, tempo de condicionamento igual a 5 min; coletor, Agem (ácido graxo) saponificado, solução 3%, tempo de condicionamento de 2 min; e o regulador de pH, solução de hidróxido de sódio a 10%. Em todos os ensaios, a polpa foi condicionada com pH de 9,5 e as dosagens de reagentes foram mantidas constantes, sendo 300 g/t e 500 g/t de coletor e depressor, respectivamente. Parâmetros otimizados encontrados por Alves *et al.* (2017).

3.3 Ensaios de flotação da apatita

Nesta etapa do trabalho, foram realizados ensaios de flotação de apatita com a água da barragem de rejeitos e a água nova (captada do rio que abastece a usina). A [Tabela 3.2](#) traz os ensaios que foram realizados a fim de avaliar a eficiência da flotação de minério fosfático ultrafino com o tipo de água utilizada no processo.

Tabela 3.2 – Ensaios realizados de flotação por ar disperso.

Ensaios	1	2
Tipo de água	Efluente da Barragem de rejeitos	Água nova

Fonte: Próprio autor

3.4 Análise da eficiência da flotação de apatita

A eficiência da etapa de flotação foi analisada com base no teor de P_2O_5 dos concentrados gerados e na recuperação metalúrgica, conforme [Equação 3.2](#). No geral, para as indústrias, teores de P_2O_5 no concentrado a partir de 35% e recuperações metalúrgicas maiores que 60% são satisfatórios.

$$R_{metal} = \left(\frac{c \times C}{a \times A} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Onde:

R_{metal} é a recuperação metalúrgica;

A é a massa de alimentação,

C é a massa de concentrado,

a é o teor de P_2O_5 na alimentação,

c é o teor de P_2O_5 no concentrado.

3.5 Origem e tratamento de efluente mineral

Foram coletadas na usina de beneficiamento de minérios, localizada no Alto Paranaíba, o efluente da barragem de rejeitos e a água nova (proveniente do rio que alimenta a usina), no dia 17 de junho de 2021 (período não chuvoso). No intuito de tratar este efluente, foi escolhida a técnica de coagulação, floculação e FAD por ser eficiente, simples e quando comparado somente à técnica de sedimentação tem as seguintes vantagens de acordo com Dezotti (2008): maior remoção de finos, maior porcentagem de sólidos no flotado, baixo custo do equipamento, menor área requerida à instalação e menores dosagens de reagentes necessários ao tratamento.

3.6 Caracterização do efluente mineral

Os parâmetros obtidos da amostra de efluente foram: pH, turbidez e concentração dos íons cálcio, magnésio e fósforo. Conforme observado por Santos (2014), para o minério fino, onde 90% das partículas tinham diâmetro inferior a $37\ \mu m$ (90%-400#), uma perda significativa na recuperação foi observada apenas na presença dos íons (Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-}). Vale ressaltar que o íon flúor é removido em qualquer valor de pH, e por isso este íon não foi analisado neste trabalho.

A turbidez do efluente mineral e da água nova foram encontradas com o auxílio de um turbidímetro da marca Hanna modelo HI93703C. O valor de pH foi encontrado através de um medidor de pH da marca Hanna modelo Edge HI2002-02, as concentrações dos íons cálcio e

magnésio foram obtidas através de titulação; por fim, a concentração do íon fósforo foi obtida pelo método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.

O procedimento de titulação para determinar a concentração de íons cálcio está descrito abaixo:

- Transferiram-se 50 mL da amostra do efluente a ser analisado para um Erlenmeyer de 250mL;
- Foram adicionados 2 mL de solução tampão de cloridrato de hidroxilamina a 10%, agitando vagarosamente;
- Deixou-se em repouso por 5 minutos;
- Após este tempo, foram adicionados 2 mL de trietanolamina a 50%, agitando vagarosamente;
- Na sequência foram adicionados 5 mL de hidróxido de sódio a 20%, agitando vagarosamente;
- Acrescentaram-se 30 mg do indicador Calcon, agitar vagarosamente;
- Finalmente a titulação foi realizada com solução EDTA 0,01 mol/L até a passagem da cor rosa para azul. Vale ressaltar que a solução muda de rosa para roxo e somente depois para a cor azul.
- A expressão para o cálculo das concentrações do íon cálcio está convenientemente apresentada na [Equação 3.3](#):

$$C_{Ca} = \frac{V_{Ca} \times C_{EDTA} \times 40000}{V_e} \quad (3.3)$$

Onde:

C_{Ca} é a concentração do íon cálcio no efluente em mg/L;

V_{Ca} é o volume gasto na titulação do cálcio em mL;

C_{EDTA} é a concentração em mol/L da solução de EDTA;

V_e é o volume do efluente em mL.

O procedimento de titulação para determinar a concentração de íons magnésio está descrito abaixo:

- Transferiram-se 50 mL da amostra do efluente a ser analisado para um Erlenmeyer de 250 mL;
- Na sequência foram adicionados 2 mL de solução tampão amoniacal (pH = 10), agitando vagarosamente;
- Adicionaram-se 30 mg do indicador negro de eriocromo (Erio-T), agitando vagarosamente;
- A amostra foi titulada com solução EDTA 0,01 mol/L até a passagem da cor rosa para azul.
Atenção: a solução muda de rosa para roxo e somente depois para a cor azul.
- A expressão para o cálculo das concentrações do íon magnésio está convenientemente apresentada na [Equação 3.4](#):

$$C_{Mg} = \frac{(V_{Mg} - V_{Ca}) \times C_{EDTA} \times 24000}{V_e} \quad (3.4)$$

Onde:

C_{Mg} é a concentração do íon magnésio no efluente em mg/L;

V_{Mg} é o volume gasto na titulação do magnésio em mL;

V_{Ca} é o volume gasto na titulação do cálcio em mL;

C_{EDTA} é a concentração em mol/L da solução de EDTA;

V_e é o volume do efluente em mL.

O método espectrofotométrico do ácido molibdo vanadofosfórico para determinação da concentração de íons fosfato está descrito abaixo:

- Pipetaram-se 2,0 – 2,5 – 3,0 – 3,5 e 4,0 mL de uma solução estoque de KH_2PO_4 , que contendo 500 mg/L de P_2O_5 , para balões volumétricos de 50 mL;
- Adicionou-se a todos os balões: 20 mL de água e 15 mL de solução vanadomolibdica;

- Agitou-se, completou-se o volume com água e homogeneizou. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 mg/L de P_2O_5 ;
- As soluções foram deixadas em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinou-se a absorbância de cada uma das soluções no comprimento de onda de 400 – 420 nm, empregando como branco a solução que contém 20 mg/L de P_2O_5 ;
- A partir dos resultados obtidos, procedeu-se à obtenção da equação de regressão linear, também conhecida como curva analítica de calibração;
- Em termos da amostra de efluente, transferiram-se 10 mL do efluente para um balão volumétrico de 50 mL;
- Adicionar 20 mL de água e 15 mL de solução vanadomolibdica;
- Completou-se o volume com água até a marca e agitou;
- O balão foi deixado em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor. Após isso, determinou-se a absorbância das soluções no comprimento de onda de 400 – 420 nm, empregando como branco a solução que contém 20 mg/L de P_2O_5 ;
- Calculou-se a concentração de P_2O_5 em mg/L na solução amostra através da equação da regressão linear da curva analítica de calibração.
- O valor é dado em porcentagem em massa de fósforo total, conforme apresentado na expressão da [Equação 3.5](#):

$$\%P = \frac{1,25 \times C}{A \times G} \quad (3.5)$$

Onde:

C é a concentração de P_2O_5 na solução de leitura, em mg/L;

G é a massa inicial da amostra, em gramas;

A é o volume da alíquota tomada do extrato, em mL.

3.7 Descrição do procedimento utilizado: FAD

A unidade experimental é composta por um tanque de saturação de 3 L, uma cuba de flotação de 2 L e está descrita na [seção 2.11](#). Conforme descrito na [seção 2.8](#) é fundamental o tratamento prévio do efluente com as técnicas de coagulação e floculação. Com isso, o procedimento adotado para o tratamento do efluente foi:

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

3.8 Ensaios realizados: FAD 1

Os efeitos e as interações das variáveis no tratamento do efluente foram estudadas utilizando o planejamento fatorial completo com dois níveis (2^k) com ponto central e os resultados foram analisados com o auxílio do Software Minitab 20®.

As análises fatoriais possibilitam examinar os dados obtidos visando identificar quais são as variáveis/fatores que realmente influenciam o sistema em estudo, bem como acessar a existência de interações entre as variáveis, e assim, fornecer subsídios para tomada de decisão.

Para os ensaios FAD 1, foram avaliadas quatro variáveis independentes ($k = 4$), levando a 16 ensaios normais. Para avaliação da magnitude do erro, foram realizados 5 ensaios no ponto central, totalizando assim 21 ensaios. Uma equação de primeira ordem foi utilizada como modelo

de previsão com interação até 4ª ordem, ou seja, interações até entre 4 fatores (4FI). O modelo geral está apresentado na [Equação 3.6](#).

$$y = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 D + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{14} AD + \beta_{23} BC + \beta_{24} BD + \beta_{34} CD + \beta_{123} ABC + \beta_{123} ABD + \beta_{123} BCD + \beta_{123} ACD + \beta_{1234} ABCD \quad (3.6)$$

Onde y é a resposta remoção de magnésio; β_0 é a constante; A , B , C e D são variáveis independentes; β_1 , β_2 , β_3 e β_4 são coeficientes dos efeitos lineares; e as demais incógnitas são coeficientes para os efeitos de interação.

Os ensaios de tratamento do efluente foram realizados explorando as variáveis: dosagem de coagulante (condicionado por 1 min, 1640 rpm), dosagem de floculante (condicionado por 2 min, 400 rpm), pH e vazão de reciclo. Com isso, a obtenção das condições ótimas, tendo em vista as variáveis envolvidas, pode demandar um número muito grande de experimentos. Em função disto, foi utilizado neste trabalho a técnica do planejamento fatorial de experimentos (ALVES, 2019) visando alcançar o resultado esperado realizando um esforço experimental compatível com o tempo de duração do projeto.

Diante do mencionado acima, os ensaios foram realizados de acordo com a [Tabela 3.3](#). Neste trabalho foram exploradas as seguintes variáveis: dosagem do coagulante sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3 \cdot (14-18)H_2O$, nas dosagens de 500 mg/L, 1000 mg/L e 1500 mg/L; dosagem do floculante PAC (Magnaflow 338, poliacrilamida aniônica) nas dosagens de 10 mg/L, 30 mg/L e 50 mg/L; pH nos níveis 4, 6 e 8; e por fim, vazão de reciclo nos níveis 20%, 30% e 40%.

Para facilitar a visualização dos resultados, foi atribuído índices aos valores de cada variável, onde o índice “-1” indica o menor valor, o índice “0” indica o valor intermediário e o índice “+1” indica o maior valor de cada variável.

Tabela 3.3 – Planejamento fatorial FAD 1.

TESTES	A: Coagulante	B: Floculante	C: pH	D: Vazão de Reciclo (%)
1	500	10	4	20
2	1500	10	4	20
3	500	50	4	20
4	1500	50	4	20
5	500	10	8	20
6	1500	10	8	20
7	500	50	8	20
8	1500	50	8	20
9	500	10	4	40
10	1500	10	4	40
11	500	50	4	40
12	1500	50	4	40
13	500	10	8	40
14	1500	10	8	40
15	500	50	8	40
16	1500	50	8	40
17	1000	30	6	30
18	1000	30	6	30
19	1000	30	6	30
20	1000	30	6	30
21	1000	30	6	30

Fonte: Próprio autor

3.9 Ensaios realizados: FAD 2

Para os ensaios FAD 2 foram utilizadas três variáveis independentes ($k = 3$) foram investigadas, levando a 13 ensaios com dois níveis (alto e baixo), também foram realizadas cinco réplicas adicionais no ponto central. Uma equação de primeira ordem foi utilizada como modelo de previsão com interação de 3 fatores (3FI), como mostrado na [Equação 3.7](#).

$$y = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \beta_{123} ABC \quad (3.7)$$

Onde y é a resposta remoção de cálcio; β_0 é a constante; A , B e C são variáveis independentes; β_1 , β_2 e β_3 são coeficientes dos efeitos lineares; e as demais incógnitas são coeficientes para os efeitos de interação.

No intuito de reduzir a concentração dos íons cálcio, foi realizado um novo planejamento fatorial para o tratamento do efluente explorando as variáveis: tempo de condicionamento do floculante, dosagem de floculante e pH.

Diante do mencionado acima, os ensaios foram realizados de acordo com a [Tabela 3.4](#). Neste trabalho foram exploradas as seguintes variáveis: tempo de condicionamento de 5, 10 e 15 minutos; dosagem do floculante Alginato ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$)_x de 500 mg/L, 750 mg/L e 1000 mg/L; pH nos níveis 6, 8 e 10. A vazão de reciclo foi mantida constante em 20%.

Para facilitar a interpretação dos resultados, foram atribuídos índices aos valores de cada variável, onde o índice “-1” (nível baixo do fator) indica o menor valor, o índice “0” indica o valor intermediário e o índice “+1” (nível alto do fator) indica o maior valor de cada variável.

Tabela 3.4 – Planejamento fatorial FAD 2.

TESTES	A: pH	B: Floculante (mg/L)	C: Tempo (min)
1	6	500	5
2	10	500	5
3	6	1000	5
4	10	1000	5
5	6	500	15
6	10	500	15
7	6	1000	15
8	10	1000	15
9	8	750	10
10	8	750	10
11	8	750	10
12	8	750	10
13	8	750	10

Fonte: Próprio autor

Por fim, foram escolhidos os parâmetros de cada planejamento que apresentaram melhores resultados para se fazer o tratamento em uma única etapa a fim de analisar a remoção dos íons analisados nestas condições.

3.10 Análise da eficiência: FAD

Para quantificar a eficiência dos ensaios foram analisados os seguintes parâmetros: concentração dos íons cálcio e magnésio. Para estas análises existe um cálculo a ser feito, pois na técnica de FAD é adicionada água saturada com ar, o que promove a diluição do efluente a ser tratado. Para corrigir esta diluição é preciso calcular a eficiência da remoção dos íons através da [Equação 3.8](#).

$$E_r = \frac{100 \times [C_i - (C_t \times (\%_{reciclo} + 1))]}{C_i} \quad (3.8)$$

Onde:

E_r é a eficiência da remoção do íon analisado;

C_i é a concentração inicial do íon no efluente antes do tratamento,

C_t é a concentração do íon no efluente tratado,

$\%_{reciclo}$ é a porcentagem de água adicionada na célula de flotação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seção estão descritos e discutidos os principais resultados desta pesquisa.

4.1 Ensaios de picnometria

A picnometria tem sido uma técnica largamente utilizada no campo da mineração, pois com ela pode se determinar as densidades real e aparente da amostra mineral, e com isso, pode se acessar algumas características da amostra, as quais além de ser uma propriedade utilizada como ferramenta auxiliar na identificação do minério. Os resultados obtidos para a amostra em questão são apresentados na [Tabela 4.1](#).

Tabela 4.1 – Resultado das análises de picnometria.

Densidades (g/cm ³)			Média (g/cm ³)	Desvio (%)
2,94	2,96	2,95	2,95	0,01

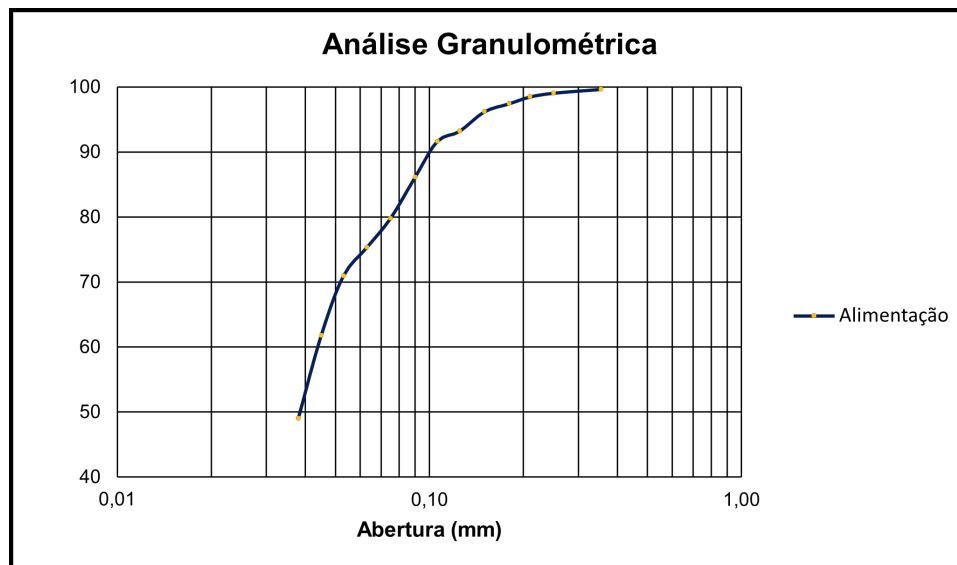
Fonte: Próprio autor

Da análise da [Tabela 4.1](#), pode-se observar que a amostra apresentou uma densidade média de 2,95 g/cm³, sendo que este valor já era esperado visto que a amostra de minério fosfático é a mesma amostra utilizada por Alves *et al.* (2017).

4.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica diz respeito a um conjunto de métodos que acessam a distribuição de tamanho das partículas num material granulado ou produto fragmentado como função de suas respectivas massas. Aqui utilizou-se o peneiramento, um dos métodos mais antigos utilizados na área de processamento mineral. A [Figura 4.1](#) apresenta os resultados obtidos.

Figura 4.1 – Análise granulométrica da alimentação.



Fonte: Próprio autor.

Analisando os resultados apresentados na [Figura 4.1](#), pode concluir que aproximadamente 50% da amostra é menor que 0,037 mm e 90% passou em 0,1 mm. Estes valores são semelhantes aos encontrados por Alves *et al.* (2017), o que caracteriza a amostra como sendo ultrafina devido a grande proporção de finos.

4.3 Fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X proporcionou a obtenção da composição química da rocha total. Os resultados são apresentados na [Tabela 4.2](#).

Tabela 4.2 – Composição química da amostra primária em %.

P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	ZrO ₂	MnO	NbO
12,05	31,38	17,36	16,15	13,54	2,22	2,15	1,8	0,92	0,64	0,33

Fonte: Próprio autor

Como pode ser observado da [Tabela 4.2](#), tem-se que a amostra possui um teor de 12,05% de P₂O₅. Este é 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.

4.4 Análise da eficiência da flotação de apatita

Os resultados dos testes de flotação por ar disperso estão representados na [Tabela 4.3](#).

Tabela 4.3 – Ensaios de flotação realizados por ar disperso.

TESTES	Recuperação mássica (%)	Teor de P_2O_5 concentrado (%)	Recuperação metalúrgica (%)
1: Efluente da Barragem de rejeitos	20,9	28,5	69,9
2: Água Nova	16,8	28,8	55,3

Fonte: Próprio autor

Na [Tabela 4.3](#), nota-se os resultados dos testes de flotação com ar disperso utilizando o efluente da barragem de rejeitos para o teste 1 e a água nova para o teste 2. A recuperação em massa foi 24,4% maior no ensaio 1 em comparação ao ensaio 2. Os dois ensaios resultaram em concentrados com o mesmo teor de P_2O_5 , aproximadamente 29%. Por outro lado, a recuperação metalúrgica foi 26,4% maior no ensaio 1 em comparação ao ensaio 2.

A princípio, os resultados obtidos na [Tabela 4.3](#) não corroboram com as observações realizadas por Guimarães e Peres (1999), onde os íons cálcio e magnésio prejudicam a flotação de apatita, pois interagem com o reagente coletor formando sabões insolúveis, o que reduz a quantidade de reagente disponível para coletar a apatita. No entanto, este efeito é significativo somente para valores superiores a 30 mg/L. Como a concentração do efluente da barragem de rejeitos possui valor inferior a 30 mg/L, o resultado obtido neste trabalho reafirma as observações de Guimarães e Peres (1999).

Santos (2010) observou um comportamento semelhante em seus estudos. A recuperação de apatita diminui com o aumento dos íons fosfato e cálcio, a partir de 30 mg/L, pois são íons determinantes de potencial da fluorapatita.

O ensaio de flotação utilizando efluente da barragem de rejeitos não apresentou perdas de eficiência quando comparado ao ensaio com água nova. Com isso, 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 outros íons fósforo e flúor não são controlados. Nesta mesma ocasião, técnicos da empresa salientaram que não há uma preocupação com as quantidades dos íons PO_4^{3-} no efluente da barragem de

rejeitos, e o monitoramento deste efluente é realizado apenas em termos dos índices dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Portanto, a partir deste ponto, a preocupação neste trabalho passou a ser apenas com relação a estes dois íons considerados íons problemas no efluente a partir de certos valores de concentração.

Neste sentido, tomou-se uma amostra do efluente para determinar em quais níveis estavam os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , pois assim poderia se ter uma ideia do nível de contaminação do efluente oriundo da empresa. Os resultados estão apresentados na [Tabela 4.4](#).

Tabela 4.4 – Concentrações dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no efluente da barragem de rejeitos.

Efluente	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)
Efluente da barragem de rejeitos	27	9

Fonte: Próprio autor

Como pode-se observar, os valores de Ca^{2+} e Mg^{2+} estão bem abaixo dos valores considerados críticos do ponto de vista daquilo que é razoável. Sendo assim, pode-se entender a semelhança dos resultados obtidos em termos de água nova e efluente da barragem de rejeitos apresentados na [Tabela 4.4](#), no que diz respeito à flotação de apatita.

Diante disto, ao invés de se trabalhar com o efluente de barragem de rejeitos, passou-se a utilizar um “efluente simulado” para conduzir os estudos posteriores. Para isto, foi utilizada uma água com 100 mg/L (um valor relativamente acima do valor crítico de 60 mg/L) de cada um destes íons (Ca^{2+} e Mg^{2+}) para representar um possível efluente de barragem de rejeitos em um cenário mais crítico.

4.5 Resultados da caracterização do efluente mineral

A turbidez é um parâmetro importante para a qualidade da água e pode ser entendida como a capacidade da luz em atravessar um determinado líquido, ou de forma mais simples, a clareza relativa de um líquido. A [Tabela 4.5](#) apresenta os resultados obtidos da turbidez dos efluentes estudados.

A turbidez do efluente da barragem de rejeitos foi aproximadamente 50% maior que a turbidez da água nova. No entanto, são valores baixos de turbidez para líquidos e estão dentro dos parâmetros para devolução ao meio ambiente de acordo com o Conama (2005).

Tabela 4.5 – Turbidez dos efluentes.

Líquidos	Efluente da barragem de rejeitos	Água nova
Turbidez (FTU)	32,71	21,79

Fonte: Próprio autor

O pH também é um parâmetro importante e nos informa o grau de acidez ou basicidade do efluente. A [Tabela 4.6](#) apresenta os resultados obtidos de pH dos efluentes estudados.

Tabela 4.6 – pH dos efluentes.

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

Fonte: Próprio autor

De acordo com a [Tabela 4.6](#), observa-se que tanto o efluente da barragem de rejeitos quanto a água nova apresentam valores próximos de pH, sendo a água da barragem de rejeitos ligeiramente básica enquanto a água nova é mais próxima de um pH neutro.

Além dos parâmetros turbidez e pH, a concentração de íons também pode influenciar negativamente no processo de flotação. A [Tabela 4.7](#) mostra a concentração dos íons cálcio, magnésio e fósforo.

Tabela 4.7 – Concentração dos íons no efluente e água nova.

Líquidos	Efluente da barragem de rejeitos	Água nova
Ca ²⁺ (mg/L)	27	18
Mg ²⁺ (mg/L)	9	8
F ⁻ (mg/L)	0,04	0

Fonte: Próprio autor

Os resultados encontrados para as concentrações dos íons Ca²⁺, Mg²⁺ e F⁻ no efluente da barragem de rejeitos são próximos aos valores encontrados para a água nova, isso pode ser a justificativa para os resultados de flotações da [Tabela 4.3](#) serem próximos, ou seja, o efluente da barragem de rejeitos e a água nova são semelhantes do ponto de vista de suas características físico-químicas.

4.6 Avaliação do reagente Magnafloc na remoção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no “efluente simulado” – FAD 1

Aqui primeiramente foram selecionadas as variáveis críticas mais importantes num sistema FAD. Neste caso, foram avaliados 4 fatores:

- A: Dosagem de coagulante (Sulfato de Alumínio)
- B: Dosagem de floculante (Magnafloc)
- C: pH do meio
- D: Vazão de reciclo

Foram realizados 21 testes (16 deles do planejamento fatorial 2^4 e 5 como ponto central) de FAD com o efluente da barragem de rejeitos simulado. Após a realização dos testes, foram obtidas as remoções dos íons magnésio e cálcio. A [Tabela 4.8](#) apresenta todas as informações dos testes realizados nessa etapa, juntamente com as variáveis usadas em cada experimento. A remoção dos íons foi calculada através da [Equação 3.8](#).

A partir da análise dos resultados anteriores, podemos obter várias informações relevantes acerca do sistema em estudo. A primeira que vem de forma direta é que nas condições estudadas, a remoção de íons Ca^{2+} é nula em todas as condições experimentais exploradas. Ou seja, nas condições avaliadas, apenas o íon Mg^{2+} é removido. Após processar os resultados usando o Minitab 21®, tem-se a [Tabela 4.9](#), tabela de ANOVA oriunda da análise do experimento.

Na [Tabela 4.9](#), qualquer efeito (principal ou de interação) que tenha valor-p menor ou igual a 0,05 ($\alpha = 5\% \rightarrow$ nível de significância), trata-se de um efeito significativo. Portanto, da tabela anterior, tem-se como significativos os efeitos principais (A: Coagulante e D: Vazão de Reciclo), efeitos de interação de 2ª ordem (AB, AD, AC, BC, CD) e efeitos de interação de 3ª ordem (ABC e BCD). A curvatura também é significativa, o que indica que há efeitos importantes de interação entre os fatores em estudo, bem como indica viabilidade para obtenção futura de uma superfície de resposta nesta região, pois desta maneira pode-se lançar mão de modelo quadrático para modelar as relações entre as variáveis. Outro ponto importante que podemos

Tabela 4.8 – Planejamento fatorial FAD 1.

TESTES	A: Coagulante (mg/L)	B: Floculante (mg/L)	C: pH	D: Vazão de Reciclo (%)	Remoção de Mg^{2+} (%)	Remoção de Ca^{2+} (%)
1	500	10	4	20	66	0
2	1500	10	4	20	80,4	0
3	500	50	4	20	76,4	0
4	1500	50	4	20	75,5	0
5	500	10	8	20	63,4	0
6	1500	10	8	20	78,4	0
7	500	50	8	20	63,1	0
8	1500	50	8	20	83,9	0
9	500	10	4	40	32,5	0
10	1500	10	4	40	88,6	0
11	500	50	4	40	31,5	0
12	1500	50	4	40	72,1	0
13	500	10	8	40	24,7	0
14	1500	10	8	40	86,2	0
15	500	50	8	40	34,8	0
16	1500	50	8	40	88,6	0
17	1000	30	6	30	91,6	0
18	1000	30	6	30	90	0
19	1000	30	6	30	87,2	0
20	1000	30	6	30	88,5	0
21	1000	30	6	30	88,5	0

Fonte: Próprio autor

destacar nos resultados da [Tabela 4.9](#) é que a porcentagem de contribuição de cada variável (fator) e/ou interação para com a remoção de íons Mg^{2+} . Neste sentido, A é de longe o fator mais importante na remoção do íon Mg^{2+} , pois é responsável por 44,87% da variabilidade na resposta % de remoção. A vazão de reciclo é o 2º fator mais importante, que neste caso contribui com 10,80% da variabilidade. Vale destacar que em termos absolutos, a interação AD (interação entre coagulante e Vazão de reciclo) é 2º efeito mais importante, pois explica 17,41% da variabilidade na resposta do sistema em estudo, e assim, tal interação acaba sendo mais importante até do que a interação de 2ª ordem trazida anteriormente.

Na tabela de ANOVA, pode-se observar outro fator preponderante que é o erro, convenientemente estimado pelas 5 repetições no ponto central. Trata-se de um erro relativamente pequeno,

Tabela 4.9 – ANOVA para o planejamento fatorial de remoção de Mg^{2+} com Magnafloc.

Fonte	GL	SQ Seq	Cont.	SQ(Aj.)	QM(Aj.)	Valor F	Valor-p
Modelo	16	9497,53	99,88%	9497,53	593,6	208,83	0,000
Linear	4	5295,49	55,69%	5295,49	1323,87	465,75	0,000
A	1	4266,18	44,87%	4266,18	4266,18	1500,88	0,000
B	1	1,97	0,02%	1,97	1,97	0,69	0,452
C	1	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00	0,973
D	1	1027,33	10,80%	1027,33	1027,33	361,43	0,000
Interações de 2 fatores	6	1919,3	20,18%	1919,3	319,88	112,54	0,000
AB	1	66,78	0,70%	66,78	66,78	23,49	0,008
AC	1	103,31	1,09%	103,31	103,31	36,34	0,004
AD	1	1655,84	17,41%	1655,84	1655,84	582,54	0,000
BC	1	54,82	0,58%	54,82	54,82	19,29	0,012
BD	1	15,4	0,16%	15,4	15,4	5,42	0,080
CD	1	23,16	0,24%	23,16	23,16	8,15	0,046
Interações de 3 fatores	4	121,19	1,27%	121,19	30,3	10,66	0,021
ABC	1	51,67	0,54%	51,67	51,67	18,18	0,013
ABD	1	11,7	0,12%	11,7	11,7	4,11	0,112
ACD	1	0,85	0,01%	0,85	0,85	0,30	0,613
BCD	1	56,97	0,60%	56,97	56,97	20,04	0,011
Interações de 4 fatores	1	11,05	0,12%	11,05	11,05	3,89	0,120
ABCD	1	11,05	0,12%	11,05	11,05	3,89	0,120
Curvatura	1	2150,51	22,62%	2150,51	2150,51	756,57	0,000
Erro	4	11,37	0,12%	11,37	2,84		
Total	20	9508,9	100,00%				

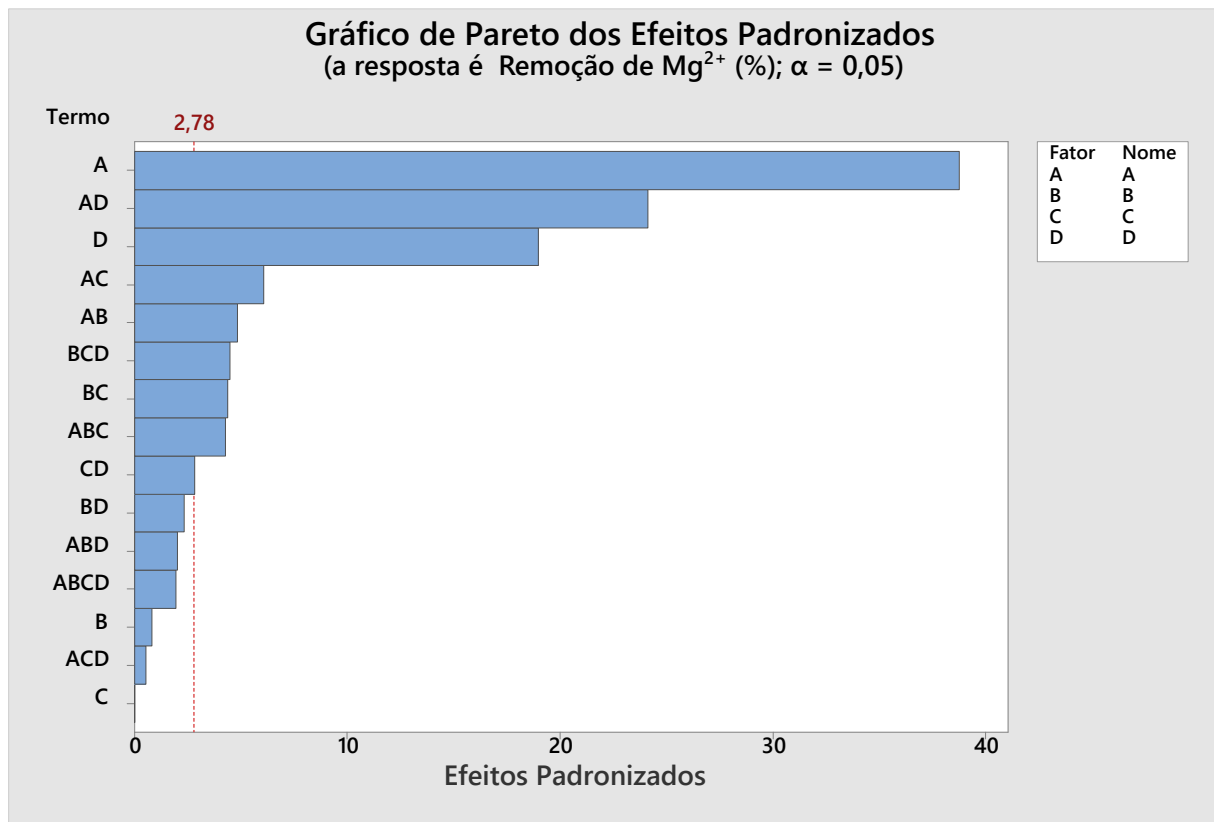
Fonte: Próprio autor

pois o valor de contribuição de 0,12% em relação à variabilidade total, indica que a variabilidade devida a erros aleatórios na resposta é relativamente pequena, ou seja, insignificante.

Uma outra forma menos detalhada, porém mais direta de concluir quais efeitos são significativos ou não, é através do gráfico de Pareto. De acordo com o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (Figura 4.2), ao nível de significância de 5%, as variáveis dosagem de coagulante, vazão de reciclo e as diversas interações cujas barras ultrapassam a linha pontilhada são significativas na remoção de magnésio, para os níveis estudados. A remoção de cálcio não foi possível com as variáveis e os níveis utilizados nestes testes, e assim, não cabe aqui nenhuma análise estatística

neste sentido.

Figura 4.2 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a remoção de magnésio.



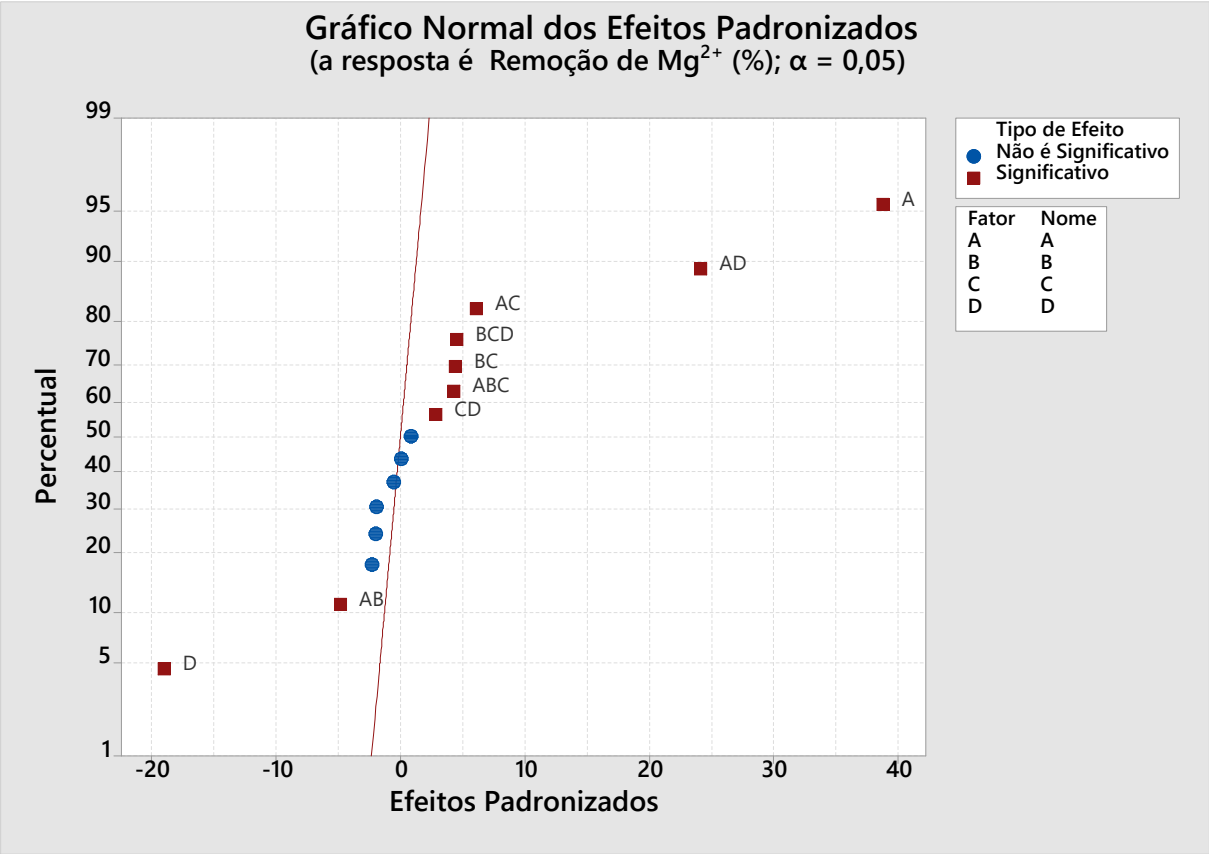
Fonte: Próprio autor.

No entanto, no gráfico de Pareto não é possível verificar se os efeitos dos fatores ou interação entre fatores exercem efeito positivo ou negativo sobre a resposta. Neste sentido, lança-se mão do gráfico de efeitos normais padronizados, conforme apresentado na [Figura 4.3](#).

Na [Figura 4.3](#), pode-se observar que os efeitos principais ou de interação que estiverem à direita da reta normal têm influência positiva sobre a resposta remoção de magnésio quando do aumento do seu nível, ou seja, passando tal fator do nível mais baixo para o nível mais alto, tem-se um aumento na resposta. Por outro lado, aqueles efeitos que estiverem à esquerda da reta normal apresentam efeito negativo sobre a resposta quando se passa o fator ou variável do seu nível baixo para o seu nível alto.

A seguir apresentamos o sumário do modelo ([Tabela 4.10](#)) com as principais métricas da equação de regressão, o que serve para avaliarmos a qualidade do modelo obtido, principalmente em termos de qualidade de previsão.

Figura 4.3 – Gráfico normal dos efeitos padronizados para a remoção de magnésio.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.10 – Sumário do modelo.

S	R ²	R ² _(ajustado)	PRESQ	R ² _(preditivo)	AIC _c	BIC
1,68596	99,88%	99,40%	*	*	424,71	101,51

Fonte: Próprio autor

Pode-se observar que o valor de $R^2_{(ajustado)}$, o qual representa a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo, é relativamente alta (próxima a 100%), o que significa que se tem um modelo relativamente bem ajustado.

No entanto, como se sabe, efeitos (principais e/ou de interação) não significativos são considerados como sendo da magnitude do erro experimental. Assim, uma estratégia comum é retirar os termos não significativos do modelo agrupando-os ao erro na tabela de ANOVA, e assim, a tendência é melhorar a qualidade de previsão do modelo obtido. Ao realizar este processo, tem-se outra tabela de ANOVA, a qual é apresentada na [Tabela 4.11](#).

Podemos observar da [Tabela 4.11](#) que todos os efeitos, principais e de interação, que nela estão são significativos. Outro detalhe que aparece nesta tabela e que é importante levar

Tabela 4.11 – ANOVA após seleção das variáveis (“limpeza do modelo”).

Fonte	GL	SQ Seq	Cont.	SQ(Aj.)	QM(Aj.)	Valor F	Valor-p
Modelo	9	9433,41	99,21%	9433,41	1048,16	152,72	0,000
Linear	2	5293,5	55,67%	5293,51	2646,76	385,64	0,000
A	1	4266,18	44,87%	4266,18	4266,18	621,59	0,000
D	1	1027,33	10,80%	1027,33	1027,33	149,68	0,000
Interações de 2 fatores	4	1880,75	19,78%	1880,75	470,19	68,51	0,000
AB	1	66,78	0,70%	66,78	66,78	9,73	0,010
AC	1	103,31	1,09%	103,31	103,31	15,05	0,003
AD	1	1655,84	17,41%	1655,84	1655,84	241,26	0,000
BC	1	54,82	0,58%	54,82	54,82	7,99	0,016
Interações de 3 fatores	2	108,64	1,14%	108,64	54,32	7,91	0,007
ABC	1	51,67	0,54%	51,67	51,67	7,53	0,019
BCD	1	56,97	0,60%	56,97	56,97	8,3	0,015
Curvatura	1	2150,51	22,62%	2150,51	2150,51	313,33	0,000
Erro	11	75,5	0,79%	75,5	6,86		
Falta de ajuste	7	64,13	0,67%	64,13	9,16	3,22	0,137
Erro Puro	4	11,37	0,12%	11,37	2,84		
Total	20	9508,9	100,00%				

Fonte: Próprio autor

em consideração é que a falta de ajuste (*lack-of-fit*) do modelo não é significativa, o que nos assegura que o modelo obtido é bastante confiável.

A seguir é apresentada a nova tabela de sumário do modelo com os termos não significativos retirados (Tabela 4.12).

Tabela 4.12 – Sumário de modelo após retirados os termos não significativos.

S	R ²	R ² _(ajustado)	PRESQ	R ² _(preditivo)	AIC _c	BIC
2,61980	99,21%	98,56%	352,797	96,29%	137,80	119,96

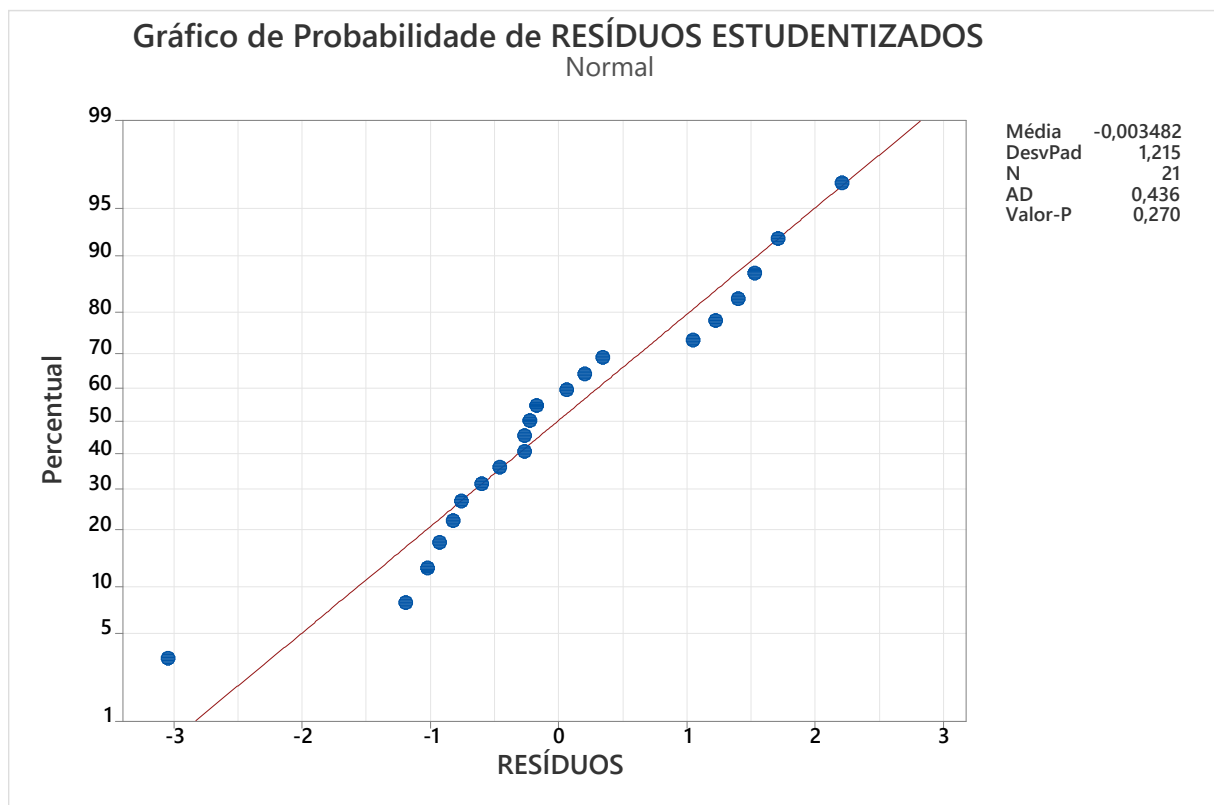
Fonte: Próprio autor

Como pode se observar, o $R^2_{(ajustado)}$ diminui um pouco em relação ao “sumário de modelo anterior”, porém temos uma diminuição expressiva do valor de AIC_c , que é uma métrica extremamente robusta para indicar qual o melhor modelo, e neste caso, quanto menor ele for, melhor é o modelo. Soma-se a isto o fato de ter-se um valor de $R^2_{preditivo}$ muito próximo a

100%, o que assegura uma capacidade relativamente boa de se fazer previsões com o modelo encontrado.

Outra ação importante que se faz neste tipo de estudo é verificar se os resíduos deixados pelo modelo seguem a distribuição normal. Neste sentido, após “limpeza do modelo” procedeu-se a análise da normalidade dos resíduos estudentizados do modelo. O gráfico a seguir apresenta o resultado.

Figura 4.4 – Teste de normalidade para os resíduos estudentizados.

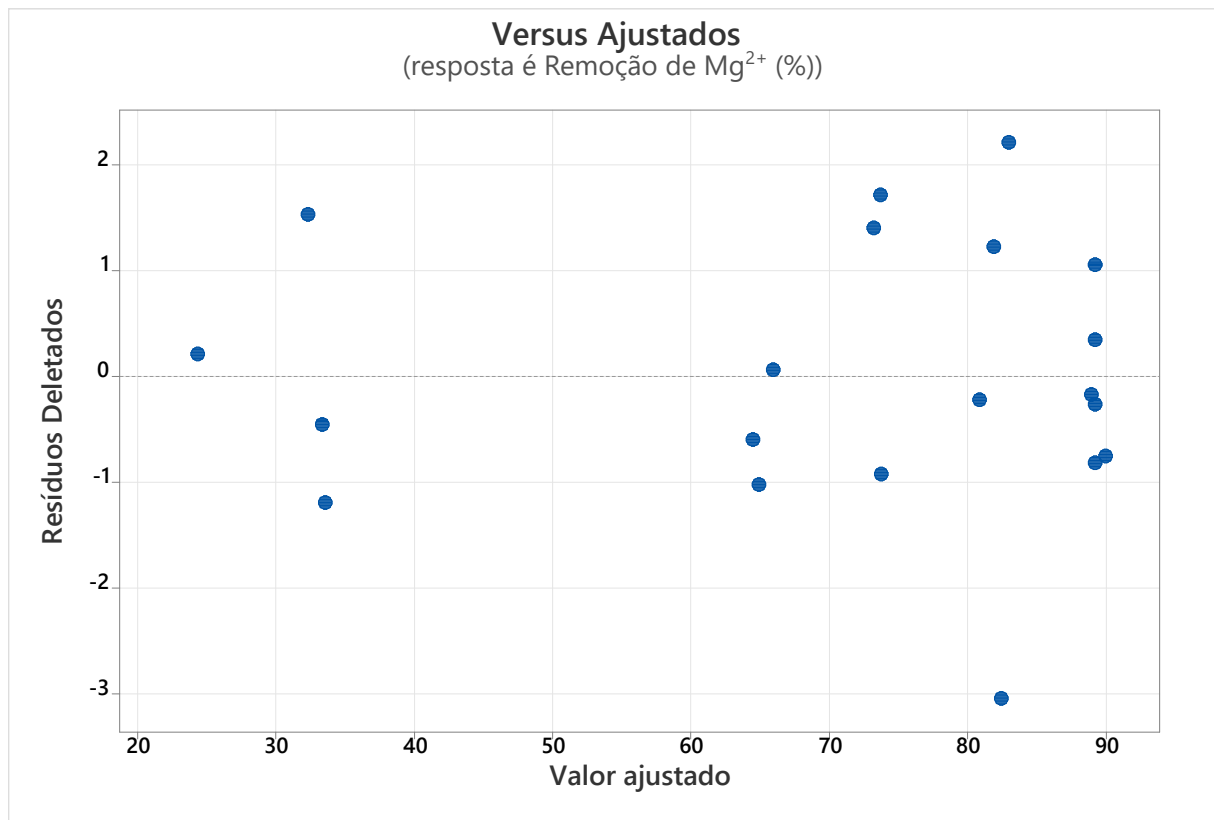


Fonte: Próprio autor.

Na [Figura 4.4](#), usou-se o teste de Anderson-Darling (AD) e o valor-p encontrado foi de 0,270 ou 27,0%, e assim, ao nível de significância de 5%, pode-se concluir que os resíduos seguem a distribuição normal, pressuposto básico para se confiar na performance do modelo obtido.

Ainda com relação aos resíduos do modelo, é importante verificar se os mesmos não seguem nenhum padrão em relação aos valores ajustados. Dessa forma, torna-se importante observar o comportamento gráfico dos resíduos estudentizados em relação aos valores ajustados. A [Figura 4.5](#) apresenta esta relação.

Figura 4.5 – Resíduos estudentizados versus valores ajustados.



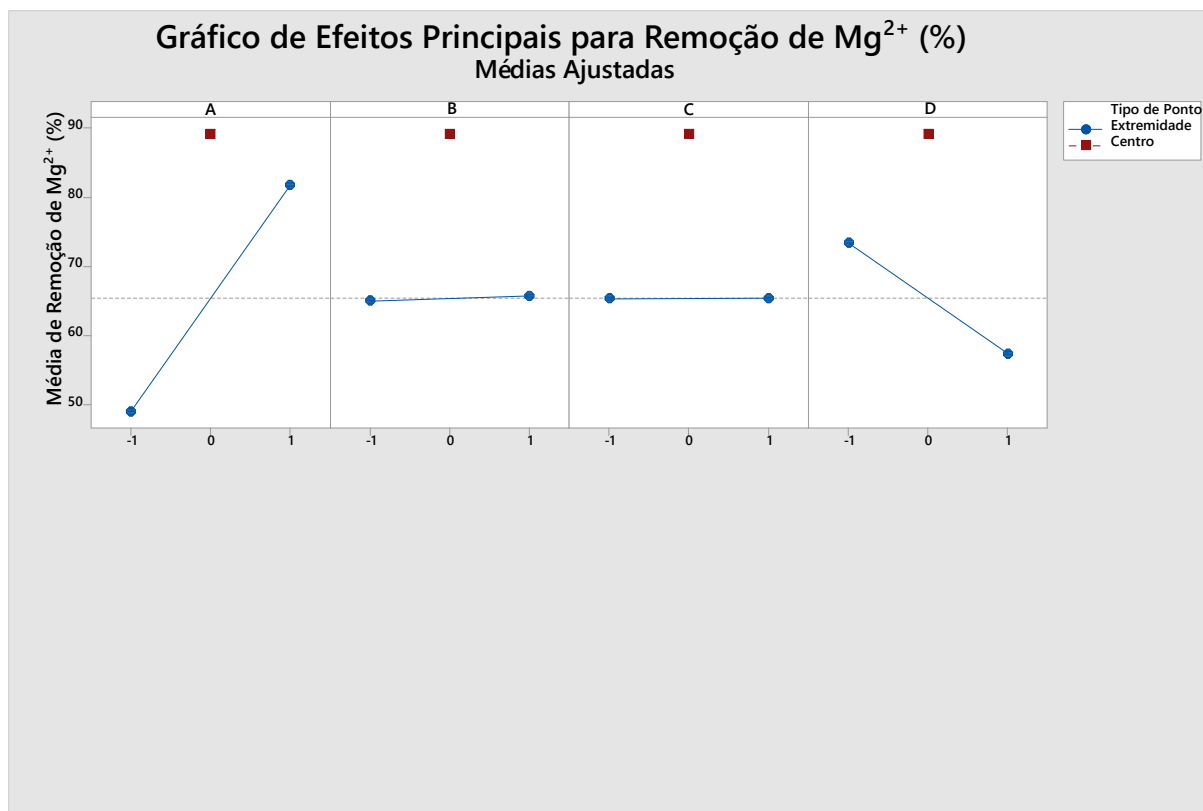
Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na [Figura 4.5](#), não há nenhum padrão claro ou tendenciosidade aparente, o que nos leva a concluir pela relação aleatória entre os mesmos. A única preocupação no caso do gráfico anterior, é com relação ao resíduo próximo a “-3”. A preocupação aqui é se ele não seria um ponto de alavanca. Para verificar esta possibilidade, calculou-se a *distância de Cook* para o mesmo. O valor obtido foi de 0,68 o que está abaixo do valor limite de 1,0 para se considerar este ponto experimental como sendo um ponto de alavanca. Portanto, conclui-se neste caso pela segurança e razoabilidade do modelo. Realizados todos estes testes, pode-se agora apresentar a [Equação 4.1](#) referente à regressão para os dados em questão.

$$R(\%) = 65,383 + 16,329A - 8,013D - 2,043AB + 2,541AC + 10,173AD + \\ 1,851BC + 1,797ABC + 1,887BCD + 23,76PtCt \quad (4.1)$$

Uma forma menos conclusiva, porém interessante de verificar o “peso” de cada fator estudado sobre a resposta do sistema está disposto na [Figura 4.6](#). Ela apresenta os resultados para os efeitos principais (efeitos individuais) de cada uma das variáveis/fatores investigados.

Figura 4.6 – Gráfico dos efeitos principais.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar na [Figura 4.6](#) que a variável dosagem de coagulante (A) exerce efeito positivo (inclinação positiva da reta) na remoção de magnésio quando se sai do nível -1 para o nível +1. Observa-se também que para a variável vazão de reciclo (D) ocorre um efeito negativo (inclinação negativa da reta), ao sair do nível -1 em direção ao nível +1, dado que tal ação nos indica uma diminuição na resposta, ou seja, diminuição na remoção de magnésio. Contudo, vale ressaltar que tal gráfico não nos diz nada sobre a significância de um ou outro fator sobre a resposta. Uma inclinação mais forte, quer seja positiva ou quer seja negativa, nos indica uma possibilidade maior de significância, porém nenhuma garantia neste sentido. Neste caso, sabe-se que A e D são significativos porque já analisamos os resultados das [Tabela 4.9](#) e [Tabela 4.11](#) e das [Figura 4.2](#) e [Figura 4.3](#).

Santos (2014) encontrou resultados semelhantes no que diz respeito a dosagem de coagulante. No entanto, a vazão de reciclo foi uma variável que não interferiu significativamente na remoção dos íons, segundo a autora. Quanto maior o pH, maior é a remoção de cálcio, para pH entre 4 e 10 resulta em uma boa remoção de magnésio. A influência do floculante é maior para a remoção de turbidez, sendo que esta variável isolada não tem influência significativa na remoção dos

íons cálcio e magnésio. A remoção da turbidez com o uso do floculante também foi comprovada no trabalho do Faustino *et al.* (2017) e Oliveira e Oliveira (2019).

Para maximizar a remoção de magnésio do efluente é necessário trabalhar com as variáveis dosagem de coagulante, dosagem de floculante, pH e vazão de reciclo nos níveis 0 (1000 mg/L), 0 (30 mg/L), 0 (6) e 0 (30%), respectivamente, conforme [Figura 4.7](#).

Figura 4.7 – Gráfico de otimização.



Fonte: Próprio autor.

Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Santos (2014), onde a melhor remoção de magnésio foi utilizando pH igual a 6, dosagem de coagulante de 500 mg/L, vazão de reciclo de 20% e sem uso de floculante. Vale a pena ressaltar que o consumo maior de reagente pode ser explicado pela concentração de íons no efluente a ser tratado neste trabalho. O efluente tratado neste trabalho possui uma concentração de magnésio 6,67 vezes maior que o efluente tratado por Santos (2014).

4.7 Avaliação do reagente Alginato na remoção dos íons Ca^{2+} no “efluente simulado” – FAD 2

O planejamento FAD 1 não conseguiu remover o íon cálcio do efluente simulado. Dessa forma, serão apresentados agora os resultados obtidos a partir do emprego do Alginato de sódio, o qual, como é sabido, tem a capacidade de sequestrar de forma bastante eficiente os íons Ca^{2+} . Nestas circunstâncias, foram avaliados 3 fatores:

- A: pH do meio
- B: dosagem de floculante (Alginato de sódio)
- C: tempo de condicionamento

Foram realizados 13 testes (8 deles do planejamento fatorial 2^3 e 5 oriundos de repetições no ponto central) de FAD com o efluente da barragem de rejeitos simulado. Após a realização dos testes, foram obtidas as remoções do íon Ca^{2+} , através da [Equação 3.8](#). A [Tabela 4.13](#) apresenta todas as informações dos testes realizados nessa etapa, juntamente com as variáveis usadas em cada experimento.

A vazão de reciclo foi mantida em 20%, pois conforme fica claro pela [Figura 4.3](#) esta variável tem um efeito negativo na remoção do íon, sendo que quanto menor o nível utilizado espera-se que seja maior a remoção do íon contaminante.

A partir da análise dos resultados anteriores, podemos obter várias informações relevantes acerca do sistema em estudo. Após processar os resultados usando o Minitab 21®, tem-se a [Tabela 4.14](#), tabela de ANOVA oriunda da análise do experimento.

Na [Tabela 4.14](#), tem-se como significativos os efeitos principais (A: pH, B: Dosagem de floculante e C: Tempo de condicionamento) e efeitos de interação de 2ª ordem (AB, AC e BC). A curvatura também é significativa, o que indica que há efeitos importantes de interação entre os fatores em estudo e que um modelo de 2ª ordem pode ser convenientemente obtido na região experimental explorada. Outro ponto importante que podemos destacar nos resultados da [Tabela 4.14](#) é que a porcentagem de contribuição de cada variável (fator) e/ou interação para com a remoção de íons Ca^{2+} . Neste sentido, B é de longe o fator mais importante na remoção dos íons Ca^{2+} , pois é

Tabela 4.13 – Planejamento fatorial FAD 2.

TESTES	A: pH	B: Floculante (mg/L)	C: Tempo (min)	Remoção de Ca^{2+} (%)
1	6	500	5	55,8
2	10	500	5	32,8
3	6	1000	5	66,4
4	10	1000	5	65,4
5	6	500	15	49,1
6	10	500	15	38,6
7	6	1000	15	53
8	10	1000	15	62,6
9	8	750	10	54,9
10	8	750	10	57,8
11	8	750	10	56,8
12	8	750	10	56,8
13	8	750	10	55,8

Fonte: Próprio autor

Tabela 4.14 – ANOVA para o planejamento fatorial de remoção de Ca^{2+} com Alginato.

Fonte	GL	SQ Seq	Cont.	SQ(Aj.)	QM(Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	8	1100,7	99,56%	1100,7	137,588	112,59	0,000
Linear	3	745,95	67,47%	745,95	248,651	203,48	0,000
A	1	77,5	7,01%	77,5	77,501	63,42	0,001
B	1	631,9	57,16%	631,9	631,901	517,10	0,000
C	1	36,55	3,31%	36,55	36,551	29,91	0,005
Interações de 2 fatores	3	317,51	28,72%	317,51	105,838	86,61	0,000
AB	1	221,55	20,04%	221,55	221,551	181,30	0,000
AC	1	66,7	6,03%	66,7	66,701	54,58	0,002
BC	1	29,26	2,65%	29,26	29,261	23,95	0,008
Interações de 3 fatores	1	0,45	0,04%	0,45	0,451	0,37	0,576
ABC	1	0,45	0,04%	0,45	0,451	0,37	0,576
Curvatura	1	36,78	3,33%	36,78	36,782	30,10	0,005
Erro	4	4,89	0,44%	4,89	1,222		
Total	12	1105,59	100,00%				

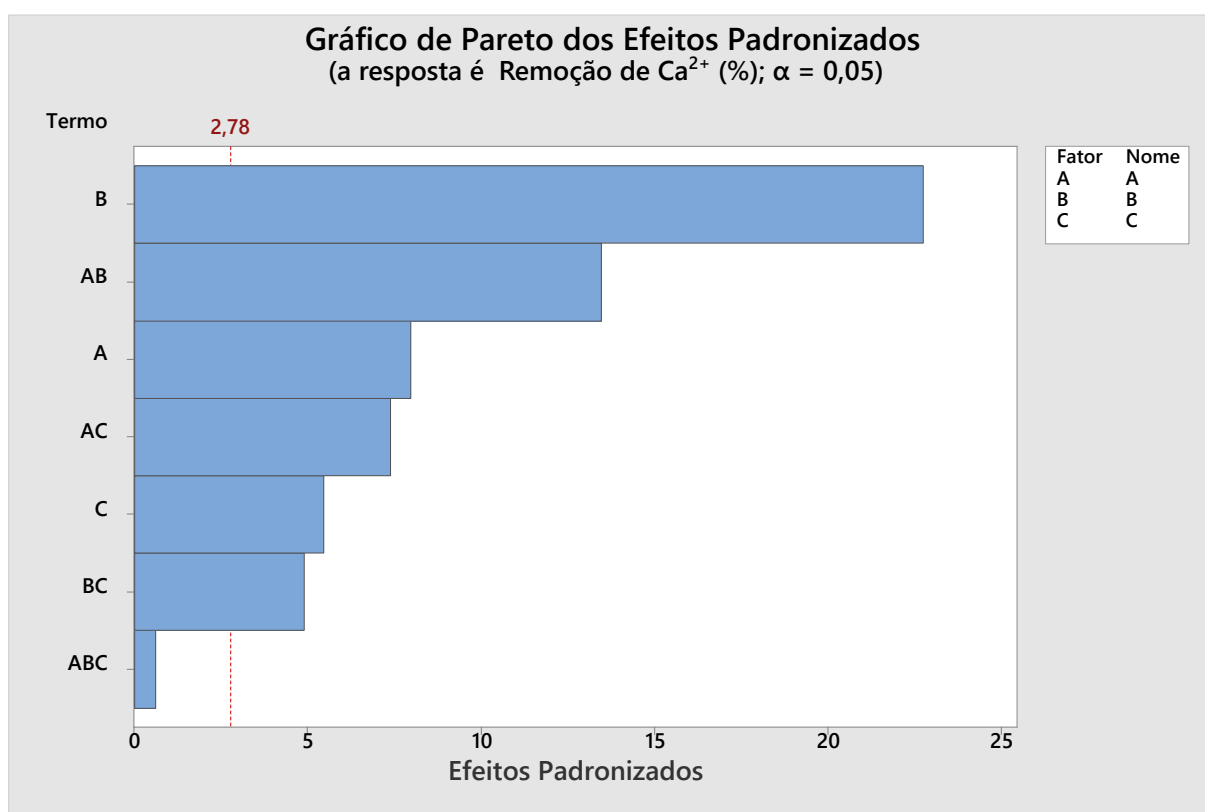
Fonte: Próprio autor

responsável por 57,16% da variabilidade na resposta % de remoção. A interação entre A e B é 2º fator mais importante, que neste caso contribui com 20,04% da variabilidade.

Na ANOVA apresentada na [Tabela 4.14](#), pode-se observar algo importante com relação ao erro, convenientemente determinado pelos 5 pontos centrais. Trata-se de um erro relativamente pequeno, pois o valor de contribuição de 0,44%, indica que a variabilidade devida a erros aleatórios na resposta é relativamente pequena.

Uma outra forma menos detalhada de concluir quais efeitos são significativos ou não é através do gráfico de Pareto. De acordo com o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ([Figura 4.8](#)), ao nível de significância de 5%, as variáveis dosagem de floculante, pH, tempo de condicionamento e as diversas interações cujas barras ultrapassam a linha pontilhada são significativas na remoção de cálcio.

Figura 4.8 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.

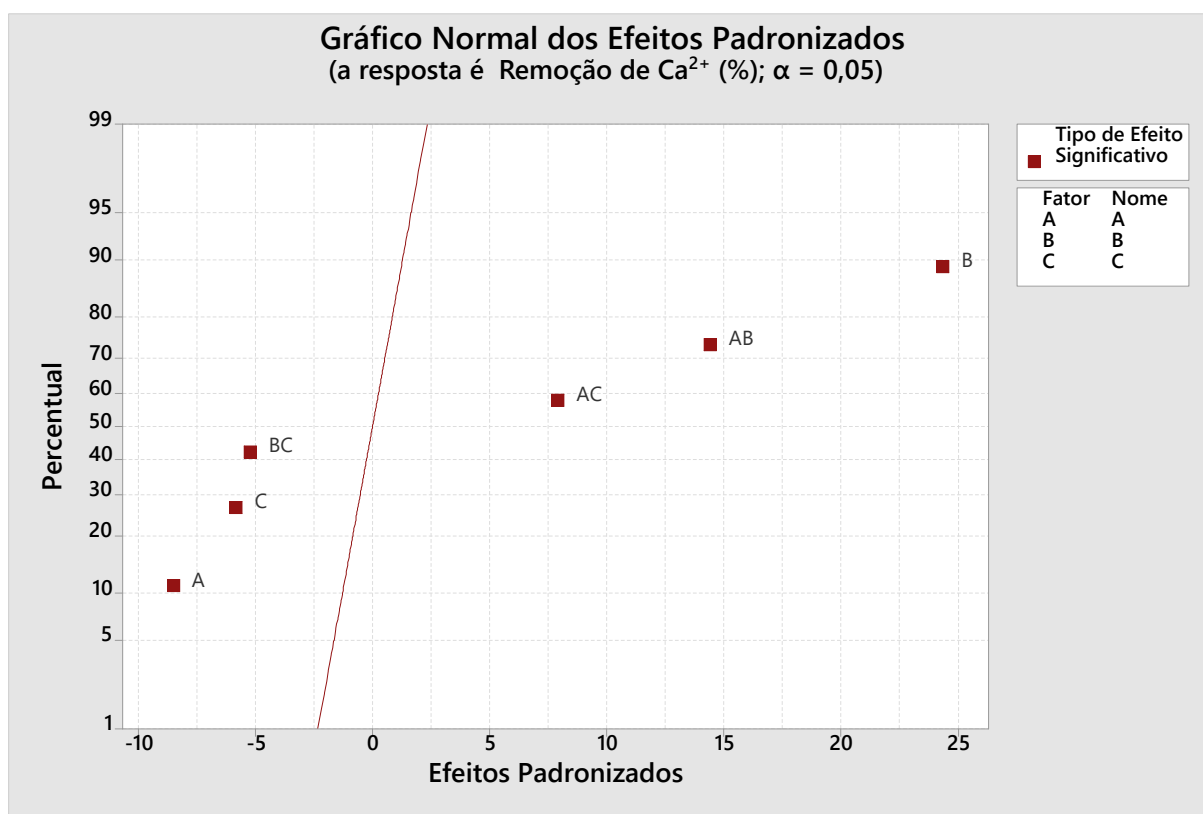


Fonte: Próprio autor.

No entanto, conforme já salientado anteriormente, no gráfico de Pareto não é possível verificar se os efeitos dos fatores ou interação entre fatores exercem efeito positivo ou negativo sobre a resposta. Neste sentido, lança-se mão do gráfico de efeitos normais padronizados, conforme disposto na [Figura 4.9](#).

Na [Figura 4.9](#), pode-se observar que os efeitos principais ou de interação que estiverem à direita

Figura 4.9 – Gráfico normal dos efeitos padronizados.



Fonte: Próprio autor.

da reta normal têm influência positiva sobre a resposta quando do aumento do seu nível. Por outro lado, aqueles efeitos que estiverem à esquerda da reta normal apresentam efeito negativo sobre a resposta quando se passa o fator ou variável do seu nível baixo para o seu nível alto, a remoção de cálcio diminui.

A seguir apresenta-se o sumário do modelo (Tabela 4.15) com as principais métricas da equação de regressão, o que serve para avaliarmos a qualidade do modelo obtido, principalmente em termos de qualidade de previsão.

Tabela 4.15 – Sumário do modelo.

S	R ²	R ² _(ajustado)	PRESQ	R ² _(preditivo)	AIC _c	BIC
1,10544	99,56%	98,67%	*	*	154,18	49,83

Fonte: Próprio autor

Pode-se observar que o valor de $R^2_{(ajustado)}$ é relativamente alta (próxima a 100%), o que significa que se tem um modelo relativamente bem ajustado. No entanto, após retirar os termos não significativos do modelo e agrupando-os ao erro na tabela de ANOVA obtém-se um modelo de

melhor previsão. Ao realizar este processo, tem-se outra tabela de ANOVA, a qual é apresentada na [Tabela 4.16](#).

Tabela 4.16 – ANOVA após “limpeza do modelo”.

Fonte	GL	SQ Seq	Cont.	SQ(Aj.)	QM(Aj.)	Valor F	Valor-p
Modelo	7	1100,25	99,52%	1100,25	157,179	147,19	0,000
Linear	3	745,95	67,47%	745,95	248,651	232,85	0,000
A	1	77,50	7,01%	77,50	77,501	72,58	0,000
B	1	631,90	57,16%	631,90	631,901	591,75	0,000
C	1	36,55	3,31%	36,55	36,551	34,23	0,002
Interações de 2 fatores	3	317,51	28,72%	317,51	105,838	99,11	0,000
AB	1	221,55	20,04%	221,55	221,551	207,47	0,000
AC	1	66,70	6,03%	66,70	66,701	62,46	0,001
BC	1	29,26	2,65%	29,26	29,261	27,40	0,003
Curvatura	1	36,78	3,33%	36,78	36,782	34,45	0,002
Erro	5	5,34	0,48%	5,34	1,068		
Falta de ajuste	1	0,45	0,04%	0,45	0,451	0,37	0,576
Erro Puro	4	4,89	0,44%	4,89	1,222		
Total	12	1105,59	100,00%				

Fonte: Próprio autor

Podemos observar da [Tabela 4.16](#) que todos os efeitos, principais e de interação, que nela estão são significativos. Outro detalhe que aparece nesta tabela e que é importante levar em consideração é que a falta de ajuste (*lack-of-fit*) do modelo não é significativa.

A seguir é apresentada o novo sumário do modelo após retirada dos termos não significativos ([Tabela 4.17](#)).

Tabela 4.17 – Sumário do modelo após retirada dos termos não significativos.

S	R ²	R ² _(ajustado)	PRESQ	R ² _(preditivo)	AIC _c	BIC
1,03337	99,52%	98,84%	36,5175	96,70%	103,32	48,41

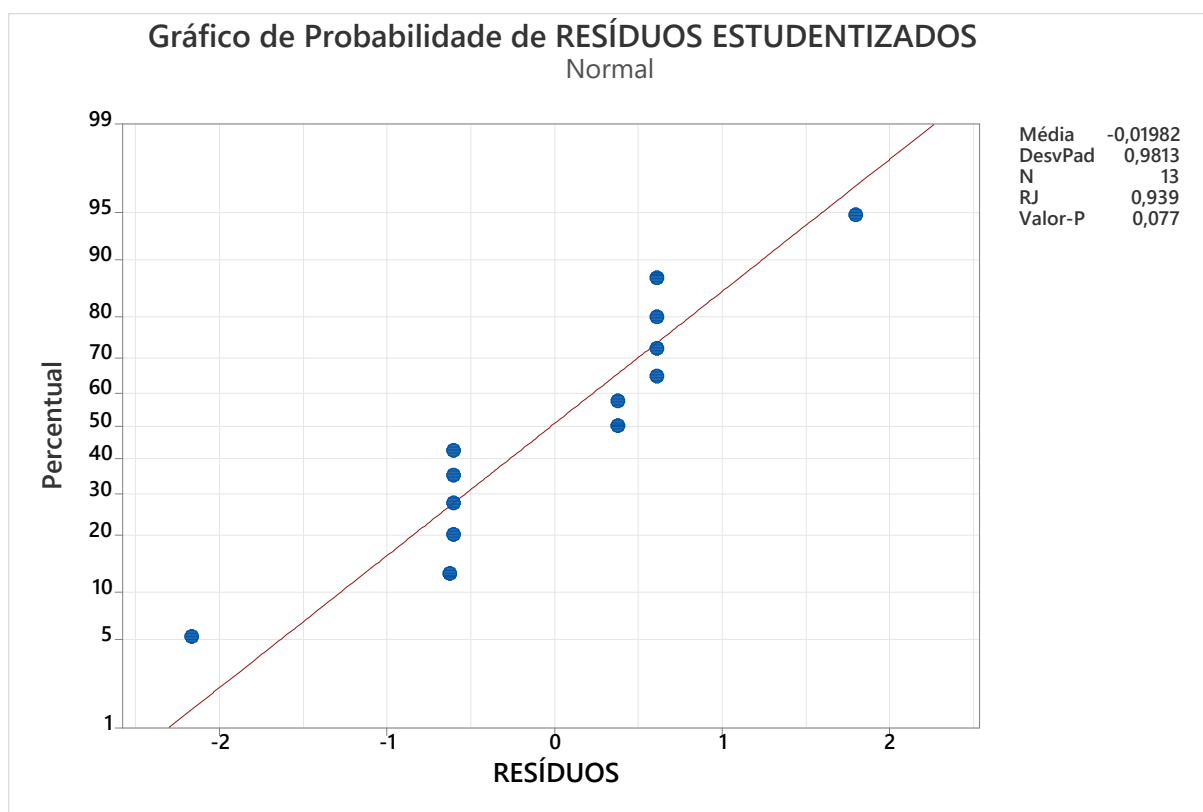
Fonte: Próprio autor

Como pode-se observar, o R²_(ajustado) aumentou um pouco em relação ao “sumário de modelo anterior”. Além disso, temos uma diminuição expressiva do valor de AIC_c e um valor de R²_(preditivo) muito próximo a 100%, o que assegura uma capacidade relativamente boa de se fazer previsões

com o modelo obtido.

Outra ação importante que se faz neste tipo de estudo é verificar se os resíduos deixados pelo modelo seguem a distribuição normal. Neste sentido, após “limpeza do modelo” procedeu-se a análise da normalidade dos resíduos estudentizados do modelo. O gráfico da [Figura 4.10](#) apresenta o resultado.

Figura 4.10 – Teste de normalidade para os resíduos estudentizados.



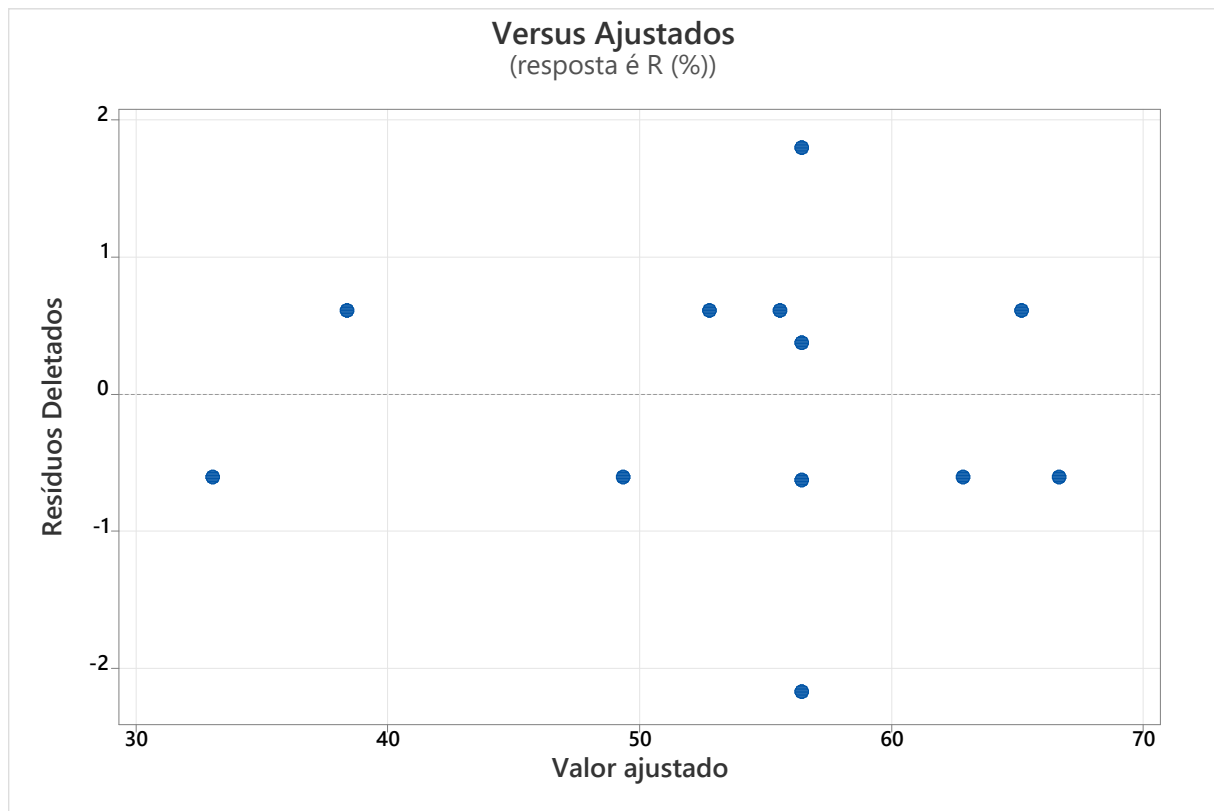
Fonte: Próprio autor.

Na [Figura 4.10](#), usou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov (RJ) e o valor-p encontrado foi de 0,077 ou 7,7%, e assim, ao nível de significância de 5%, pode-se concluir que os resíduos seguem a distribuição normal, pressuposto básico para se confiar no modelo obtido.

A [Figura 4.11](#) mostra que os resíduos estudentizados não seguem nenhum padrão, e assim, podem ser entendidos como sendo aleatórios, o que acaba por ser um pressuposto importante neste tipo de estudo.

Como pode ser observado na [Figura 4.11](#), não há nenhum padrão claro, e assim, pode-se concluir pela relação aleatória entre os mesmos. Portanto, conclui-se neste caso pela segurança e

Figura 4.11 – Resíduos estudentizados versus valores ajustados.



Fonte: Próprio autor.

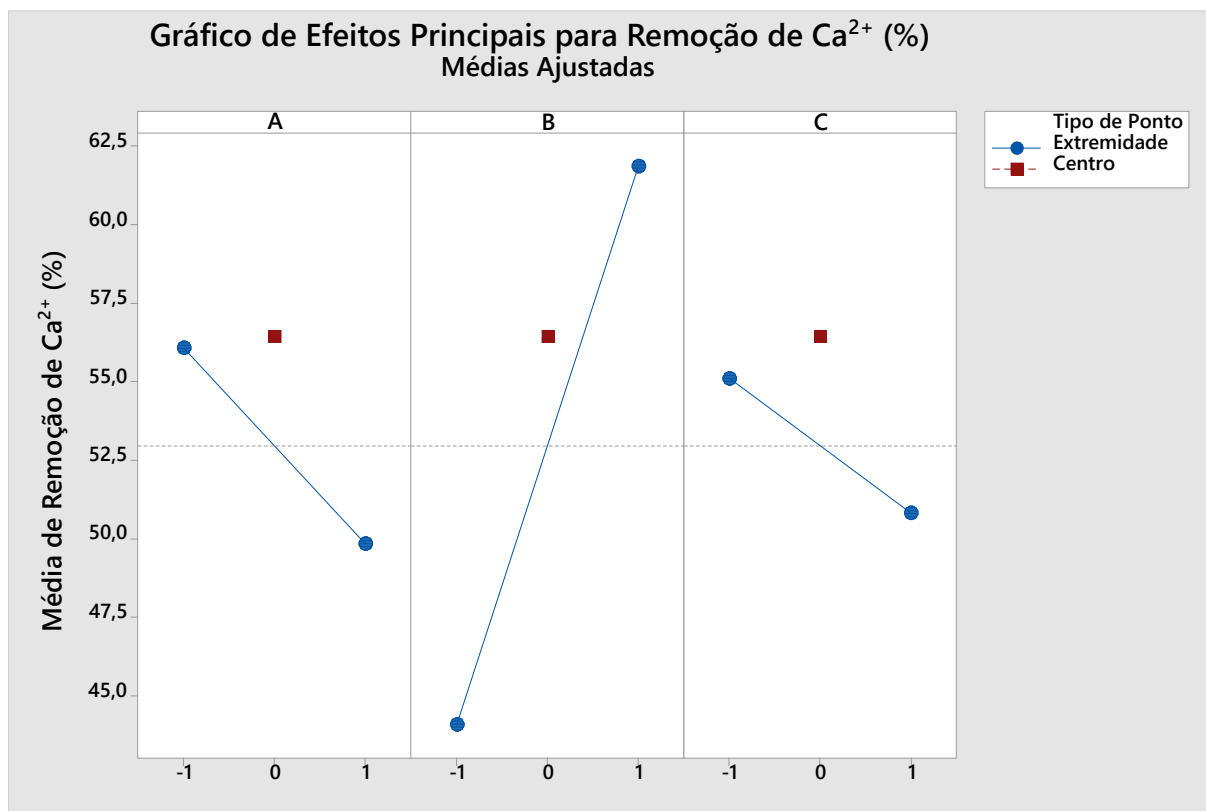
razoabilidade do modelo. Realizados todos estes testes, pode-se agora apresentar a [Equação 4.2](#) de regressão para o modelo em questão.

$$R(\%) = 52,962 - 3,113A + 8,888B - 2,138C + 5,263AB + 2,888AC - 1,913BC + 3,457PtCt \quad (4.2)$$

Para facilitar a visualização dos resultados, foi atribuído índices aos valores de cada variável, onde o índice “-1” indica o menor valor, o índice “0” indica o valor intermediário e o índice “+1” indica o maior valor de cada variável. A [Figura 4.12](#) mostra o Gráfico dos efeitos principais.

Pode-se observar na [Figura 4.12](#) que a variável tempo de condicionamento exerce efeito negativo na remoção de cálcio quando se sai do nível -1 para o nível +1. Observa-se também que para a variável dosagem de floculante ocorre o efeito contrário, ao sair do nível -1 em direção ao nível +1 há um aumento na remoção de cálcio. Por outro lado, a remoção deste íon é prejudicada quando o pH sobe de -1 (6) para +1 (10).

Figura 4.12 – Gráfico dos efeitos principais.



Fonte: Próprio autor.

Em seus estudos Wang *et al.* (2021) observou que a adsorção do alginato nos íons cálcio é de aproximadamente 95% para valores de pH entre de 5 e 9,5. No entanto, a remoção de cálcio no presente trabalho reduziu nos testes de pH igual a 10.

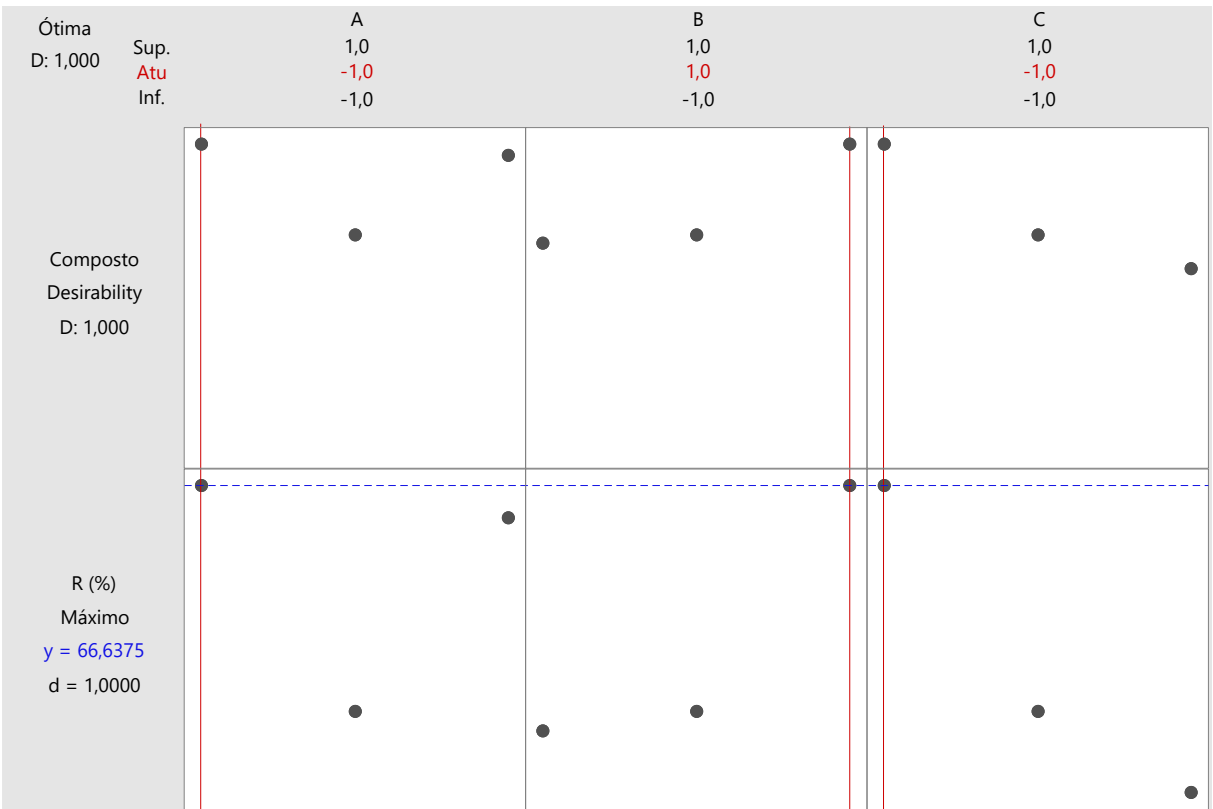
A remoção de cálcio foi menor quando se elevou o tempo de condicionamento de 10 para 15 min, resultado este diferente do obtido por Wang *et al.* (2021). Uma possível explicação é a descoleção dos íons cálcio nas microbolhas com o aumento do tempo de condicionamento.

Com relação à dosagem de floculante, os resultados coincidiram com o esperado, quanto maior a dosagem, maior a remoção de cálcio, resultados que corroboram com o obtido por Wang *et al.* (2021).

Para maximizar a remoção de cálcio, é necessário trabalhar com as variáveis pH no nível -1, dosagem de floculante no nível +1 e tempo de condicionamento em -1, conforme [Figura 4.13](#).

Por fim, foram escolhidos os parâmetros de cada planejamento que apresentaram melhores resultados de remoção dos íons para se fazer o tratamento em uma única etapa. Com isso, foi realizado um ensaio com os parâmetros da [Tabela 4.18](#).

Figura 4.13 – Gráfico de otimização.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.18 – Parâmetros do ensaio único.

Variáveis	Nível
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/L)	1000
Tempo de condicionamento do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (min)	1
Magnafloc (mg/L)	30
Tempo de condicionamento do Magnafloc (min)	2
Alginato (mg/L)	1000
Tempo de condicionamento do Alginato (min)	5
pH	6
Vazão de Reciclo (%)	20

Fonte: Próprio autor

O resultado deste ensaio único foi uma remoção de 90% de magnésio e nenhuma remoção de cálcio. Possivelmente, o magnésio foi removido devido a ação do sulfato de alumínio e do Magnafloc. Por outro lado, o Alginato pode ter interagido com os reagentes anteriormente mencionados e não removeu o cálcio.

Diante disto, uma possível saída para este inconveniente, seria realizar o processo de remoção dos íons como etapas separadas e sequenciais, o que do ponto de vista industrial, removendo os íons em questão, não seria considerado um problema.

Conclusões

Diante dos resultados obtidos neste trabalho de flotação de apatita ultrafina em coluna, tratamento do efluente através das técnicas de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido, pode-se concluir que:

- A presença dos íons no efluente da barragem de rejeitos, no nível em que se apresentaram, não afetaram negativamente o processo de flotação, os resultados do teste 1 (utilizando efluente de barragem de rejeitos) e o teste 2 (utilizando água nova) apresentaram recuperações metalúrgicas de 69,9% e 55,3%, respectivamente. Os teores de P_2O_5 no concentrado foram aproximadamente iguais a 29%.
- O planejamento fatorial 1 deixou claro a influência das variáveis dosagem de coagulante, vazão de reciclo e as diversas interações na remoção de magnésio, para os níveis estudados, quando se utiliza o reagente Magnafloc. A remoção de cálcio não foi possível com as variáveis e os níveis utilizados nestes testes, e portanto, houve necessidade de se empregar outro reagente neste sentido.
- O ensaio que apresentou a maior remoção de magnésio do efluente foi o ensaio que utilizou as variáveis dosagem de coagulante, dosagem de floculante, pH e vazão de reciclo nos níveis 1000 mg/L, 30 mg/L, 6 e 30%, respectivamente.
- O planejamento fatorial 2^k com pontos centrais mostrou que as variáveis dosagem de floculante, pH, tempo de condicionamento e as diversas interações são significativas na remoção de cálcio. O ensaio que apresentou a maior remoção de cálcio do efluente foi o ensaio que utilizou as variáveis tempo de condicionamento em 5 minutos, dosagem de floculante em 1000 mg/L e pH 6, respectivamente.
- A tentativa de remover os íons em uma única etapa, combinando os melhores parâmetros de cada planejamento fatorial não se mostrou eficiente do ponto de vista técnico. Neste ensaio foi obtido a remoção de 90% de magnésio e nenhuma remoção de cálcio.

No entanto, pode-se preparar a purificação da água em duas etapas distintas, usando Magnafloc para remoção de Mg^{2+} e alginato de sódio para remoção de Ca^{2+} , o que fará com que a água de efluente possa ser empregada como água de reuso sem trazer perdas ao processo de flotação.

Referências

- ABOUZEID, A-Z. M. ***Physical and thermal treatment of phosphate ores – An overview.*** International Journal of Mineral Processing, v.85, p. 59-84, 2008.
- ALBUQUERQUE, R. O. **Alternativas de Processo para Concentração do Minério Fósforo-Uranífero de Itataia.** Tese de Doutorado, Belo Horizonte (MG), UFMG, 2010.
- ALVES, G. **Planejamento de Experimentos.** 1ª. ed. Indaial: Centro Universitário Leonardo da Vinci – UNIASSELVI, 2019. 222 p. v. 1. ISBN 978-85-515-0279-2
- ALVES, J. V. S.; JUNIOR, L. C. R; OLIVEIRA, M. S. **Avaliação das variáveis da flotação em coluna de bancada para o minério fosfático ultrafino.** In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2017. Belém: Biblioteca IFPA Campus Belém, 2017. p. 1068-1075.
- ANA, **Conjuntura dos Recursos Hídricos do Brasil.** Disponível em: <<http://conjuntura.ana.gov.br/>>, acessada em 20/02/2021.
- ANA, **Política Nacional de Recursos Hídricos.** Disponível em: <<https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/gestao-das-aguas/politica-nacional-de-recursos-hidricos>>, acessada em 20/02/2021.
- ANM, **Informe Mineral.** Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/informe-mineral/publicacoes-nacionais/informe_mineral_o2sem2020.pdf>, acessada em 20/02/2021.
- ANM, **Sumário Mineral.** Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017>, acessada em 20/02/2021.
- BIGGS, S.; HABGOOD, M.; JAMENSON, G.J.; YAN, Y.-de. **Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism.** Chemical Engineering Journal, v.80, p. 13-22, 2000.

- BOLTO, B.; GREGORY, J. **Organic polyelectrolytes in water treatment**. Water Research, v. 41, p. 2301-2324, 2007.
- BULATOVIC, S.M. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores**. Elsevier Science, 2007. 458 p.
- CARISSIMI, E. **Desenvolvimento do reator gerador de flocos (RGF): Aspectos teóricos e aplicações no tratamento e reuso de águas e efluentes**. Tese de Doutorado, Porto Alegre (RS), UFRGS, 2007, 159 p.
- CHANDER, S.; FUERSTENAU, D.W. **Interfacial properties and equilibria in the apatite-aqueous solution system**. Journal of Colloid and Interface Science, v.70, n° 3, p.506-516, 1979.
- CHULA, A.M.D. **Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina de Tapira-MG**. Tese de Doutorado, Belo Horizonte, UFMG, 2004, 336p.
- CONAMA, **Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acessada em: 10/05/2022.
- CONSTANTINO, A.F.; YAMAMURA, V.C. **Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC**. In: Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Maringá, 2009.
- DEBOER, J.; LINSTEDT, K.D. **Advances in water reuse applications**. Water Research. v. 19, n. 11, p. 1455-1461, 1985.
- DEZZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Série: Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Ed. E-papers. 2008. 360 p.
- DNPM, **Mineração**. Disponível em: <<http://www.dnpm-pe.gov.br/Geologia/Mineracao.php>>, acessadas em 13/07/2019.
- ENRIQUEZ, M. A; FERANDES, F. R. C; ALAMINO, R. C. J. **A mineração das grandes minas e as dimensões da Sustentabilidade**. Seminário: Mineração e Sustentabilidade no Quadrilátero Ferrífero. Ouro Preto. julho de 2010.

- 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.
- FUERSTENAU, D.W. **Froth flotation 50 th anniversary volume.** New York, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962.
- GLOVER, S.M.; YAN, Y.-de; JAMESON, G.J.; BIGGS, S. **Bridging flocculation studied by light scattering and settling.** Chemical Engineering Journal, v. 80, p. 3-12, 2000.
- 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. **Aspectos Relevantes da Separação de Barita em Minérios Fosfáticos Através de Flotação.** Tese de Doutorado, Belo Horizonte (MG), UFMG, 1997.
- HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN, P. **Flotation of Salt-Type Minerals.** In: FUERSTENAU, M.C. (Ed.). Flotation: Gaudin Memorial Volume. AIME, 1976. v.1. p. 197-272.
- HAYNES, William M. et al. **CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready-reference book of chemical and physical data.** 97. ed. 2017.
- HUGHES, M.A. **Coagulation and Flocculation – Part I.** In: SVAROVSKY, L (Editor). Solid-Liquid Separation. Butterworth-Heinemann, New York, 2000. 4 ed. p. 104-129.
- LA MER, V.K. **Coagulation Symposium introduction.** Journal of Colloidal Science, v. 19, p. 291-293, 1964.
- LÁPIDO-LOUREIRO, F.E.V.; MONTE, M.B.M.; NASCIMENTO, M. **Agrominerais – Fosfato.** In: Rochas e Minerais Industriais. 2 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2008, p. 141-180.
- LETTERMAN, R.D.; AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C.R. **Coagulation and Flocculation.** In: LETTERMAN, R.D. (Editor) Water quality and treatment: A handbook of community: Water supplies. American Water Works Association. McGraw-Hill, 1999, 5 ed.
- LIN, J.; RAGHAVAN, S.; FUERSTENAU, D.W. **The adsorption of fluoride ions by hidroxyapatite from aqueous solutions.** Coloids and Surfaces, v. 3, p. 357-370, 1981.

- MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. **Relação Anual de Informações Sociais**. RAIS. 2018. Disponível em: <<http://trabalho.gov.br/rais>>.
- MONTE, M.B.M.; PERES, A.E.C. **Química de Superfície na Flotação**. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; MONTE, M.B.M.; ALMEIDA, S.L.M. Tratamento de Minérios. 3 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2002, p. 339-407.
- NUNES, D.G.; FRANÇA, S.C.A.; COUTO, H.J.B. **Estudo da distribuição de tamanho de bolhas do processo de flotação por ar dissolvido visando à recuperação de finos da indústria mineral**. In: Anais da XV Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2007.
- OFORI AMANKONAH, J.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMABHAN, K.P. *Effects of dissolved mineral species on the dissolution/precipitation characteristics of calcite and apatite*. Coloids and Surface, v.15, p. 295-307, 1985.
- OKRUSCH, M.; FRIMMEL, H. E. **Mineralogy An Introduction to Minerals, Rocks, and Mineral Deposits**. 2019. ISBN 978-3-662-57314-3.
- 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, A. P. A; LUZ, A.B. **Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração**. Série Tecnologia Ambiental, 24, CETEM/MCT, 2001.
- OLIVEIRA, C.; RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J. **A new technique for characterizing aerated flocs in a flocculation-microbubble flotation system**. International Journal of Mineral Processing, v. 96, p. 36-44, 2010.
- OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. **Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental**. Série Tecnologia Ambiental, v. 60. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011, 69 p.
- OLIVEIRA, M. S. **Flotação em coluna do rejeito remóido do processo de concentração da apatita**. Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), PPGEQ-UFU, 2004.

PAIVA, P.R.P.; GASPAR, J.C.; UGARTE, J.F.O.; MONTE, M.B.M.; LANGSCH, J.E.; BARROS, L.A.F. **Efeito deletério dos íons cálcio e magnésio sobre a flotabilidade de minerais semi-solúveis**. In: VII MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY e XXIII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Ouro Preto, 2007, Anais. Ouro Preto, UFOP UFMG e CDTN, 2007, p.273-279.

PENG, F.F.; GU, Z. **Processing Florida dolomitic phosphate pebble in a double reverse fine flotation process**. Minerals & Metallurgical Processing, v. 22, n° 1, p. 23-30, 2005.

PHI TECNOLOGIA AMBIENTAL. **SAT-30BP Manual de Instalação e Operação**. 1ª. ed. Cachoeirinha-RS, 2019. 2 p. v. 1.

PROZONEINT. **Páginas eletrônicas**. Disponível em: <<https://www.prozoneint.com/parts-accessories/v3-dynamic-venturi-injector-2/>>, acessadas em 20/02/2021.

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

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

RODRIGUES, R.T. **Desenvolvimento da técnica LTM-Bsizer para a caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação**. Tese de Doutorado. PPGEQ/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.

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

SAMPAIO, J. A. (Ed.); FRANÇA, S. C. A. (Ed.); BRAGA, P. F. A. (Ed). **Tratamento de minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2007. 570p.

SANTANA, R.C. **Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna**. Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), PPGEQ-UFU, 2007, 166p.

- 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 de Doutorado, Uberlândia (MG), UFU, 2014.
- SANTOS, M.A. **Estudo da influência de íons contaminantes na flotação de apatita em coluna.** Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), UFU, 2010, 149 p.
- SHREVE, R. N.; BRINK JR., JOSEPH A. **Indústrias de Processos Químicos.** 4 ed., Editora Guanabara Koogan S. A., 1997.
- SILVA, F. B. R. **Análise das principais variáveis na flotação industrial do complexo de mineração de Tapira – MG.** Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), UFU, 2016.
- SIS, H.; CHANDER, S. ***Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review.*** Minerals Engineering, v.16, p. 577-585, 2003.
- SOMASUNDARAN, P.; OFORI AMANKONAH, J.; ANANTHAPADMABHAN K.P. ***Mineral-solution equilibria in sparingly soluble mineral systems.*** Coloids and Surfaces, v. 15, p. 309-333, 1985.
- 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.