CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS

MESTRADO PROFISSIONAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

REUSO DA ÁGUA DO *OVERFLOW* DO ESPESSADOR NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO DE APATITA

GUILHERME HENRIQUE FERREIRA SILVA

ARAXÁ-MG

2025

GUILHERME HENRIQUE FERREIRA SILVA

REUSO DA ÁGUA DO *OVERFLOW* DO ESPESSADOR NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO DE APATITA

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.

Linha de pesquisa: Processamento de Minérios e Rejeitos.

Orientador: Prof. Dr. Natal Junio Pires

Coorientadora: Profª. Drª. Michelly dos Santos Oliveira

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

ARAXÁ-MG

2025

Silva, Guilherme Henrique Ferreira.

S586r Reúso da água do *overflow* do espessador no processo de flotação de Apatita / Guilherme Henrique Ferreira Silva. – 2025.

103 f. : il.

Orientador: Prof. Natal Junio Pires.
Coorientadora: Profª. Drª. Michelly dos Santos Oliveira.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Araxá, 2025.

Bibliografia.

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

CDU 622.7

Ficha elaborada pela Biblioteca – *Campus* Araxá – CEFET-MG
Bibliotecária: Márcia Martins da Silva CRB-6/2578

GUILHERME HENRIQUE FERREIRA SILVA

REUSO DA ÁGUA DO *OVERFLOW* DO ESPESSADOR NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO DE APATITA

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 27/06/2025 pela seguinte comissão examinadora

Prof. Dr. Natal Junio Pires

(Orientador) – PPGEMIN/CEFET-MG

Profª. Drª. Michelly de Oliveira Santos

(Coorientadora) PPGEMIN/CEFET-MG

Prof. Dr. Antônio Lenito Soares Júnior

CEFET-MG

Dr. Francisco Gregianin Testa

CBMM

ARAXÁ-MG

2025

ATA DA 50ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS – MESTRADO PROFISSIONAL

Aos 27 (vinte e sete) dias do mês de junho do ano de 2025 (dois mil e vinte cinco), às 20h00min (vinte horas), em sessão presencial, no CEFET-MG – Campus Araxá, foi instalada a Sessão Pública para a Defesa de Dissertação do Mestrando **GUILHERME HENRIQUE FERREIRA SILVA**, sendo a banca examinadora composta pelo **Prof. Dr. Natal Junio Pires** (Presidente) – CEFET-MG, **Profª. Drª. Michelly dos Santos Oliveira** (Coorientadora) – CEFET-MG, **Prof. Dr. Antônio Lenito Soares Júnior** (Membro externo) – CEFET-MG e **Dr. Francisco Gregianin Testa** (Membro externo) – CBMM.

Dando início aos trabalhos o(a) Presidente, com base no Regulamento do Programa e nas Normas que regem as Sessões de Defesa de Dissertação, concedeu ao Mestrando **GUILHERME HENRIQUE FERREIRA SILVA**, até 40 (quarenta) minutos para a apresentação do seu trabalho intitulado: "**REUSO DA ÁGUA DO *OVERFLOW* DO ESPESSADOR NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO DE APATITA**", 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 à arguição do candidato pelos membros da banca examinadora. Dando continuidade, ainda de acordo com as normas que regem a Sessão, o(a) Presidente solicitou aos presentes que se retirassem do recinto para que a banca examinadora procedesse à análise e decisão, anunciando, a seguir, publicamente, que o Mestrando foi **aprovado**, por unanimidade. Para constar, foi lavrada a presente ATA que, após aprovada, vai assinada pelos membros da Banca Examinadora e pelo Mestrando.

Araxá-MG, 27 de junho de 2025.

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

Profª. Drª. Michelly dos Santos Oliveira
(Coorientadora) – PPGEMIN/CEFET-MG

Prof. Dr. Antônio Lenito Soares Júnior
CEFET-MG

Dr. Francisco Gregianin Testa
CBMM

Guilherme Henrique Ferreira Silva
Discente do PPGEMIN – Mestrando

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 1/2025 - DCAX (11.57)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 28/06/2025 07:45)
ANTONIO LENITO SOARES JUNIOR
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DFGAX (11.57.03)
Matrícula: ###631#1

(Assinado digitalmente em 28/06/2025 12:31)
MICHELLY DOS SANTOS OLIVEIRA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DMCAX (11.57.04)
Matrícula: ###233#2

(Assinado digitalmente em 27/06/2025 23:05)
NATAL JUNIO PIRES
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DFGAX (11.57.03)
Matrícula: ###455#9

(Assinado digitalmente em 01/07/2025 11:18)
FRANCISCO GREGIANIN TESTA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.350-##

(Assinado digitalmente em 30/06/2025 10:53)
GUILHERME HENRIQUE FERREIRA SILVA
DISCENTE
Matrícula: 2023######0

Visualize o documento original em https://sig.cefetmg.br/documentos/ informando seu número: ***1****, ano:* ***2025****, tipo:* ***ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO****, data de emissão:* ***27/06/2025*** *e o código de verificação:* ***09c2ed1af9***

DEDICATÓRIA

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

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais Adair César e Sueli Marta que me apoiam e sempre acreditam em mim. Chegar até aqui não seria possível sem o apoio de vocês. À minha irmã, Stefânia Ferreira Silva, minha sobrinha Luísa Fernanda, e minhas avós Dona Lia e Vó Cida, pela amizade e incentivo diário, que com toda certeza me inspiram e me ajudam a ir além.

Aos meus orientadores, professores doutores Natal Junio Pires e Michelly dos Santos Oliveira, aos quais tenho imensa admiração a suas jornadas profissionais, por terem me acompanhado e apoiado durante todas as etapas em que estive no CEFET/MG, dando todo suporte necessário, além de terem se tornado uma referência para mim no tratamento de minérios, na estatística, na química e área acadêmica. Por toda amizade e companheirismo desenvolvido.

Aos professores e aos funcionários do CEFET Araxá, que estiveram presentes nesses quase 10 anos de formação cefetiana e transmitiram com excelência seus conhecimentos e companheirismo, contribuindo para minha formação acadêmica. O CEFET/MG se tornou minha *Alma mater*, fonte de conhecimento técnico-científico e humanitário.

Meus agradecimentos aos companheiros de CEFET/MG que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida, em especial Santiago Cruz, pelas atitudes incansáveis em fornecer amostras, análises e contribuir diretamente nesta dissertação. Ao Vinícius Garcia e à Maria Eduarda Duarte por toda ajuda, auxílio e contribuição nos testes. Agradeço aos técnicos de laboratório do CEFET-MG, Kelly de Souza Pires e Ricardo Jerônimo pelo suporte a apoio durante todas as atividades. À Thaís Paim e à Larissa Silva por todo apoio e incentivo.

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

[31]Mas os que esperam no Senhor renovarão as forças, subirão com asas como águias; correrão, e não se cansarão; caminharão, e não se fatigarão.

Isaías 40:31.

RESUMO

O uso da água proveniente de espessadores na flotação, por meio de sua recirculação para o processo, pode prejudicar a eficiência da operação. Ela contém reagentes orgânicos e moléculas de coletores oriundos das próprias etapas que compõem o beneficiamento. Estes contaminantes competem com o coletor por sítios disponíveis na superfície mineral; formando precipitados com o coletor; promovendo a agregação de partículas finas ou ainda, promovendo a ativação indesejada de minerais de ganga, afetando negativamente a concentração dos minerais de interesse. A recirculação da água do espessador permite o reaproveitamento da água e reduz o consumo, mas exige controle da qualidade para evitar problemas. Ciente das exigências relacionadas à qualidade da água para a flotação e das demandas atuais por sustentabilidade, procurando alcançar uma imagem ambientalmente positiva, este trabalho tem como objetivo a clarificação da água do *overflow* do espessador e sua reutilização na flotação de apatita. Esse estudo foi realizado com uma amostra de minério proveniente de uma usina de beneficiamento de minério fosfático, situada na região do Alto Paranaíba em Minas Gerais. Neste trabalho, foram realizados ensaios de clarificação em bancada através de um planejamento fatorial e análise de misturas, a fim de tratar a água do espessador, utilizando os reagentes coagulante Nalkat 7607/Nalco e os floculantes Fluonex 953 (aniônico) e o Magnafloc 351 (não iônico). Posteriormente este líquido clarificado, foi utilizado nas etapas de flotação por ar dissolvido (FAD) e na flotação por ar disperso, a fim de comparar a eficiência deste tratamento. Com uma turbidez inicial de 2500 NTU, através dos testes de clarificação, variando pH, concentração e a interação dos reagentes, foi possível atingir 99,95% de remoção da turbidez em um intervalo de 1 minuto. Utilizando este clarificado para os testes de flotação, obteve-se um concentrado com recuperações mássica e metalúrgica nos valores de 9% e 43%, respectivamente. Através desta técnica e da interação dos reagentes e variáveis, foi possível obter um concentrado com recuperações mássica e metalúrgica aceitáveis para a indústria, além de propor a reutilização da água do espessador através de um tratamento efetivo, utilizando reagentes próprios da empresa fornecedora da água. Estes resultados, evidenciam a possibilidade do aproveitamento da água do espessador na flotação, contribuindo para a sustentabilidade e eficiência econômica do setor mineral.

Palavras-chave: Clarificação, flotação, reagentes, reuso da água.

ABSTRACT

The use of thickener water in flotation, through its recirculation into the process, can impair operational efficiency. This water contains organic reagents and collector molecules originating from the beneficiation stages themselves. These contaminants may compete with the collector for active sites on the mineral surface; form precipitates with the collector; promote the aggregation of fine particles; or even cause the undesired activation of gangue minerals, thereby negatively affecting the concentration of the target minerals. While the recirculation of thickener water enables water reuse and reduces consumption, it requires careful quality control to avoid processing issues. Aware of the water quality requirements for flotation and the current demands for sustainability — while seeking to achieve a more environmentally responsible image — this study aims to clarify the thickener overflow water and reuse it in the flotation of apatite. The study was conducted using a phosphate ore sample from a beneficiation plant located in the Alto Paranaíba region of Minas Gerais, Brazil. Bench-scale clarification tests were carried out using a factorial design and mixture analysis in order to treat the thickener water, employing the coagulant Nalkat 7607/Nalco and the flocculants Fluonex 953 (anionic) and Magnafloc 351 (non-ionic). The clarified water was subsequently used in dissolved air flotation (DAF) and dispersed air flotation tests to compare the effectiveness of the treatment. Starting from an initial turbidity of 2500 NTU, the clarification tests—by varying pH, reagent concentration, and their interactions—achieved up to 99.95% turbidity removal within just one minute. When this clarified water was used in flotation tests, the resulting concentrate yielded mass and metallurgical recoveries of 9% and 43%, respectively. Through this approach, and by optimizing the interaction of reagents and process variables, it was possible to obtain a concentrate with mass and metallurgical recoveries acceptable for industrial application. Furthermore, the study proposes the reuse of thickener water through an effective treatment method, utilizing reagents supplied by the same company responsible for the water system. These results demonstrate the potential for reusing thickener water in flotation circuits, contributing to both the sustainability and economic efficiency of the mineral processing industry.

Keywords: Clarification, flotation, reagents, water reuse.

Lista de Figuras

Figura 2.1 Reservas mundiais de fosfato em 2008. 20
Figura 2.2 Distribuição mundial dos depósitos de fosfato. 21
Figura 2.3 Seção esquemática de um complexo alcalino-carbonatítico mostrando a distribuição dos litolotipos e as principais mineralizações a eles associados. . . 23
Figura 2.4 Beneficiamento de minério fosfático. 24
Figura 2.5 Técnicas de separação sólido-líquido em função do tamanho de partícula ou micro-organismo. 26
Figura 2.6 O primeiro espessador. **(a)** Esquemático e **(b)** foto do espessador original de Dorr. 29
Figura 2.7 Curva de variação do torque e medidas de segurança tomadas e circuito eletrônico para a operação dos *rakes*. 29
Figura 2.8 Poço de alimentação com suas entradas tangenciais e defletores internos. . 30
Figura 2.9 Vista lateral de um espessador convencional. 30
Figura 2.10 Mecanismo simplificado de Coagulação. E_R= Energia de repulsão; E_A= Energia de atração. 33
Figura 2.11 Potencial zeta *versus* concentração de eletrólito. 34
Figura 2.12 Diagrama que representa uma partícula coloidal. 35
Figura 2.13 Demonstração de Floculação por pontes Poliméricas. 36
Figura 2.14 (a) Superfície mineral com distribuição heterogênea de cargas; (b) Patch flocculation. 37
Figura 2.15 Solubilidade de calcita e apatita em água (linha tracejada) e em soluções sobrenadantes (linha cheia). 42
Figura 2.16 Recuperação de apatita em relação a concentração dos íons determinantes de potencial. 43

Figura 2.17 Diagramas de concentração logarítmica: (a) para 1×10^{-3} mol/L de cálcio; (b) para 1×10^{-4} mol/L de magnésio; (c) para 1×10^{-4}mol/L de fluoreto e (d) diagrama de distribuição de espécie para 1×10^{-3} mol/L de fosfato. 45
Figura 2.18 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. 46
Figura 2.19 Recuperação de apatita para os diferentes íons. 48
Figura 2.20 Representação esquemática do equipamento de flotação por ar dissolvido. . 50
Figura 2.21 Nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo hidrofobizada. 51
Figura 2.22 Representação esquemática do processo de cavitação. 51
Figura 2.23 Bolhas aprisionadas dentro de um floco de hidróxido de ferro. 52

Figura 3.1 Fluxograma das etapas do trabalho. 59
Figura 3.2 Célula mecânica CDC. 65

Figura 4.1 Distribuição Granulométrica. 69
Figura 4.2 Gráfico de remoção da turbidez versus tempo. 74
Figura 4.3 Otimização de resposta de R1. 78
Figura 4.4 Gráfico de contorno de misturas de R1, com pH e concentração no nível -1 (6 e 10 mg/L, respectivamente). 80
Figura 4.5 Gráfico de contorno de misturas de R1, com pH e concentração no nível +1 (8 e 50 mg/L, respectivamente). 81
Figura 4.6 Gráfico de intervalos dos testes de flotação após o tratamento da água do espessador. 85
Figura 4.7 Gráfico de ICs Simultâneos. 86

Figura 5.1 Otimização da Resposta 2. 103
Figura 5.2 Otimização da Resposta 3. 103

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Planejamento de mistura com fatorial para os testes de *Jar Test*. 63
Tabela 3.2 Tipos de amostras de água. 65
Tabela 3.3 Variáveis de flotação. 66

Tabela 4.1 Densidade do minério. 68
Tabela 4.2 Teores do minério na alimentação. 69
Tabela 4.3 Caracterização da água proveniente do espessador, água nova e água da torneira. 70
Tabela 4.4 Teores dos concentrados dos testes de flotação. 72
Tabela 4.5 Resultado do planejamento de mistura com fatorial. 73
Tabela 4.6 Tabela ANOVA para R1. 76
Tabela 4.7 Sumário do Modelo para R1. 78
Tabela 4.8 Resultado da remoção de turbidez após a resposta otimizada. 82
Tabela 4.9 Caracterização completa das águas. 83
Tabela 4.10 Análise química do concentrado da flotação utilizando a água do espessador tratada pela clarificação e pela clarificação mais FAD. 84
Tabela 4.11 Análise de variância dos testes de flotação após o tratamento da água do espessador. 84
Tabela 4.12 Médias dos testes de flotação após o tratamento da água do espessador. . . 85
Tabela 4.13 Análise química do concentrado da flotação utilizando a água do espessador tratada pela clarificação e pela clarificação mais FAD. 86

Tabela 5.1 Tabela ANOVA para R2. 101
Tabela 5.2 Sumário do Modelo para R2. 102
Tabela 5.3 Tabela ANOVA para R3. 102
Tabela 5.4 Sumário do Modelo para R3. 103

Lista de Siglas e Abreviaturas

ALF Águas de Lavagens de Filtros

ANOVA Análise de Variância

BPL Bone Phosphate of Lime

CEFET Centro Federal de Educação Tecnológica

CETEM Centro de Tecnologia Mineral

DAP Fosfato Diamônico

DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCE Dupla Camada Elétrica

DQO Demanda Química de Oxigênio

ETA Estação de Tratamento de Água

FAD Flotação por Ar Dissolvido

IC Intervalo de Confiança

IDP Íons Determinantes do Potencial

IFA International Fertilizer Industry Association

MAP Fosfato Monoamônico

MO Matéria Orgânica

MON Material Orgânico Natural

NTU *Nephelometric Turbidity Units* (Unidades Nefelométricas de Turbidez)

PAC Policloreto de Alumínio

RCP Relação Óxido de Cálcio/Óxido de Fósforo

TOG Teor de Óleos e Graxas

USGS United States Geological Survey

UV Ultravioleta

Sumário

Lista de Figuras **xii**

Lista de Tabelas **xiv**

Lista de Siglas e Abreviaturas **xvi**

Sumário **xvii**

1 INTRODUÇÃO **16**

1.1 Objetivos 18

1.1.1 Objetivo Geral 18

1.1.2 Objetivos específicos 18

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **19**

2.1 FÓSFORO E SUAS APLICAÇÕES 19

2.2 DEPÓSITO FOSFÁTICOS 19

2.3 BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO FOSFÁTICO 22

2.4 SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 25

2.4.1 Espessadores 27

2.4.2 Clarificação 32

2.4.3 Coagulação 32

2.4.4 Floculação 35

2.5 ÍONS CONTAMINANTES NA FLOTAÇÃO DE APATITA 39

2.6 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO 49

2.6.1 Mecanismos e Funcionamentos da FAD 49

2.6.2 Trabalhos Publicados Sobre a FAD 53

3 METODOLOGIA **58**

3.1 AMOSTRA DE MINÉRIO FOSFÁTICO 58

3.1.1 Caracterização da amostra 58
3.2 ORIGEM E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA 59
3.3 PREPARAÇÃO DOS REAGENTES 60
3.3.1 Preparação do Coagulante e Floculantes 60
3.3.2 Preparação dos Reagentes de Flotação 60
3.4 ENSAIOS DE CLARIFICAÇÃO 61
3.4.1 Planejamento Fatorial 62
3.5 PROCEDIMENTO DE FAD 64
3.5.1 Ensaio de FAD 64
3.6 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO DE APATITA EM BANCADA 64

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO **68**
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE DO MINÉRIO 68
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA 70
4.3 TESTES DE FLOTAÇÃO ANTES DO TRATAMENTOS DA ÁGUA 71
4.4 TRATAMENTO DA ÁGUA DO ESPESSADOR 72
4.5 RESULTADO DO TESTE DE CLARIFICAÇÃO PARA A RESPOSTA 1 OTIMIZADA E FAD 82

5 CONCLUSÃO **88**
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91
APÊNDICE 101

1

INTRODUÇÃO

O uso de recursos hídricos é uma prática intrínseca nos processos de beneficiamento mineral. Para garantir a viabilidade econômica da exploração e beneficiamento, a água acaba se tornando o insumo mais importante no âmbito da mineração. Além disso, a escassez de fontes de água de qualidade aliada às restrições ambientais cada vez maiores e seu alto custo, exigem estudos para aumentar o seu reuso (Deboer; Linstedt, 1985; Luz *et al.*, 2010; Santos, 2014). Logo, na indústria, a reutilização da água é fundamental.

A necessidade do reuso da água traz consigo indispensáveis etapas de separação sólido-líquido nas usinas de tratamento de minérios. A etapa de sedimentação, a principal fonte de recuperação de água para reutilização, realizada em espessadores, é vista como peça-chave na recuperação da água utilizada no processo. Esses equipamentos constituem-se de tanques que recebem uma polpa com alto volume de água e entrega um adensado pela descarga, posicionada na parte inferior do equipamento. Além disso, transborda uma fase líquida com percentual de sólidos baixo, clarificado, que é, geralmente, reutilizado nas usinas de beneficiamento mineral. Valadão e Araújo (2007) descreveram o espessamento como uma operação de separação sólido-líquido baseada na sedimentação, utilizada para: recuperação de água de polpas contendo rejeitos ou concentrados; preparação de lamas e rejeitos para descarte; preparação de polpas com densidades mais adequadas para operações subsequentes e separação das espécies dissolvidas dos resíduos lixiviados.

Existem usinas de beneficiamento que recirculam 100% da água através principalmente de espessadores de vários tipos, tamanhos e formatos. As usinas de beneficiamento da Mina do Pico, da VALE, são exemplos da importância de uma operação de espessamento bem executada, pois em média cada uma das usinas utiliza tipicamente em seu processo cerca de 7.000 metros cúbicos por hora de água (Guimarães, 2010). Operações deste porte se tornariam inviáveis do ponto de vista ambiental e operacional se não houvesse um meio de recircular pelo menos parte desta “água de processo”.

Porém, essa recirculação da água no beneficiamento mineral pode afetar o processo,

principalmente as etapas de flotação, devido à presença de espécies iônicas, compostos inorgânicos e orgânicos dissolvidos no sistema (Rao e 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), prejudicando a recuperação, teor e seletividade do processo, além de aumentar o consumo de reagentes.

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. Assim, um rigoroso cuidado é imprescindível para se estabelecer e manter uma gestão deste efluente, considerando, para isto, os mais variados fatores, como: presença de sais, concentração de íons residuais, sólidos suspensos e de reagentes químicos.

A utilização de polímeros e outros agentes químicos é estratégico no espessamento e na recuperação de água em processos minerais, principalmente na presença de partículas ultrafinas e íons. Esses reagentes causam a desestabilização das partículas e permitem que se agreguem de forma a comporem estruturas maiores e mais densas, o que aumenta consideravelmente a velocidade de sedimentação dos conjuntos do processo (Tavares; Peres, 2010).

Considerando os desafios relacionados aos recursos hídricos, a importância da reutilização da água nas usinas de beneficiamento, e a crescente demanda por uma água de melhor qualidade no processo de flotação de apatita para se obter melhores teores, fica evidente a necessidade do controle e o tratamento desta água para sua reutilização. O tratamento da água oriunda de espessadores poderá apresentar resultados favoráveis nos processos de concentração e beneficiamento do minério fosfático.

Dentre os métodos de tratamento de água temos coagulação, floculação, clarificação e flotação por ar dissolvido (FAD). Operações de clarificação e FAD têm se tornado economicamente viável e com grande confiabilidade ambiental em vários campos de tratamento de águas (retirando íons, microrganismos, fibras, proteínas, algas, óleos etc.) e de efluentes com microbolhas (< 100 µm), em todo o planeta (Coutinho, 2007). Todos estes processos também contribuem significativamente para as questões ambientais, cada vez mais severas, ao descarte de efluentes e o elevado custo de água nova, devido à escassez deste recurso. Portanto, com base nas informações expostas, justifica-se o estudo para a obtenção de água de reutilização de melhor qualidade. Sabendo-se da relevância do beneficiamento da rocha fosfática e da impossibilidade de realizar esse beneficiamento a seco na região do Alto Paranaíba, é que se está levando a cabo este estudo.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

A proposta deste trabalho consiste na melhoria da qualidade da água do *overflow* do espessador através da coagulação, floculação, clarificação e flotação por ar dissolvido (FAD), visando a sua reutilização na flotação de apatita.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Preparação e caracterização da amostra de minério fosfático;
- Tratamento da água do espessador através de coagulação, floculação, clarificação e flotação por ar dissolvido (FAD);
- Análise das variáveis envolvidas na operação de clarificação da água utilizando a técnica de Planejamento fatorial e análise de misturas;
- Avaliação do uso da água tratada na flotação do minério fosfático.

2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FÓSFORO E SUAS APLICAÇÕES

Mesmo não sendo encontrado livre na natureza, o fósforo está presente em certa abundância na natureza sendo o décimo elemento mais comum, com uma concentração média de 1.050 ppm na crosta terrestre e teores médios de 8.690 ppm em carbonatitos, 650 ppm em granitos e 390 ppm em diabásios (Heinric, 1966; Mason, 1971). Na Tabela periódica, seu número atômico é 15, sendo caracterizado como um elemento sem sucedâneo, não apresentando atualmente condição de ser substituído por outra substância ou mesmo renovado. É um elemento não metálico, muito reativo, que não se encontra livre na natureza, apresenta-se na forma de sais denominados fosfatos e participa em cerca de 0,23% da composição química da crosta terrestre (Souza, 2001; Guimarães, 1997; Barros, 2005).

Este elemento é de suma importância na saúde dos animais e plantas. Nos animais, o fósforo compõe o tecido nervoso, o protoplasma celular, os dentes e os ossos. Nas plantas, por sua vez, atua estimulando o crescimento das raízes durante a floração, a formação de sementes, a aceleração da maturação, dentre outras funções (Souza, 2001).

Uma das aplicações mais importantes do fósforo é a produção de fertilizantes, onde atua como macronutriente primário juntamente com o nitrogênio e o potássio, formando o grupo NPK. Além dessa aplicação, nota-se que os sais fosfatados também são usados na fabricação de detergentes sintéticos (polifosfato de sódio) e em dentifrícios (fosfato de cálcio). Ainda, utilizam-se fosfatos condensados no tratamento de águas para fins industriais, dentre outras aplicações (Santos, 2014).

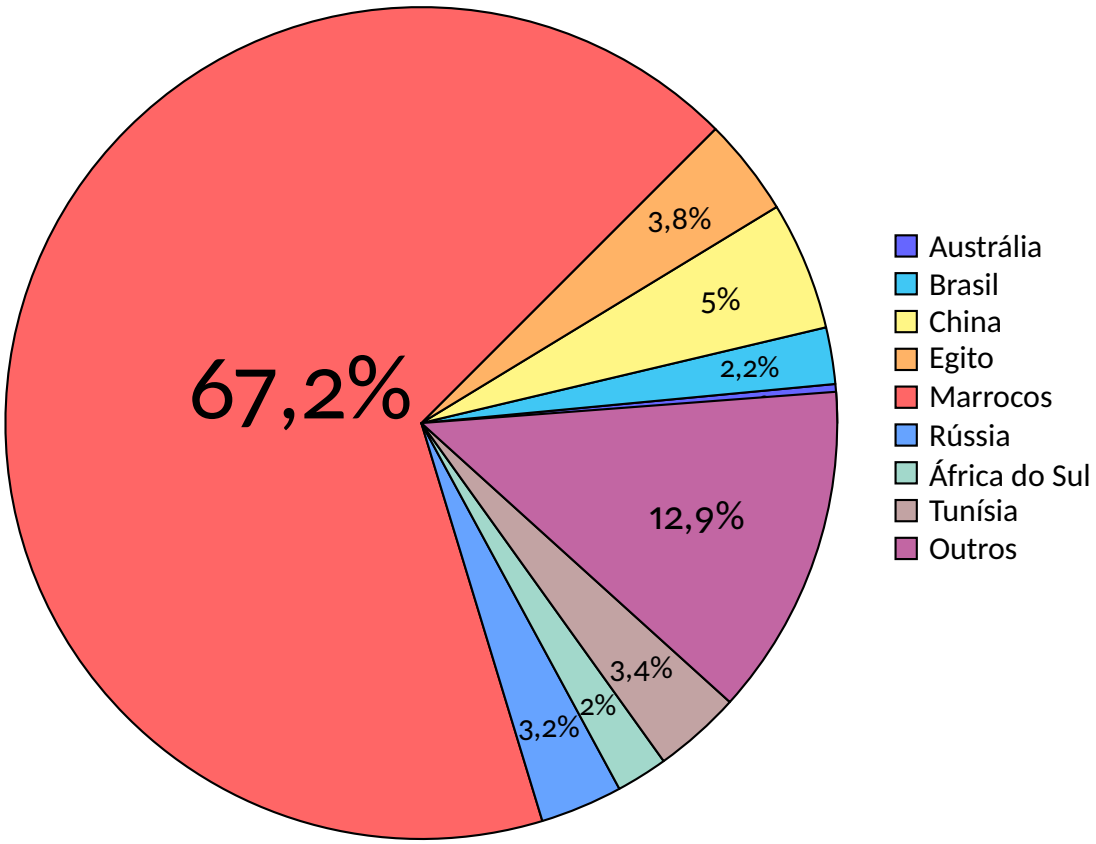
2.2 DEPÓSITO FOSFÁTICOS

Físico-quimicamente, o fósforo é relativamente reativo, não sendo encontrado livre na natureza, ocorrendo predominantemente na forma de sais-fosfatados. Os minerais de fosfatos

são raros, além de sua proporção em peso na crosta terrestre ser relativamente pequena. Por outro lado, os sais de fosfatos abrangem uma grande gama de espécies, o que resulta em um grande número de minerais raros.

As maiores reservas mundiais de minério fosfático, concentram apenas em 3 países (75% das reservas). O Marrocos ocupa o primeiro lugar, com 42%, seguido pela China, com 26% e Estados Unidos, que representa 7%. Segundo dados da IFA (International Fertilizer Industry Association), em 2008 dez países foram responsáveis por cerca de 90% da produção mundial de rocha fosfática, dos quais Estados Unidos, Marrocos e Tunísia foram os principais fornecedores para o Brasil (IFA, 2008). A Figura 2.1 mostra a distribuição das reservas de fosfato no mundo.

Figura 2.1 – Reservas mundiais de fosfato em 2008.

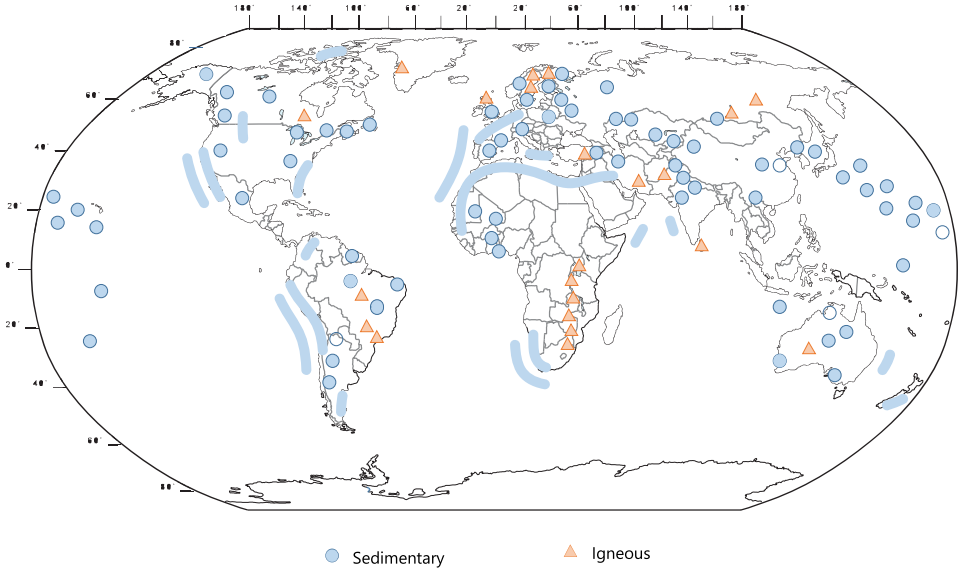


Fonte: USGS (2025).

Os depósitos fosfáticos no mundo, contemplam três tipos de origem, sendo eles de origem magmática (complexos alcalino-carbonatíticos), sedimentar (fosforitos marinhos) ou de acumulação orgânica (guano). Silva e Lopes (1991) descreveram suas características:

- **Guanos:** material orgânico com pouca importância econômica, usado para incorporação

Figura 2.2 – Distribuição mundial dos depósitos de fosfato.



Fonte: IFA e Argus (2023).

direta em adubos nos quais se pretende misturas de matéria orgânica e nitrogênio, em adição ao fósforo;

- **Alumínio-fosfatos:** com importância econômica significativa; constituídos por fosfato de alumínio hidratado, onde são originados pela ação de dejetos de aves sobre bauxitas, lateritas ou rochas contendo feldspato. Possuem fosfato de ferro em sua composição, sendo assimiláveis, não necessitando ser previamente tratados para sua posterior aplicação como fertilizante;

- **Fosfato de cálcio:** economicamente, a mais importante dentre do elemento fósforo e o tipo mais importante de rocha de fosfato natural. Fosfatos de cálcio podem ser de origem sedimentar ou ígnea ou biogenética. Os depósitos sedimentares e os depósitos de origem ígnea são os mais importantes do ponto de vista econômico. Os depósitos biogenéticos são concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas pelos dejetos de aves, e apresentam menor importância econômica.

Os depósitos de fosfato ainda podem ser divididos em dois tipos de natureza: primários, de origem ígnea e os secundários oriundos de acumulações resultantes do intemperismo de depósitos primários (rochas sedimentares) (Amaral, 1997). A Figura 2.2 mostra os depósitos de rocha fosfática que se distribuem em todos os continentes.

O Brasil representa apenas 2% das reservas mundiais, mas participa ativamente no mercado mundial de rocha fosfática, ficando à frente de países que apresentam reservas maiores

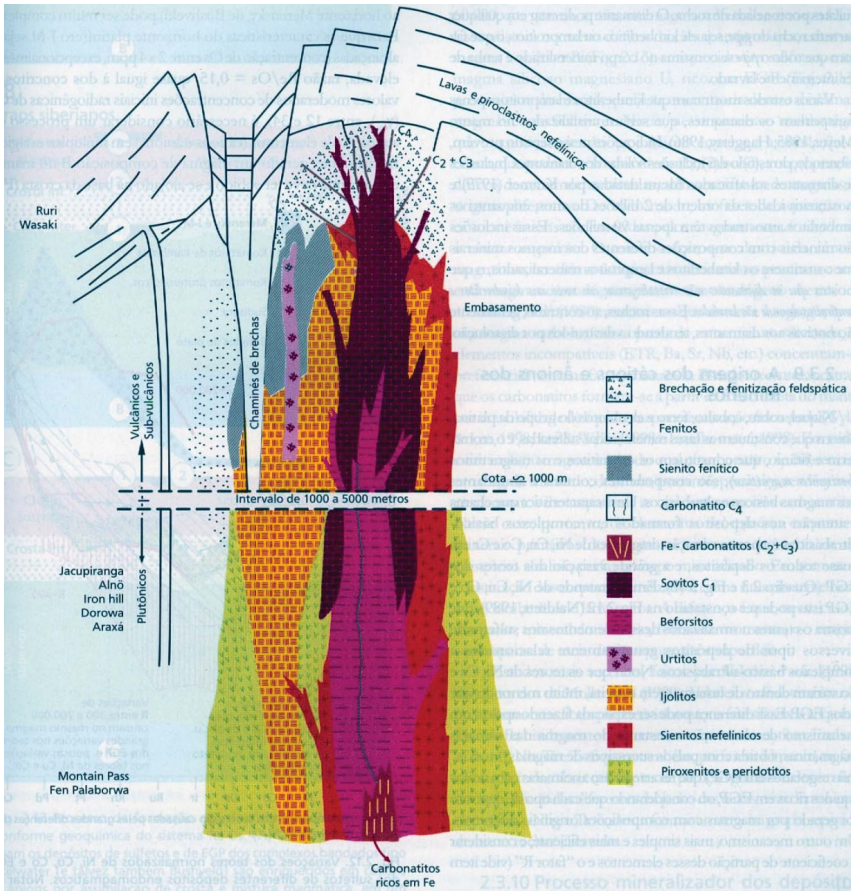
(África do Sul, Jordânia, Síria, Egito e Israel). Segundo Souza e Cardoso (2008), as principais reservas nacionais estão localizadas predominantemente nos Estados de Minas Gerais (67%), Goiás (14%) e São Paulo (6%), que juntos participam com 89,4% das reservas totais do país, seguido dos Estados de Santa Catarina, Ceará, Pernambuco, Bahia e Paraíba, com os 10,6% restantes.

No Brasil os principais depósitos são de características ígneas, encontrados nos Complexos Alcalinos Carbonatíticos. Considerados intrusões ígneas ovaladas a subcirculares, com diâmetros que variam desde centenas de metros até alguns quilômetros e estão, em grande parte, encaixados em rochas do embasamento pré-cambriano (Kahn, 1999). Estes depósitos apresentam alta complexidade mineralógica, estão presentes em Araxá/Tapira(MG), Catalão/Ouvidor(GO), Jacupiranga/Cajati(SP) e o complexo alcalino carbonatítico de Mairicuru(PA) ainda em estudo, estão relacionados aos ambientes geológicos, onde ocorreu intensa atividade vulcânica. A Figura 2.3 ilustra a sucessão de múltiplas fases de magmatismo em uma chaminé alcalino-carbonatítica típica, indicando os atuais níveis de exposição de alguns depósitos minerais conhecidos, como, por exemplo, Jacupiranga e Araxá. Os depósitos de origem sedimentar, também são encontrados no Brasil, como em alguns estados do nordeste, principalmente Pernambuco, no Triângulo Mineiro em Minas Gerais. Além de concentrações residuais em Anitápolis(SC), Pirocaua e Trauira no Maranhão e do tipo guano em Fernando de Noronha, porém os depósitos sedimentares são poucos ou praticamente não explorados.

2.3 BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO FOSFÁTICO

Luz e Lins (2010) afirmam que o tratamento ou beneficiamento de minérios consiste de operações — aplicadas aos bens minerais — visando modificar a granulometria, a concentração relativa das espécies minerais presentes ou a forma, sem, contudo, modificar a identidade química ou física dos minerais. Estes processos de concentração podem ser físicos como a cominuição, classificação por tamanho, concentrações gravíticas, separação magnética, ou ainda utilizando as propriedades químicas dos minerais, como a flotação. Neste capítulo será tratado de forma abrangente acerca das operações unitárias aplicadas ao processamento de minérios fosfáticos, com foco nas usinas de concentração. Visto que é um minério com uma alta complexidade mineral, o minério fosfático necessita de um prévio processamento para reduzir o conteúdo de minerais de ganga (carbonatos, silicatos, dentre outros). Tendo em vista que as rochas brasileiras apresentam mineralogia complexa, decorrente dos processos de in-

Figura 2.3 – Seção esquemática de um complexo alcalino-carbonatítico mostrando a distribuição dos litolotipos e as principais mineralizações a eles associados.



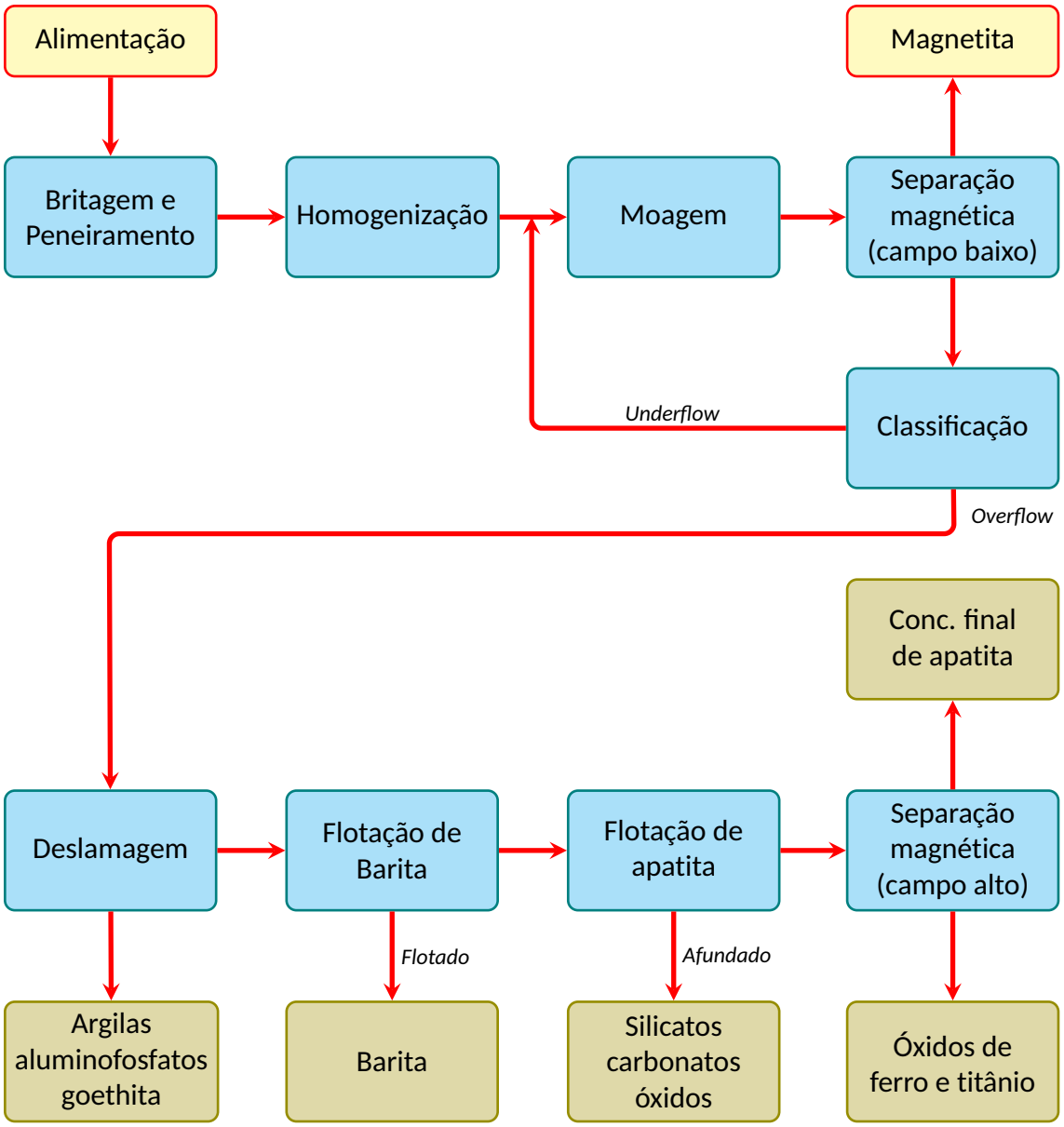
Fonte: Biondi (1986; 2003).

temperismo, é necessário um esforço enorme para desenvolver tecnologia para processar e que atendam aos requisitos da indústria de fertilizantes fosfatados, sua principal aplicação.

O beneficiamento do minério fosfático depende do tipo de minério, ígneo ou sedimentar, e da natureza das impurezas, silicatos ou carbonatos, a serem removidas. Este tratamento, está ligada ao alto grau de alteração e variabilidade composicional das apatitas. Além da presença considerável de argilominerais, o tratamento contribui para o aumento de partículas ultrafinas (lamas com granulometria/diâmetro inferior a 0,045 mm), ocorrido durante o processo de britagem e moagem. Esse aumento contribui para a baixa eficiência do processo, devido à perda de parte da fase de interesse (apatita) no rejeito, carregando uma quantidade significativa de P_2O_5 que não é aproveitada (Hanumantha e Forssberg, 1993).

Para os minérios fosfáticos ígneos, a remoção da ganga é normalmente realizada mediante flotação de fosfato na faixa de pH alcalina, usando ácido graxo como coletor. Minérios sedimentares, no entanto, requerem um estágio adicional de flotação envolvendo o uso de aminas graxas para remoção do quartzo (Zhong *et al.*, 1993). A Figura 2.4 representa as princi-

Figura 2.4 – Beneficiamento de minério fosfático.



Fonte: Adaptado de Leal Filho *et al.*, 2010.

pais etapas do beneficiamento empregada em uma usina de beneficiamento em Minas Gerais no Brasil.

Souza (2001) afirma que os depósitos de apatita têm uma mineralogia extremamente complexa, tendo impurezas (contaminantes) de influência marcante no rendimento (recuperação) de fósforo nas plantas (usinas) de beneficiamento desses minérios, resultando em altos custos de produção, muito embora já tenha ocorrido muitas melhorias tecnológicas para aproveitamento dessa apatita. Além disso o minério contém minerais como apatita, calcita, barita, fluorita e scheelita que possuem química de superfície similar, o que dificulta a seletividade. Isso ocorre devido à presença dos mesmos ou semelhantes cátions na estrutura cristalina. Ge-

ralmente, os ácidos graxos são utilizados como coletores, e é comum as usinas industriais fazerem uso de flotação direta do mineral de interesse, seguida de várias etapas. Devido a essa semelhança na superfície, a flotação seletiva de apatita na presença de carbonatos é mais complexa (Sis e Chander, 2003).

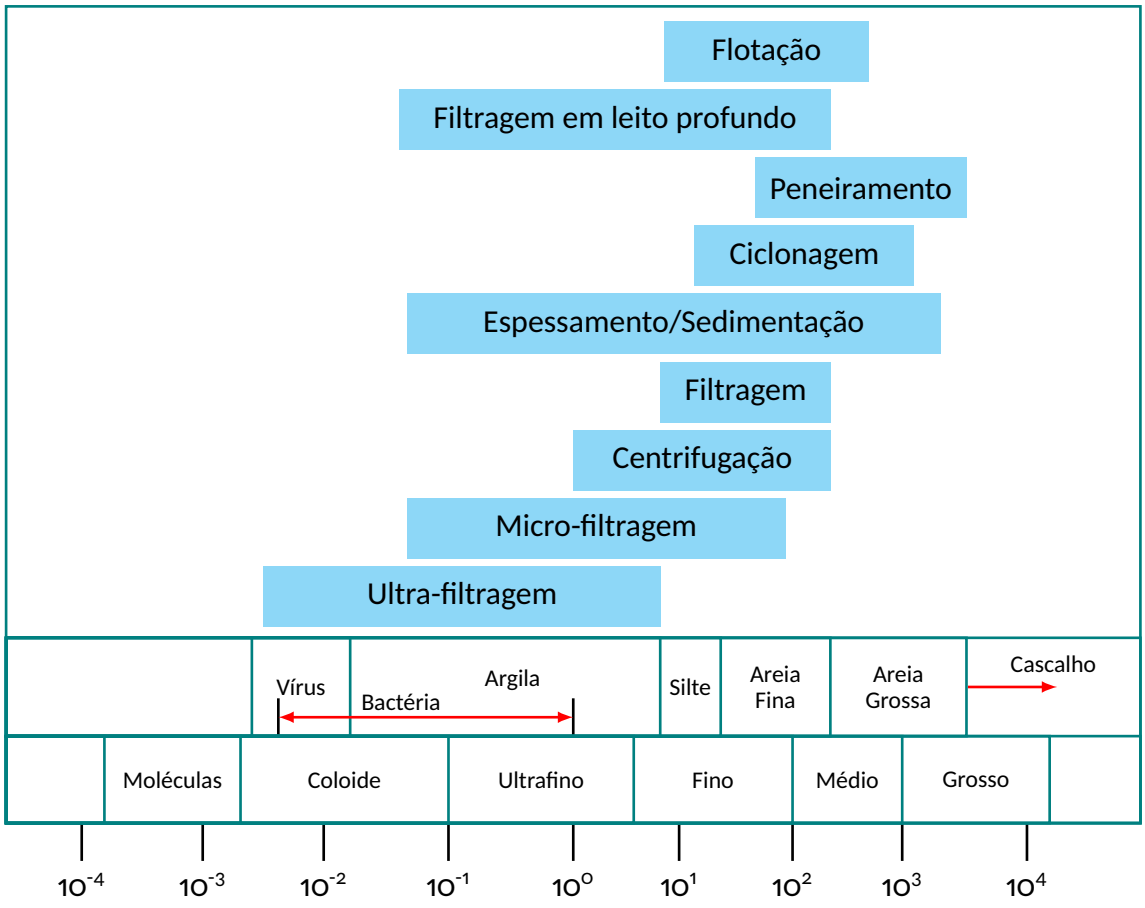
Porém, mesmo diante as dificuldades encontradas para a flotação de minério fosfático, sua rota depende da formação geológica local e, ocorre com maior frequência por via úmida. Na literatura existem vários fluxogramas típicos de usinas de beneficiamento de minério fosfático. Leal Filho *et al.*, em 2010, apontaram informações sobre a mineralogia e textura dos depósitos, além do esquema de reagentes empregados nos circuitos de flotação do Brasil. Para os depósitos primários, de baixo teor de apatita, é comumente utilizado amido de milho como depressor de carbonatos e de coletores anfotéricos de cadeia longa do tipo sarcosinato de alquila misturado com surfactantes não-iônicos, em meio básico (9 a 11). Para os depósitos ígneos, onde apresentam alto grau de intemperismo, se faz a flotação direta, precedida da flotação de barita ($BaSO_4$).

Para o depressor, utiliza-se o amido de milho aplicado para inibir a ação dos ácidos graxos nos óxidos de ferro e titânio. Na usina de Catalão-GO a seletividade do sistema apatita/silicatos é aprimorada com o uso do tensoativo nonilfenol que reduz a ativação dos silicatos e minimiza os efeitos negativos da alta "dureza" inerente a água de processo. Um coletor de cadeia longa do tipo sulfossuccinato de alquila é utilizado na flotação da apatita do minério "granular" da mina de Tapira-MG, enquanto que para o minério "friável" são empregados ácidos graxos (Leal Filho *et al.*, 2010).

2.4 SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Existem diversos processos na indústria mineral que são cruciais num fluxograma de beneficiamento, pois além da complexidade de operações de separação, possuem elevados investimentos financeiros e manutenção. Um deles é a separação sólido-líquido (França e Massarani, 2018), pois este tipo de operação é alimentada com polpa de elevada proporção de partículas finas, se constituindo em um grande desafio para os tratamentistas de minérios (Figura 2.5), uma vez que, com o decréscimo do tamanho das partículas, começa a diminuir a ação das forças de caráter mecânico sobre a sedimentação das mesmas, mecanismo explorado por equipamentos empregados nessa operação (Guimarães, 2010).

Figura 2.5 – Técnicas de separação sólido-líquido em função do tamanho de partícula ou micro-organismo.



Fonte: Luz, Sampaio e França, 2007.

Um outro fator importante que tem atuado no sentido de aumentar as aplicações da separação sólido-líquido é o rigor das leis de proteção ambiental que, frequentemente, limitam as condições para o lançamento de efluentes industriais no meio ambiente. Em função de todos esses fatores tem sido verificada uma elevação na percentagem do custo total de uma planta de processamento mineral relacionada com os sistemas de separação sólido-líquido (Oliveira, *et al.*, 2004).

Utilizando a força gravitacional, considerada de baixo custo e simplicidade operacional, a sedimentação é um dos processos de separação sólido-líquido. Baseia-se na diferença entre as densidades dos constituintes sólidos ou em outras propriedades, como diâmetro de partículas, para promover a separação sequencial de sólidos ou das fases sólida e líquida.

O tamanho e a forma das partículas influenciam diretamente na operação de espessamento. Partículas maiores sedimentam mais rapidamente, enquanto partículas menores, como no caso das lamas, tendem a permanecer em suspensão. Quanto mais esférico o formato da partícula, maior a facilidade para sedimentar em relação às partículas com formato

irregular (França, 2007). No que tange os rejeitos, comumente são compostos pela fração lama ($<$ 0,010 mm) ou pelas frações pobres resultantes de etapas de concentração mais a fração lama ($<$ 0,010 mm) (Pereira, 2019).

Nos processos de beneficiamento, a separação sólido-líquido é usualmente realizada através da combinação de espessamento e filtragem. Uma quantidade significativa de água é removida por sedimentação ou espessamento produzindo uma polpa espessada com concentração de sólidos por peso da ordem de 55 a 65%, podendo, em alguns casos, chegar a 80%. Para obtenção de uma torta úmida com 80 a 90% de sólidos, o produto final é filtrado. A torta poderá então ser submetida a um processamento térmico para atingir uma concentração de sólidos em peso em torno de 95% (Oliveira; Luz; Lacerda; 2004). Entretanto, é preciso ter clareza de que a aplicação industrial de uma ou outra operação dependerá, principalmente, das características do material a ser processado e de uma análise técnico/econômica.

O percentual de sólidos na alimentação, granulometria das partículas alimentadas, taxa de sedimentação, percentual de sólidos no *underflow*, densidade da polpa no *underflow*, claridade do líquido sobrenadante que transborda para a calha na porção superior do equipamento (*overflow*) e dosagem de reagente(s) utilizado(s), são os principais parâmetros que devem ser acompanhados na operação de um espessador. A eficiência desse equipamento é dada pela unidade de sólidos espessados por área e por tempo, além do percentual de sólidos no *underflow* e *overflow* (Guimarães, 2010).

Existem diversos trabalhos usando o processo de separação sólido-líquido, visando a recuperação e reuso da água. A maioria das indústrias utiliza esta operação para recuperar componentes sólidos, líquidos, as duas fases ou nenhuma delas (exemplo, quando um líquido está sendo limpo antes do descarte, como na prevenção da poluição da água) (Wakeman, 2011). Andrade (2015) usou o processo de sedimentação das partículas para o tratamento de rejeitos finos de níquel. Já Santos (2011) usou o mesmo processo para tratamento de efluentes na produção de bebidas na unidade fabril de Santarém. Além dos autores Bastos e Afonso (2015) que enfatizaram sua aplicação nas indústrias farmacêuticas e refino de petróleo.

2.4.1 Espessadores

O processo de espessamento de polpa consiste em uma operação de separação solido-líquido por sedimentação, que tem como objetivos a produção de um produto adensado (alta concentração de solido) e/ou um líquido clarificado (Luz *et al.*, 2018). Seu uso é bastante em-

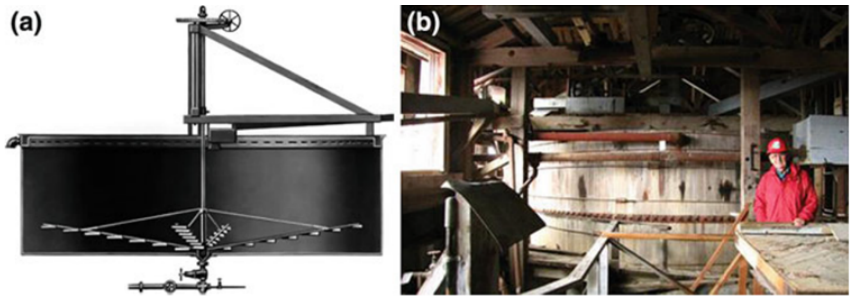
pregado industrialmente em processos contínuos no adensamento de polpas e minérios, em unidades com reação de precipitação e no tratamento de efluentes, dentre outros. Na indústria mineral, os sedimentadores mais utilizados produzem polpas com percentagens de sólidos elevadas, visando a sua disposição em barragens, cavas de minas ou galerias de minas subterrâneas. A função desempenhada pelos espessadores é a de receber uma polpa diluída e gerar um produto (*underflow*) que exibe maior concentração de sólidos que a alimentação. Um segundo produto, (*overflow*), exibe concentração de sólidos bem menor que aquela apresentada pela alimentação (Sousa, 2012).

Os sedimentadores podem ser classificados em dois tipos: os espessadores e os clarificadores, a depender do produto de interesse, sólido ou líquido, respectivamente (Santos, 2014). Os espessadores têm como produto de interesse o sólido e são caracterizados pela produção de material espessado, com alta concentração de sólidos. Já os clarificadores têm como produto de interesse o líquido sobrenadante e se caracterizam pela produção de material com baixas concentrações de sólidos. Industrialmente, os espessadores são os mais utilizados e operam, geralmente, em regime contínuo. Tais equipamentos podem ser construídos em aço ou concreto armado, sendo os primeiros mais indicados para diâmetros menores, devido ao custo (Concha, 2014; Chaves, 2013).

Os tipos de espessadores variam em função da geometria ou forma de alimentação do equipamento. Basicamente são tanques cilíndrico-cônicos construídos em concreto armado ou aço e equipados com um mecanismo de raspagem, para carrear o material sedimentado até o ponto de retirada, o que corresponde ao maior custo do equipamento. Os braços raspadores (*rakes*), também chamados de ancinhos ou rastelos, são acoplados à estrutura de sustentação do tubo central de alimentação da suspensão e devem ser projetados com base no torque aplicado ao motor. Devem também ter flexibilidade para suportar diferentes volumes e tipos de cargas impostas. (França e Massarani, 2018). A Figura 2.6 apresenta o espessador original de Dorr, composto por um tanque cilíndrico de 6 metros de diâmetro, além do poço de alimentação, a caneleta de descarga do *overflow*, os rastelos e a descarga do *underflow*. Todos esses elementos do espessador original ainda são comuns aos espessadores atuais.

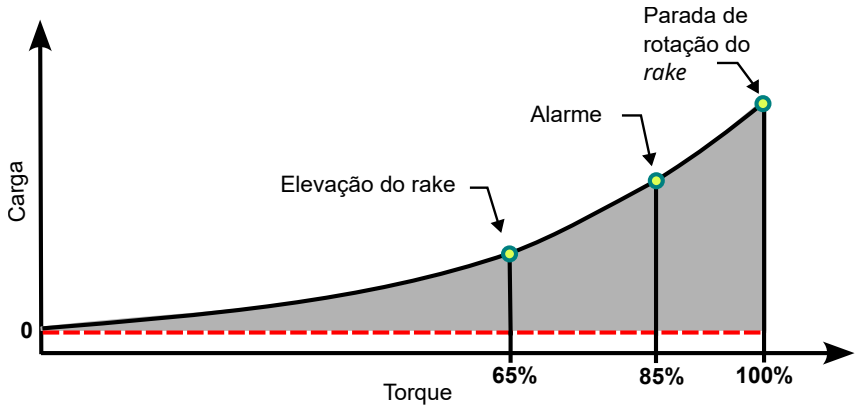
Em relação aos custos, o sistema de raspagem constitui o maior custo de um espessador (Luz *et al.*, 2018), sendo responsável por transportar os sedimentos até o ponto de descarga. A raspagem feita pelo rake pode ter um motor centralizado ou um sistema de rastreamento periférico, tendo sua rotação na ordem de uma revolução por hora. Ainda, podem ter diversas estruturas acopladas, seja de sustentação ou alimentação (Concha, 2014; Luz *et al.*, 2010).

Figura 2.6 – O primeiro espessador. **(a)** Esquemático e **(b)** foto do espessador original de Dorr.



Fonte: Concha (2014).

Figura 2.7 – Curva de variação do torque e medidas de segurança tomadas e circuito eletrônico para a operação dos *rakes*.



Fonte: Adaptado de Metso Corporation (2018).

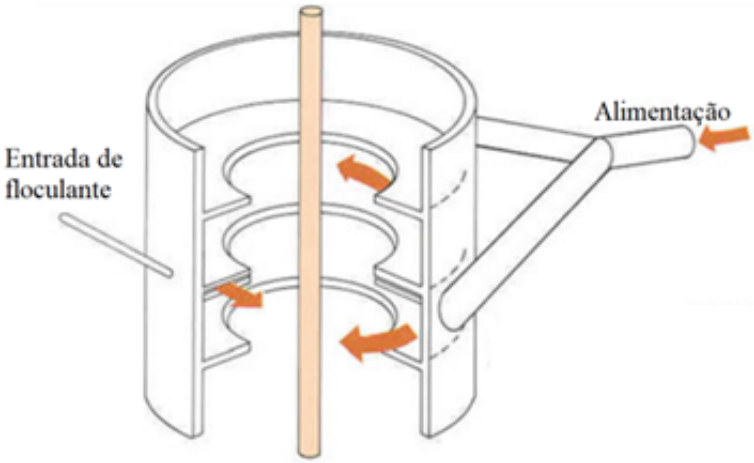
Nos equipamentos modernos, os *rakes* levantam automaticamente caso o torque monitorado eletronicamente no motor exceda um determinado valor. A Figura 2.7 mostra uma curva de variação do torque em função da carga e o circuito eletrônico de controle.

Para a alimentação, a ação ocorre em um pequeno cilindro concêntrico posicionado em até 1 metro da superfície em espessadores convencionais e projetado para misturar a polpa proveniente da alimentação com floculante, também chamados de *feedwell* (Concha, 2014; Wills e Finch, 2015). Por ser uma alimentação tangencial, sua turbulência é reduzida (Figura 2.8).

Um outro processo ocorrente nos espessadores, é o fluxo do sobrenadante, onde é despejado pelo topo do espessador através das canaletas. Essas canaletas do *overflow*, posicionadas ao redor do tanque, recebem a água recuperada da polpa e a evacuam lentamente para que partículas sólidas finas não sejam arrastadas. A Figura 2.9 apresenta o posicionamento dessas canaletas em um espessador convencional.

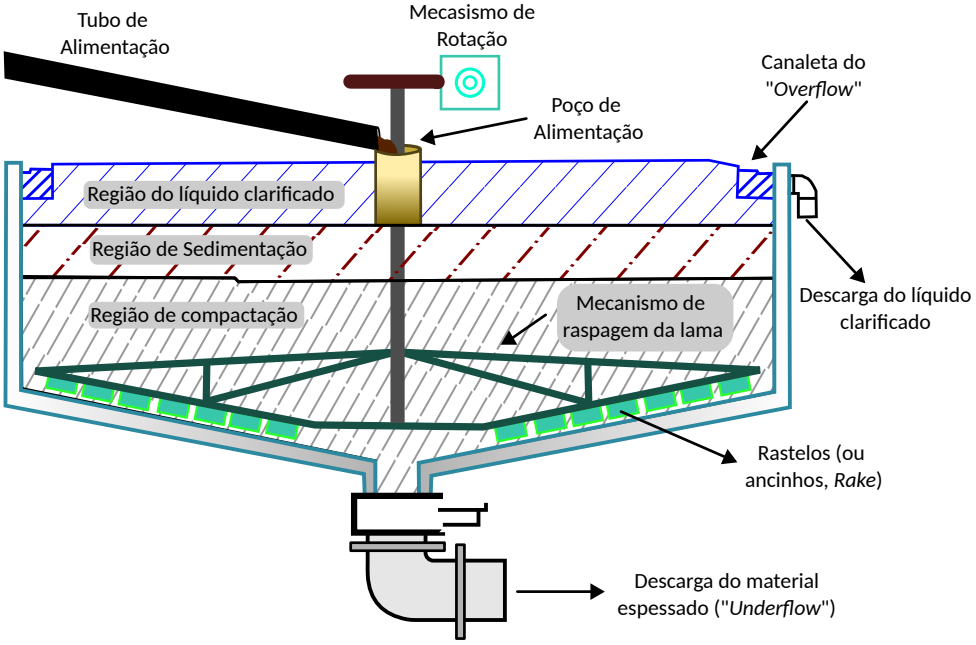
A velocidade e o tempo são parâmetros importantes e devem ser acompanhados na

Figura 2.8 – Poço de alimentação com suas entradas tangenciais e defletores internos.



Fonte: Adaptado de Concha (2014).

Figura 2.9 – Vista lateral de um espessador convencional.



Fonte: Adaptado de Pereira (2019).

operação de um espessador. Em um contexto baseado em uma baixa concentração de sólidos com considerável distância entre as partículas, a velocidade de sedimentação pode ser regida pela lei de Stokes quando o tamanho da partícula for menor que 50 µm e maior que 1 µm (Wills, 1992). A lei, conforme Equação 2.1, mostra que a velocidade terminal de sedimentação de uma partícula depende somente da viscosidade do fluído, densidade e do tamanho da partícula.

$$V = \left(\frac{1}{18 \times \eta}\right) \times d^2 \times g \times (\rho_s - \rho_f) \tag{2.1}$$

Onde:

V: Velocidade terminal de sedimentação [m/s];

d: Diâmetro da partícula [mm];

g: gravidade [m/s^2];

ρ_s: Peso específico do sólido [kg/m^3];

ρ_f: Peso específico da polpa [kg/m^3];

η: Viscosidade do fluido [kg/m.s].

A partir da análise da Equação 2.1 podemos chegar a algumas conclusões importantes. A seguir aponta-se duas delas:

- Quando duas partículas de densidades iguais se encontram em suspensão em um mesmo fluido, a de maior tamanho terá maior velocidade terminal;
- A de maior densidade terá maior velocidade terminal, se duas partículas de tamanhos iguais se encontram em suspensão em um mesmo fluido, a de maior densidade terá maior velocidade terminal.

Entretanto, quando se eleva a concentração dos sólidos reduzindo a distância entre as partículas, a lei de Stokes torna-se falha para explicar o comportamento das partículas em sedimentação (Eswaraiah, 2012). Partículas de tamanhos menores que 0,010 mm apresentam peso e velocidade de sedimentação extremamente baixos sob ação apenas da força gravitacional, a ponto de serem influenciadas pelo movimento browniano.

Além disso, nesta faixa de tamanho, a atuação das cargas elétricas na superfície das partículas passa a ser considerável. Em um sistema monofásico, quando as partículas são da mesma espécie mineral, elas apresentam carga de mesmo sinal e, portanto, se repelem. Já em diferentes fases minerais, ocorre dispersão quando duas ou mais fases minerais estão com carga de mesmo sinal, a agregação ocorre quando os sinais são contrários. A faixa de pH do sistema define se as partículas se repelirão, agregarão ou terão carga neutra (Eswaraiah, 2012; Uddin, 2010; Unesi, 2014).

A indústria mineral tem encarado grandes desafios em questões como redução de consumo e recuperação de água de processo, produção e disposição de rejeitos com elevado teor de sólidos, além do gerenciamento ambiental dos mesmos. Como resultado, a otimização da operação de espessamento, especialmente para produção de material com alta densidade,

tornou-se um dos pontos mais importantes na condução de unidades de beneficiamento mineral, bem como na concepção de novos projetos (França e Massarani, 2018).

2.4.2 Clarificação

As águas superficiais, geralmente, contêm sólidos suspensos sedimentáveis e coloidais, oriundos da erosão do solo, decaimento da vegetação, micro-organismos e compostos produtores de cor. Materiais de tamanho maior, como a areia e silte, considerados os sólidos suspensos sedimentáveis, podem ser eliminados a um grau considerável pela (pré) decantação (anterior ao tratamento químico) simples, mas as partículas mais finas devem ser quimicamente coaguladas para produzirem flocos, os quais são removidos na decantação e filtração subsequentes. Esses processos constituem o que a indústria de tratamento de água denomina de clarificação (Santos Filho e Rita, 2002).

Os padrões de qualidade, para uso industrial, são mais severos que para consumo doméstico. Assim, tratamento adicional pode ser necessário para o abastecimento da indústria. Por exemplo, a água que alimenta as caldeiras deve ser desmineralizada para evitar a formação de incrustações (Sperling, 2005).

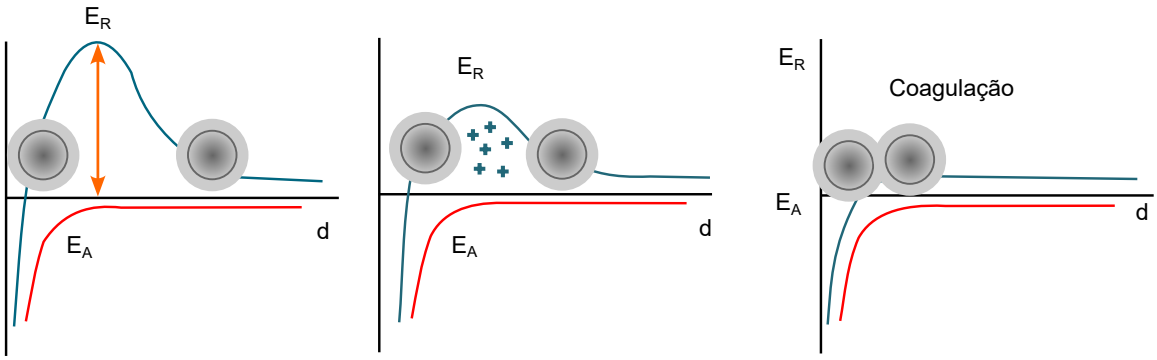
Existem inúmeras práticas para o tratamento de águas. A mais utilizada é o tratamento convencional, que oferece ótimo custo/benefício às empresas, pois é baseia-se em duas etapas: coagulação e floculação (Guimarães *et al.*, 2009).

A utilização de coagulantes e floculantes é indispensável para a realização de um adequado processo de clarificação de água e efluentes. Lembrando que o tipo de tratamento continua dependendo do que, de quanto se pretende remover e de quais contaminantes estão presentes na água e efluente, o mais importante, no momento atual, é a incessante busca pelo reuso da água após tratada, o que faz com que as empresas busquem maior eficiência nos seus sistemas de tratamento. Com isso, os melhores equipamentos e produtos químicos tendem a se sobressair em nosso concorrido mercado (Guimarães *et al.*, 2009).

2.4.3 Coagulação

A coagulação tem por objetivo “desestabilizar as partículas por meio da diminuição das forças eletrostáticas de repulsão. Isto ocorre por intermédio da compressão da dupla camada elétrica que envolve superficialmente cada partícula” (Gonçalves *et al.*, 2001) e através da redução das forças que tendem manter as mesmas afastadas (Baumann, 1971), facilitando sua

Figura 2.10 – Mecanismo simplificado de Coagulação. E_R= Energia de repulsão; E_A= Energia de atração.



Fonte: Adaptado de Oliveira e Rubio (2011).

aproximação. Essa neutralização decorre da adição de eletrólitos inorgânicos na polpa que possuem uma carga contrária às cargas apresentadas pela superfície das partículas. Quando dispersos em um meio neutralizam a carga superficial fazendo com que as partículas gerem atração e contato entre si através da ação de forças moleculares (Oliveira *et al.*, 2004). A coagulação é realizada através da adição de eletrólitos inorgânicos multivalentes ao meio, na maioria dos casos aplica-se cátions hidrolisáveis, como Al^{3+} e Fe^{3+} (Richstfdon e Connelly,1988; Hoog, 2000). A Figura 2.10 representa a redução da energia de repulsão (E_R) através do uso de eletrólitos.

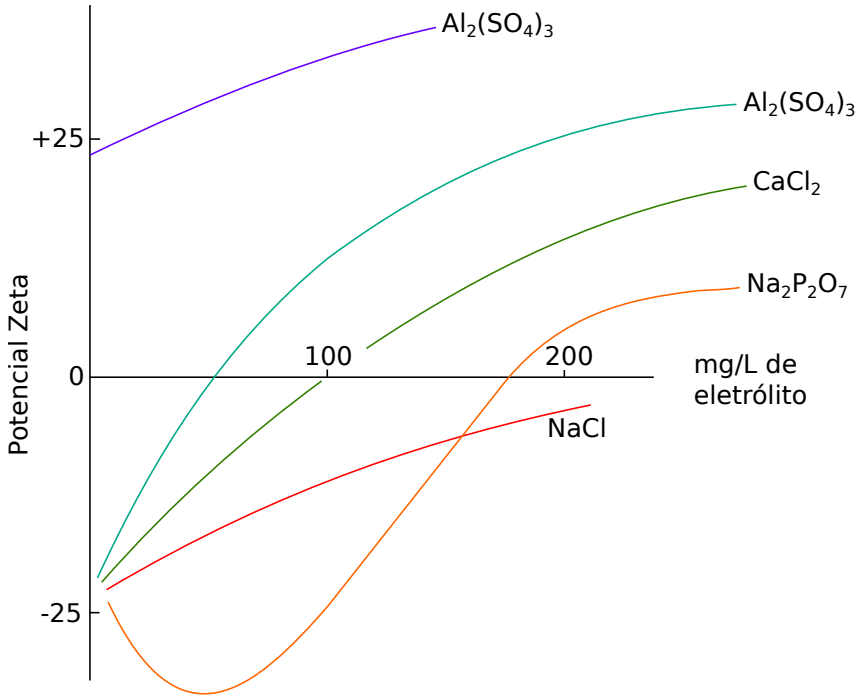
O comportamento do sal de alumínio, mencionado no parágrafo anterior, pode ser observado abaixo que é um gráfico de potencial zeta em função da concentração de eletrólitos de uma solução com -25 mV de carga inicial. Observa-se que houve reversão de carga para o sal de alumínio com dosagem de 60 mg/L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

Durante a coagulação, ocasiona a formação da DCE (Dupla Camada Elétrica), e como deve prevalecer a neutralidade elétrica com a presença dos contra-íons na superfície, nessa interface observa-se também, a presença de íons com mesmo sinal, denominados co-íons. A presença da "nuvem" formada por contra-íons dificulta a aproximação das partículas em rota de colisão impedindo a manifestação das forças atrativas de van der Waals (Baltar, 2018).

Di Bernardo (2000), descreve a coagulação como o resultado de três mecanismos distintos:

- **Compressão da dupla camada elétrica:** Região de concentrações elevadas de íons negativos e positivos decorrente da aproximação dos íons de carga oposta à superfície das partículas colidais dispersas na água, resultante das forças de repulsão eletrostática e de atração de van der Waals. A compressão da dupla camada elétrica está representada

Figura 2.11 – Potencial zeta *versus* concentração de eletrólito.



Fonte: Adaptado de Hughes (2000).

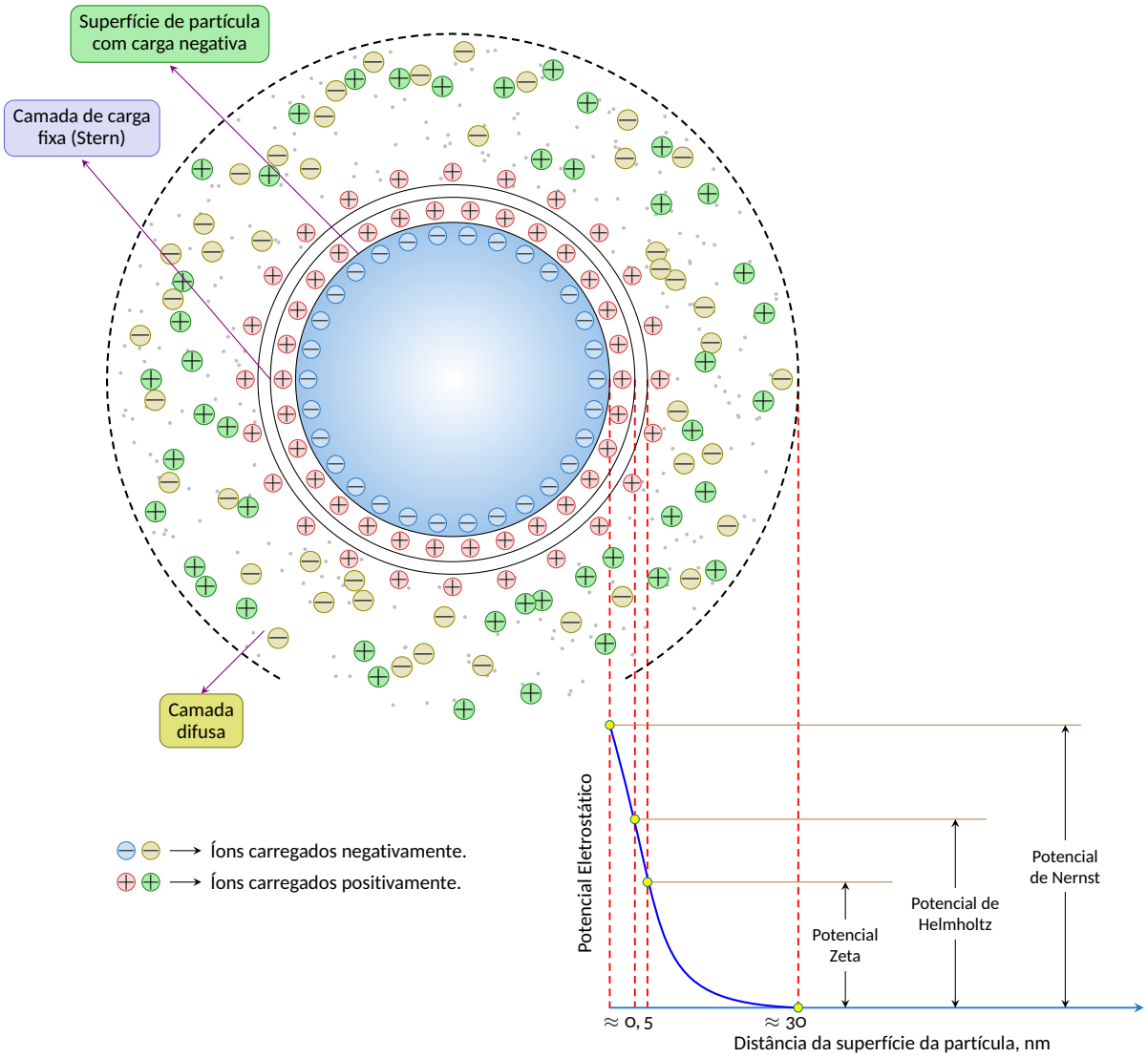
pela Figura 2.12 (Davis, 2010). Com o aumento da concentração iônica, a dupla camada tem seu volume reduzido e a energia de repulsão diminui dissolvendo a barreira energética, o que possibilita a aglomeração de partículas (Leite, 2019);

- **Adsorção e neutralização cargas:** caracterizada pela adsorção de espécies químicas na superfície das partículas coloidais, ocorrendo a desestabilização devido a carga contrária destas espécies (Di Bernardo *et al.*, 2002). Neste mecanismo, a adição de coagulantes permite que a carga superficial seja neutralizada, favorecendo a aglomeração;

- **Varredura:** através do pH da solução, do seu valor e quantidade adicionada de coagulante e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a precipitação de sais hidrolisados (de alumínio e ferro, usualmente), provocando a sedimentação dos coloides (Leite, 2019). Normalmente, os flocos obtidos com esse mecanismo são maiores e sedimentam mais facilmente que os flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo anterior (Di Bernardo, 2000).

Richter (2009) afirma que é necessário o conhecimento do processo de coagulação para a sua otimização, pois apresenta variáveis importantes e com grande interferência em seu resultado. O pH, por exemplo, é um parâmetro crítico na eficiência do processo e depende do tipo de coagulante utilizado, da quantidade aplicada e da alcalinidade presente. A temperatura

Figura 2.12 – Diagrama que representa uma partícula coloidal.



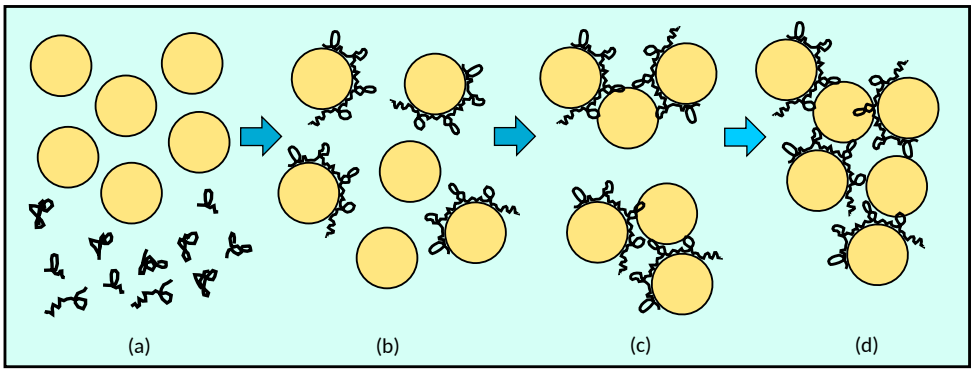
Fonte: Davis (2010).

influi na coagulação por sua ação na constante de equilíbrio da água, fazendo variar a concentração de íons H^+ para um dado pH de coagulação. Na mistura rápida e na floculação, a variação da viscosidade com a temperatura faz alterar os gradientes de velocidade aplicados, podendo ser necessário corrigi-la, a fim de manter ou melhorar a eficiência do processo.

2.4.4 Floculação

Caracterizado como o sistema mais tradicional e comum para a remoção de partículas coloidais em suspensão ou dissolvidos, a floculação é de suma importância para os processos auxiliares do tratamento mineral. Essa operação é considerada como um pré-tratamento que objetiva o condicionamento do despejo para o tratamento subsequente, por sedimentação

Figura 2.13 – Demonstração de Floculação por pontes Poliméricas.



Fonte: Adaptado de Oliveira e Rubio (2011, p.16)

e/ou filtração, já que a eficiência deste processo estará relacionada à natureza dos agregados formados, obtidos com o auxílio de substâncias químicas (Lédo, 2008).

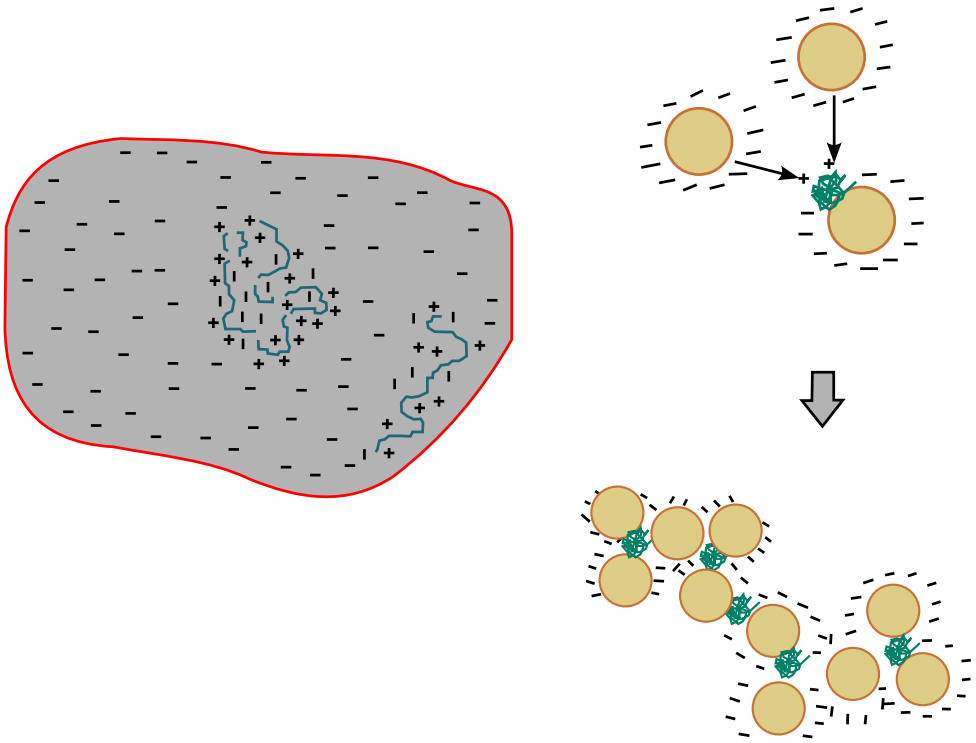
A agregação obtida pela floculação é resultado da ação de um polímero, necessariamente solúvel em água, denominado floculante que promove a formação de flocos. A ação da floculação, é a razão de um estado de equilíbrio eletrostaticamente neutralizadas, resultante do choque entre elas, formando partículas maiores e mais densas (micro flocos), passíveis de separação ocorrendo sob condições de agitação lenta (Schoenhals, 2006). Nos tanques de floculação, os pequenos microflocos (partículas) agregam-se formando flocos que, ao saírem dos tanques, devem ter tamanho e densidade adequados ao processo de remoção. A formação de tais flocos é dependente da duração e da quantidade de energia aplicada (gradiente de velocidade), a qual tem uma intensidade muito menor do que na mistura rápida (coagulação) (Richter, 2009).

Caracterizada como uma etapa sucessora da coagulação (vide Subseção 2.4.2) é associada à mistura lenta, objetivando a formação dos flocos. É o processo de tratamento que atua na agregação das partículas coaguladas ou desestabilizadas para formar agregados maiores ou flocos, de modo a viabilizar a sua separação através de um processo físico (Magalhães, 2014).

Para a floculação, pode se citar dois tipos principais, a floculação por pontes (*bridging flocculation*) e a floculação por reversão localizada de carga (*patch flocculation*). O primeiro mecanismo funciona através de polímeros que se adsorvem apenas em alguns pontos, deixando o resto da cadeia livre para adsorver em outra partícula. Quanto maior a cadeia do polímero maior será o floco formado, porém quanto maior o floco maior retenção de água no seu interior (Chaves, 2013; Vreugde, 1975). A Figura 2.13 mostra o esquema de formação de pontes.

Para o mecanismo de floculação por reversão localizada de carga, Chaves (2013) destaca o uso de polímeros com cadeia curta e carga elétrica contrária a superfície da partícula, onde o

Figura 2.14 – (a) Superfície mineral com distribuição heterogênea de cargas; (b) Patch flocculation.



Fonte: Adaptada de Baltar, 2004.

floculante adsorve de forma plana em uma área restrita da superfície, neutralizando as cargas dessa área, a partícula irá possuir uma área com uma carga cercada por cargas de sinal oposto, como mostra a Figura 2.14. Deste modo uma área positiva de uma partícula poderá atrair uma área negativa de outra partícula e vice-versa, formando os flocos.

Algumas variáveis interferem significativamente na eficiência da floculação. Deve-se controlar alguns fatores como: agitação do sistema; porcentagem de sólidos; pH e temperatura. A agitação do sistema está ligada diretamente à chance da colisão entre as partículas, com a quebra de flocos e com a sedimentação do sistema. Ou seja, deve-se encontrar um valor ideal de agitação onde seja possível atingir o máximo de colisões, prevenindo uma sedimentação e com um valor mínimo de quebra de flocos (Ortiz, 2022).

Outro fator importante para a eficácia da floculação, é a porcentagem de sólidos e a temperatura da polpa, interferindo assim na coalizão das partículas. Quanto maior a porcentagem de sólidos maior o contato entre partículas e mais rápido será a interação das partículas com floculante. Enquanto o aumento da temperatura, traz uma maior colisão entre as partículas, assim melhorando a adsorção do floculante.

Diversos são os trabalhos que utilizam os processos de floculação e coagulação para o tratamento de água, no intuito de diminuir os valores de turbidez, seja para as próximas etapas ou para devolução à ambientes naturais. Edzwald (1993) em uma revisão do processo de coa-

gulação aplicado ao tratamento de água potável enfatizou a importância da química da água natural e dos coagulantes e da natureza da matéria orgânica (MO) presente (tipo e concentração). O autor sugeriu que os mecanismos que regem a estabilidade das partículas minerais e orgânicas em água são repulsão eletrostática, efeito hidrofílico ou repulsão estérica entre as macromoléculas adsorvidas, sendo que o material orgânico é o principal agente controlador da seleção e dosagem de coagulante. Esse material orgânico natural (MON) é uma mistura de vários compostos orgânicos, incluindo frações hidrofóbicas e hidrofílicas. A carga negativa e a estrutura química das frações hidrofóbicas afetam as reações com os coagulantes inorgânicos, uma vez que a coagulação envolve reações de complexação entre as espécies do coagulante com a matéria orgânica, precipitação direta das partículas metal-matéria orgânica e adsorção da matéria orgânica ou das espécies metal-matéria orgânica ao hidróxido metálico.

Brazão *et al.* (2021), apresenta estudos de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido que foram conduzidos com o objetivo de promover a clarificação de águas de lavagens de filtros (ALF) em uma estação de tratamento de água (ETA) com base em experimentos de bancada e piloto. Os autores analisaram a efetividade da coagulação-floculação através da flotabilidade dos agregados obtidos sob diferentes níveis de pH e dosagem de cloreto de polialumínio, enquanto ensaios de flotação foram investigados com base na eficiência de saturação em bancada e na taxa de recirculação. O resultado alcançou uma remoção de 88% de turbidez e 86% de sólidos totais, utilizando técnicas de sedimentação e flotação por ar dissolvido (FAD).

Medeiros *et al.* (2015), estudaram o tratamento de água de processo de indústria de beneficiamento de arroz, enfatizando a análise das etapas de sedimentação (batelada e contínua). Com a etapa de sedimentação em batelada determinou-se a melhor condição de operação, onde houve a obtenção de uma maior quantidade de flocos seguida de decantação eficiente. Os reagentes químicos empregados foram para o ajuste de pH da água bruta um alcalinizante, floculante e auxiliar de floculante (resina polimérica), todos produtos utilizados na ETA da empresa, para a promoção do processo de sedimentação de impurezas presentes na água bruta de barragem. Com a etapa de sedimentação em batelada determinou-se a melhor condição de operação, onde houve a obtenção de uma maior quantidade de flocos seguida de decantação eficiente. Esses dados foram aplicados no módulo de sedimentação contínua, obtendo a vazão do lodo espessado e o valor de vazão de clarificado.

Kamiwada *et al.* (2020), empregaram o cloreto de polialumínio (PAC) em estudos de tratabilidade de água de abastecimento via coagulação, floculação e sedimentação. Para isso, inicialmente foi feito um modelamento matemático para ajuste de turbidez e pH e construídos

diagramas de coagulação de turbidez e de cor aparente remanescentes com pH de 4,0 a 9,0 e dosagem de 10 a 120 mg L^{-1} de PAC (0,6 a 6,9 mg.L^{-1} de Al^{3+}). Também foram estudados diferentes gradientes de velocidade e tempos de mistura para a coagulação e a floculação. Os diagramas de coagulação apresentaram resultados satisfatórios na faixa de pH entre 7 e 9 com dosagem superior a 30 mg.L^{-1} de PAC (1,7 mg.L^{-1} de Al^{3+}), e está relacionado com a solubilidade mínima do $Al(OH)_3$. Otimizações da coagulação e da floculação obtiveram melhora de até 79% da turbidez remanescente, redução de até 83% da área do sedimentador ou redução de até 67% na dosagem de PAC, em razão de um aumento do tamanho do floco produzido.

Al-Ani *et al.* (1986) demonstraram a importância da coagulação e dosagem ótima do coagulante químico no tratamento convencional com a finalidade de remoção de cistos de Giardia. A efetiva coagulação reduziu a turbidez de 0,5 para 0,1 NTU o que implicou em uma capacidade de remoção de 95,0 para 99,9%, em relação aos cistos de Giardia. Quando não foi usado o coagulante químico ideal ou foram empregadas dosagens inadequadas, a remoção foi muito baixa, de nula até 50,0%.

Nas unidades de tratamento por flotação por ar dissolvido, descritas na Seção 2.6, ocorrem os processos de coagulação e floculação, nos quais as partículas presentes no líquido são desestabilizadas e há formação dos flocos. A flotação, é responsável pela remoção dos flocos, devido à ascensão das partículas formadas nos processos anteriores, em função da aglutinação de micro-bolhas de ar.

2.5 ÍONS CONTAMINANTES NA FLOTAÇÃO DE APATITA

Conforme já explicitado anteriormente, a água é um dos principais componentes na flotação, pois ela pode interferir e modificar o processo, ocasionando resultados diversos e inesperados. Logo, sua composição química pode gerar implicações graves e significativas na indústria mineral, em especial nos processos de flotação. As espécies iônicas que se encontram na solução aquosa podem alterar a ação dos reagentes de forma a complicar o controle do processo (Pinheiro, Baltar, Leite, 2010). Sendo assim, a composição química da água, precisamente sua concentração iônica, constitui um parâmetro de controle da água empregada na flotação. Essa concentração iônica, no caso da água nova, pode ser formada na própria fonte de origem da água ou durante o processo de flotação com a dissolução parcial ou total dos minerais que constituem a polpa. Para a água reciclada, a concentração iônica pode ocorrer durante o próprio processo de flotação ou pela deposição da água em barragens de rejeitos

por longos períodos.

Sendo assim, a carga superficial de um mineral pode ser gerada através de reações de hidrólise e pela dissolução que acontece quando o mineral é suspenso em solução aquosa. Dessas reações origina-se várias espécies iônicas que são responsáveis pela formação da carga superficial do mineral (Merma, 2012). A formação da carga ou potencial superficial, pode decorrer também da adsorção de íons presentes no meio aquoso, da ionização da superfície e de falhas na rede cristalina dos minerais, sendo que a carga de superfície determina os mecanismos envolvidos na adsorção dos reagentes de flotação nas superfícies dos minerais (Oliveira, 2007), gerando carga na superfície das partículas minerais, afetando o potencial zeta e a extensão da dupla camada elétrica (Barros, 2006).

Em solução existem íons que sempre interagem com a superfície mineral. Estas espécies iônicas exercem um controle expressivo sobre a carga superficial da fase dispersa e são denominados íons determinantes do potencial (IDP). Os que não interagem com a superfície são chamados íons indiferentes. Entre estes extremos, existem íons que interagem de alguma maneira especial com a superfície, chamados íons de adsorção específica (Nguyen e Schulze, 2004). Para o caso do mineral apatita, os íons determinantes do potencial são: Ca^{2+}, $CaOH^{+}$, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^{-}$, F^{-}, etc, (Monte e Peres, 2002). A seletividade de um processo, onde minerais levemente solúveis como a apatita estejam presentes, pode ser obtida através de depressão seletiva, ativação seletiva, dispersão seletiva, controle dos íons determinantes de potencial, modificação das características das espumas e/ou utilização de coletores específicos (Guimarães, 1997).

O minério fosfático é rico em minerais considerados levemente solúveis, como: a apatita [$Ca_5(PO_4)_3(F, OH)$], fluorita [CaF_2], calcita [$CaCO_3$], sheelita [$CaWO_4$], magnesita [$MgCO_3$], dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], barita [$BaSO_4$]. Esses são 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 e Somasundaran, 1976; SIS e Chander, 2003).

Sua complexidade está relacionada a estes minerais solúveis que se dissolvem e sofrem reações adicionais tais como: hidrólise, complexação, adsorção e precipitação *bulk* ou superficial. O equilíbrio químico do sistema mineral-solução envolvendo essas reações é o principal responsável pela determinação das propriedades interfaciais dos sólidos em ambiente aquoso, sendo, dessa forma, fundamental no processo de flotação (Ofori Amankonah *et al.*, 1985; So-

masundaran *et al.*, 1985; Chander e Fuerstenau, 1979).

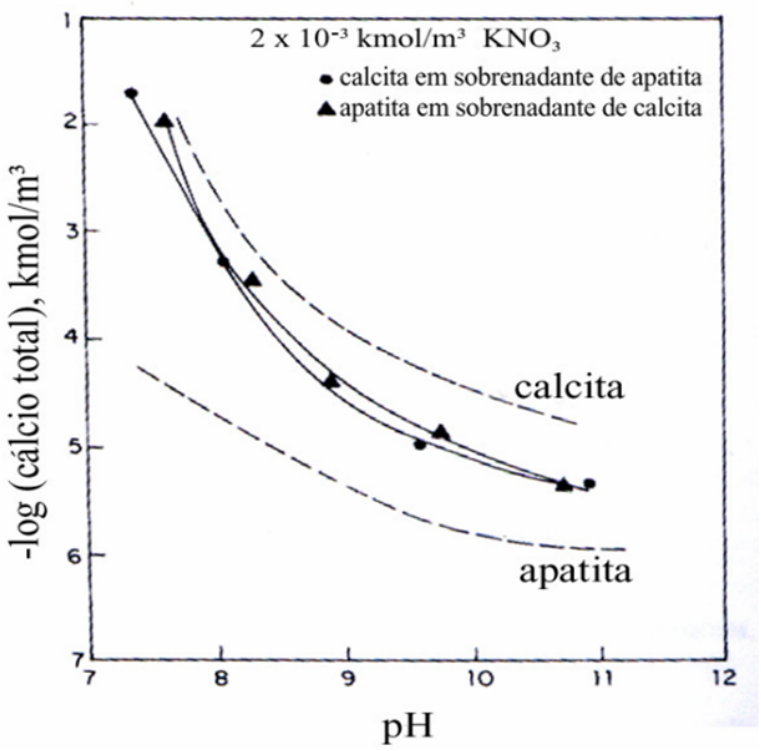
Porém essas características de solubilidade de minerais são importantes para a flotação devido ao fato de determinarem, além da composição química da fase aquosa, a carga da interface, afetando diretamente as reações das espécies dissolvidas com os reagentes de flotação (Oliveira, 2007). Vários estudos mostram a interferência dessas espécies dissolvidas. Somansudaran *et al.* (1985) estudou a alteração do ponto isoelétrico da calcita e apatita sendo influenciados pela composição do meio condicionante. Quando estes minerais estão em água ou em solução de KNO_3, seus pontos isoelétricos estão em 10,5 e 7,4 respetivamente, porém, quando esses minerais são condicionados nos sobrenadantes de uns dos outros, eles aproximam a troca de seus pontos de carga zero; quando apatita é condicionada no sobrenadante da calcita, o seu ponto isoelétrico se desloca de 10,5 para cerca de 6,5 no sentido da apatita. Já o ponto da apatita é deslocado de 7,4 para cerca de 11,0 no sentido da calcita. Se a calcita e apatita estão presentes como uma mistura 1:1 (massa), os dois minerais têm características de carga de superfície idênticas em pH básico. Considerações termodinâmicas indicam que a superfície de apatita pode ser convertida em calcita no sobrenadante tanto quanto de apatita para calcita (Somansudaran *et al.*, 1985).

O pH também interfere diretamente nos processos de dissolução da apatita e calcita (Pugh e Stenius, 1985; Hanumantha Rao *et al.*, 1989; Hanumantha Rao *et al.*, 1990; Chander e Fuerstenau, 1979). Com o aumento do pH, a solubilidade tanto da apatita quanto da calcita diminui. A calcita apresenta baixa solubilidade na região alcalina com grande aumento para valores de pH menores que 9. Reduzindo o pH de 8 para 6, a concentração de íons Ca^{2+} presentes em suspensão de calcita em água fica 100 vezes maior. A Figura 2.15 mostra os valores de solubilidade para a calcita e apatita em meio aquoso.

Ofori Amankonah *et al.* (1985) ainda notaram que a calcita precipita em valores de pH acima de 9,8 quando a apatita é condicionada no sobrenadante da calcita. No entanto, para valores de pH abaixo de 9,8, a apatita, no sobrenadante, pode precipitar quando em contato com calcita.

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 e Somasundaran, 1976; Ofori Amankonah *et al.*, 1985). Por esta razão, a flotação de minerais levemente solúveis é tão complexa, visto que os íons dissolvidos podem adsorver em outras partículas e/ou sofrer

Figura 2.15 – Solubilidade de calcita e apatita em água (linha tracejada) e em soluções sobrenadantes (linha cheia).



Fonte: OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985.

várias reações em solução, bem como interações com coletores e depressores alterando suas propriedades.

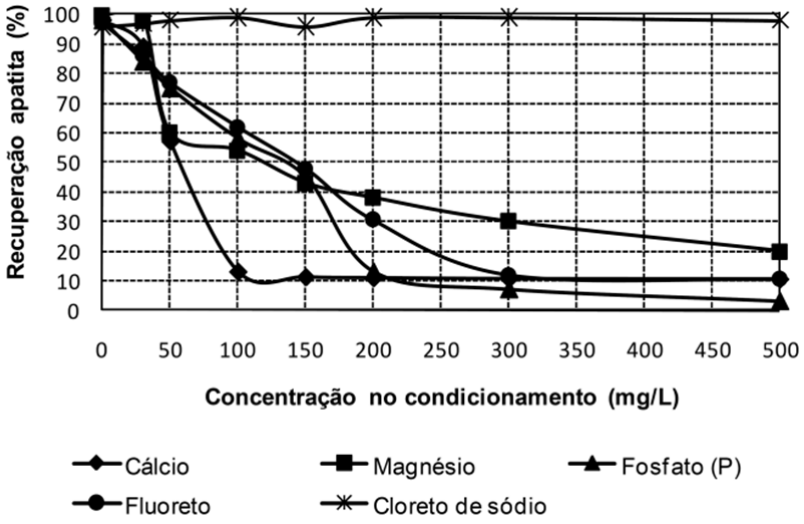
Nesses casos, torna-se indispensável o monitoramento dos íons para assegurar o suprimento da água com as características exigidas pela flotação (Luz *et al.*, 2010).

Os compostos orgânicos, inorgânicos, até mesmo os resíduos sólidos contidos na água de reciclagem podem inviabilizar a flotação ou causar sérios danos ao processo, pela ocorrência de efeitos adversos, tais como (Luz *et al.*, 2010):

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

Além disso, ânions inorgânicos adicionados numa polpa podem desempenhar duas funções básicas. Podem atuar como agente dispersante das partículas muito finas, prejudiciais à

Figura 2.16 – Recuperação de apatita em relação a concentração dos íons determinantes de potencial.



Fonte: Adaptado de Guimarães e Peres (1999).

flotação, ou adsorver na superfície dos minerais presentes na polpa, tornando-a mais suscetível à adsorção do coletor no caso da flotação catiônica, ou menos suscetível quando o coletor é aniônico (Baltar, 1980).

Barros (2006) cita que íons $Fe^{2+/3+}$, Al^{3+} e Mg^{2+} podem ser adsorvidos pela apatita e alteram seu comportamento durante a flotação. Neste sentido, Guimarães e Peres (1999) analisaram a interferência dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato na recuperação da barita e apatita e verificaram a diminuição da recuperação dos minerais quando se aumentava a concentração destes íons. A Figura 2.16 mostra a recuperação de apatita em relação a concentração dos íons determinantes de potencial. Observa-se também que a alta concentração de cloreto de sódio não afetou a recuperação deste mineral. Outro ponto de destaque é que, na flotação de apatita, os íons cálcio e magnésio interagem com o reagente coletor formando sabões insolúveis, reduzindo a quantidade de reagente disponível para coletar a apatita. Já os íons fosfato e fluoreto são íons determinantes de potencial e deprimem a apatita.

Diante dos resultados obtidos, os autores Guimarães e Peres (1999) também mostraram limites de tolerância para a concentração destes íons (Ca^{2+}, Mg^{2+}, F^-, PO_4^{3-}) na água de processo da usina de beneficiamento para que não comprometesse a recuperação metalúrgica da barita e da apatita e nem o teor de P_2O_5. A qualidade da água, proveniente de um circuito fechado, era controlada baseada nos limites de tolerância sugeridos para a apatita, menores que aqueles estabelecidos para a barita.

O problema se agrava quando, além de espécies iônicas provenientes da dissociação mineral, outras espécies surgem através da utilização da água recirculada na flotação, caracte-

rizada pelo alto teor de sais dissolvidos e íons metálicos, afetando a recuperação metalúrgica de apatita (Santos, 2014). Essas espécies dissolvidas no meio podem causar efeito depressor na flotação ou ativação significativa de minerais de ganga sob certas condições da solução. Por exemplo, o efeito ativador do ferro dissolvido e outras espécies metálicas na flotação de sílica usando ácido graxo como coletor (Ofori Amankonah e Somasundaran, 1985).

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

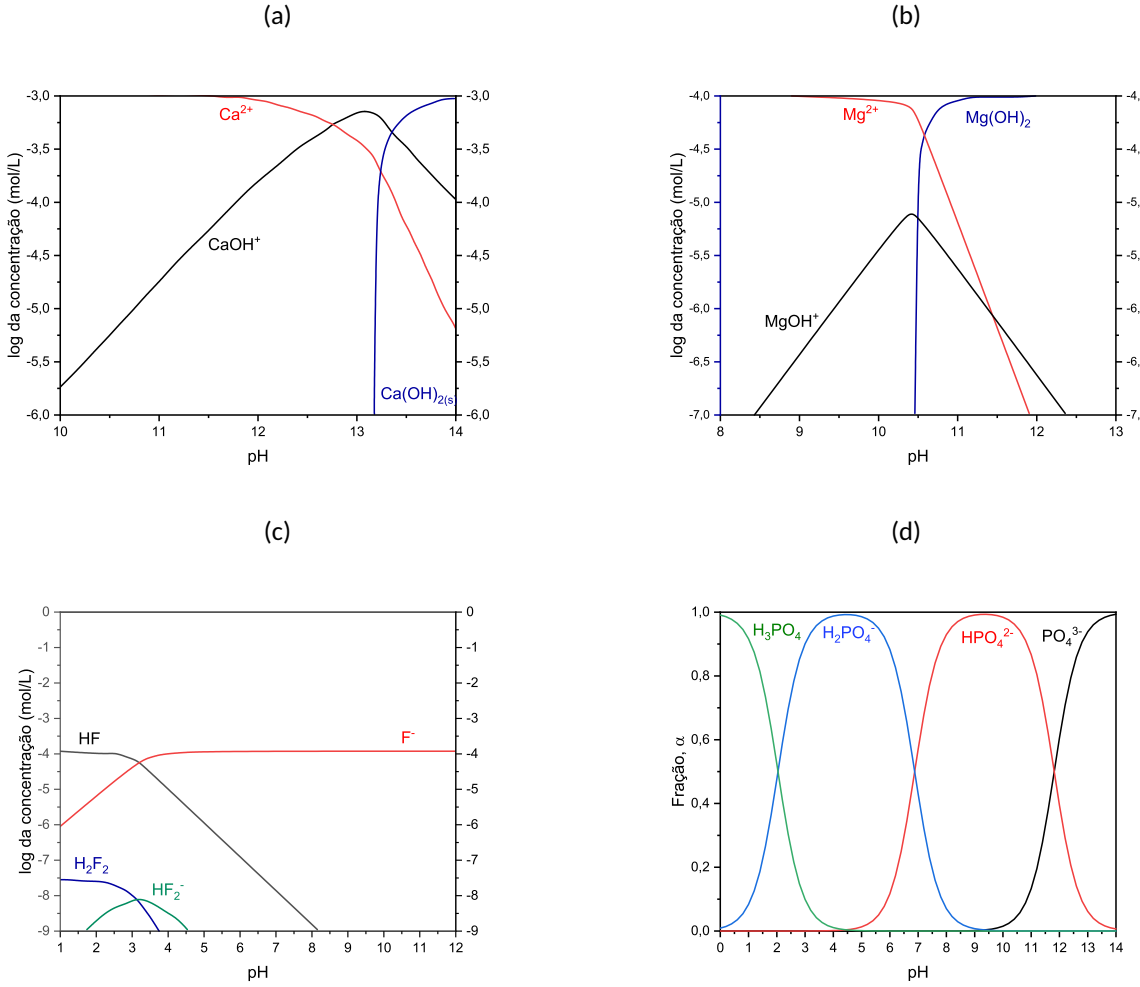
Essa dissolução depende do mineral, do pH, da força iônica, da temperatura e da concentração de outros minerais na solução. Logo, Estes íons provenientes da dissolução dos minerais podem sofrer complexação, adsorção, hidrólise, precipitação superficial ou *bulk*. Com isso, o equilíbrio químico influencia as propriedades interfaciais dos sólidos na polpa (Hanna e Somasundaran, 1976; Ofori Amankonah *et al.*, 1985). Por exemplo, a transformação que a hidroxiapatita pode sofrer em soluções inorgânicas. Se os sistemas em equilíbrio com hidroxiapatita são levados em contato com uma concentração suficientemente elevada de íons fluoreto, a apatita poderá ser convertida em fluorita sob condições de pH ácido (Ofori Amankonah *et al.*, 1985).

Para o entendimento de fenômenos físico-químicos e, consequentemente, para a flotação, já que todo o processo ocorre sob a forma de polpa onde diversas espécies minerais estão dissolvidas, os diagramas de equilíbrio de espécies iônicas presentes na fase líquida são muito úteis. Tais diagramas são importantes para explicar, por exemplo, mudanças no potencial zeta. Na Figura 2.17, são apresentados os diagramas de equilíbrio para as espécies de grande interesse na flotação de apatita: cálcio, magnésio, fosfato e fluoreto.

Através dos diagramas, observa-se que para o valor pH de 11,5, as seguintes espécies estão presentes na forma iônica: Ca^{2+}, $Ca(OH)^{+}$, Mg^{2+}, $Mg(OH)^{+}$, F^{-}, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}.

Além de interferirem na adsorção do coletor nos minerais, essas espécies dissolvidas no sistema também podem causar efeito depressor na flotação ou, até mesmo, ativação significativa sob certas condições da solução (Ofori Amankonah e Somasundaran, 1985). Wang e Yu (2007) avaliaram a influência de íons metálicos, como Ca^{2+} e Fe^{3+}, na flotação de espodumênio (minério de lítio) e berilo (minério de berílio). Tais íons mostraram eficiente ativação destes minérios. A melhor ativação com Fe^{3+} ocorreu para a faixa de pH de 6 a 9, enquanto uma ati-

Figura 2.17 – Diagramas de concentração logarítmica: (a) para 1 × 10^{-3} mol/L de cálcio; (b) para 1 × 10^{-4} mol/L de magnésio; (c) para 1 × 10^{-4}mol/L de fluoreto e (d) diagrama de distribuição de espécie para 1 × 10^{-3} mol/L de fosfato.

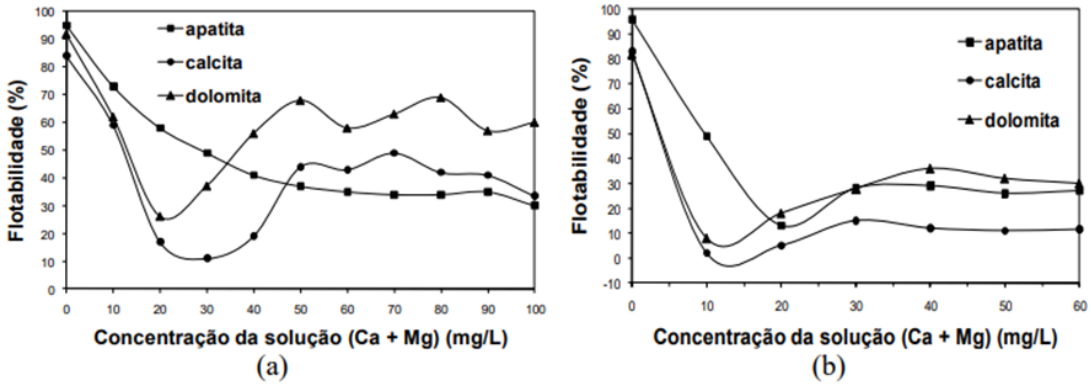


Fonte: Somasundaran *et al.* (1985).

vação eficiente com o Ca^{2+} ocorreu para um pH de 11,6. O íon Fe^{3+} mostrou ativação adequada para ambos os minerais para concentrações abaixo de 35 mg/L. Já o Ca^{2+} não conseguiu ativar adequadamente os minerais para concentrações inferiores a 140 mg/L.

Outros trabalhos também apresentam a influência de íons cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato na flotação, originados da dissociação de carbonatos presentes no minério fosfático, mostraram adsorção específica na apatita e alteração do comportamento do potencial zeta da mesma. Paiva e colaboradores (2007) estudaram o efeito nocivo dos íons cálcio e magnésio sobre a flotabilidade de minerais semi-solúveis, como a apatita, calcita e dolomita e a ação inibidora deste efeito pelo uso de reagentes derivados de alquil etoxilados. Neste estudo, a flotabilidade do minério sílico carbonatado, flogopitítico e foscorítico, foi testada em ensaios de microflotação, em pH 8, e constatou-se que ela diminuiu significativamente, a partir de 20

Figura 2.18 – 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).

mg/L desses íons em solução. Os autores mostraram que a queda significativa de flotabilidade dos carbonatos para este valor de concentração (66% para a dolomita e 68% para a calcita), em relação a apatita (37%). Porém, para valores maiores de concentração, ocorreu um aumento de flotabilidade para estes carbonatos, tornando constante a partir de 50 mg/L. O mesmo não foi verificado com a apatita onde o efeito nocivo da força iônica é mais evidente, chegando a uma redução máxima.

Já para o minério foscorítico, na concentração de 20 mg/L de solução de Ca^{2+} e Mg^{2+}, observou uma redução na flotabilidade de 83% para a apatita, 78% para a calcita e 65% para a dolomita. A redução máxima observada na flotabilidade foi de 68% para a concentração de 60 mg/L da solução Ca+Mg. A Figura 2.18 sintetiza os resultados encontrados por Paiva e colaboradores (2007).

Paiva e colaboradores (2007) afirmam ainda que a precipitação do oleato de cálcio ocorre já para pequenas concentrações de íons cálcio (8,6 mg/L).

Wang e Yu (2007) avaliaram a influência significativa de íons metálicos Ca^{2+} e Fe^{3+}, como ativadores na flotação de espodumênio (minério de lítio) e berilo (minério de berílio). A melhor ativação com Fe3+ ocorreu para a faixa de pH de 6 a 9, mostrando uma ativação adequada para os dois minerais, com concentrações abaixo de 35 mg/L. Para o íon cálcio, uma ativação eficiente ocorreu em um pH de 11,6, não conseguindo ativar adequadamente os minerais para concentrações inferiores a 140 mg/L.

Em uma situação contrária aos resultados de Wang e Yu (2007), Eliu e Zhang (2000) estudaram o efeito que os íons de cálcio e o ácido cítrico causam na separação por flotação da calcopirita (minério de cobre) da galena (minério de chumbo) usando dextrina. A calcopirita

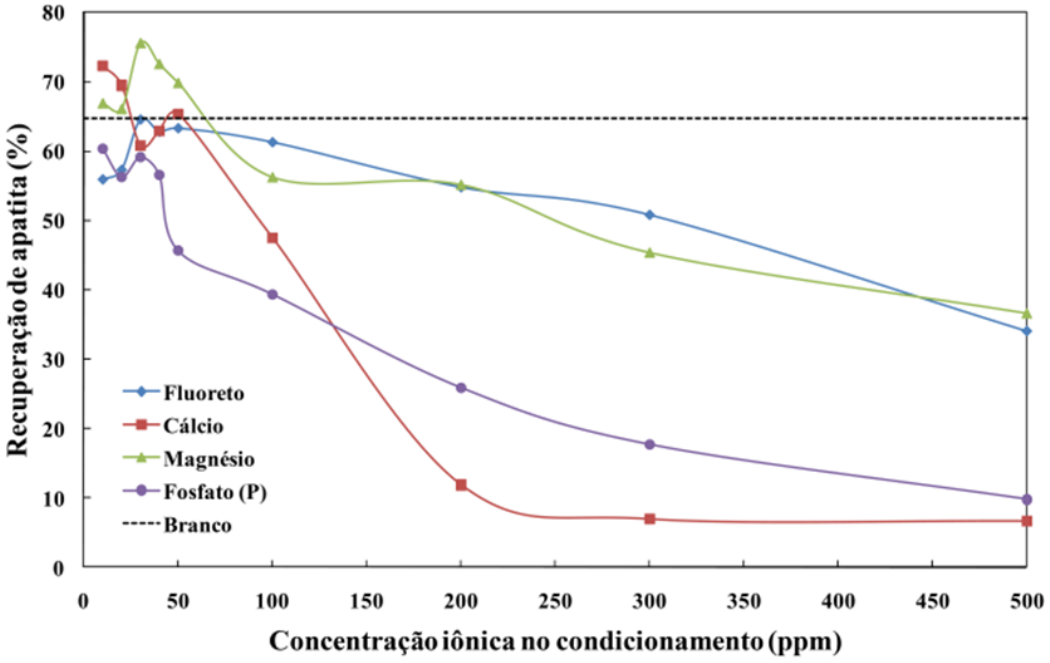
era coletada com xantato, enquanto a galena era seletivamente deprimida pela dextrina, ajustando o pH com NaOH. Entretanto, quando o pH era ajustado com cal, ou então quando íons cálcio eram adicionados à polpa, a flotação da galena era restaurada enquanto a calcopirita era deprimida em pH alcalino, prejudicando a performance da flotação. Os autores verificaram que íons cálcio eram adsorvidos preferencialmente na superfície da calcopirita, mas não na galena, aumentando assim a adsorção da dextrina na calcopirita. Sendo assim, constatou-se que a adição de ácido cítrico eliminava o efeito prejudicial do cálcio restabelecendo a seletividade da separação calcopirita-galena usando dextrina. No que diz respeito as medidas de potencial zeta nos trabalhos de Wang *et al.* 2013, não foi possível medi-los na presença de CO_2.

Com o objetivo de compreender os mecanismos de adsorção dos ácidos graxos derivados do óleo de soja sobre a superfície da apatita na presença do ácido fosfórico, ácido cítrico e dióxido de carbono Albuquerque (2010) realizou medidas de potencial zeta de uma amostra de calcita pura (99% de $CaCO_3$). Tanaka *et al.* (1988) apud Albuquerque (2010) sugere que o mecanismo gera a seletividade na separação entre apatita e dolomita, com pH ajustado com ácido fosfórico. Segundo os autores, os íons ortofosfatos adsorvem nas superfícies dos minerais, levando à formação de sítios com capacidade de desenvolver ligações de hidrogênio, hidrofilizando-as. Uma vez que esta reação ocorre em meio levemente ácido, na superfície da dolomita ocorre a formação de dióxido de carbono interferindo nas ligações de hidrogênio formadas, tornando-as fracas. Na presença de um ácido graxo ocorre a adsorção na dolomita promovendo superfícies hidrofóbicas e consequentemente sua flotação. Assim as partículas da apatita hidrofílicas são deprimidas e as partículas da dolomita hidrofobizadas são flotadas. As medidas de potencial zeta obtidas, tanto com pH ajustado com ácido fosfórico ou cítrico, foram da mesma ordem de grandeza (cerca de -15mV).

Johnston e Leja (1978, apud Elgilani e Abouzeid, 1993) estudaram o comportamento na flotação de uma amostra de apatita e uma de dolomita na presença de ácido oleico e soluções de fosfato. Os autores concluíram que a flotação de apatita é dificultada pela presença de íons de fosfato solúvel em soluções ácidas, enquanto que a dolomita é facilmente flotada na presença desses íons.

Em um estudo mais robusto, Santos (2010) observou o comportamento dos íons cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato na flotação de apatita em coluna. Os resultados mais expressivos de queda na recuperação são referentes aos contaminantes cálcio e fosfato, onde o primeiro teve uma redução máxima na recuperação de 58 e 51% para o material grosso e fino, respectivamente, em virtude do cálcio consumir o coletor, reduzindo a quantidade disponível para a

Figura 2.19 – Recuperação de apatita para os diferentes íons.



Fonte: Santos (2010).

coleta de apatita. O fosfato teve um forte efeito depressor sobre as partículas de apatita, visto que, para os grossos, houve uma redução máxima na recuperação de 55% e de 59% para os finos. Para o contaminante magnésio, ficou claro o efeito crítico na seletividade do processo, em relação aos minerais de ganga Fe_2O_3 e SiO_2, uma vez que o teor de P_2O_5, quando em presença deste íon, sofreu uma considerável queda (8%), independentemente do tamanho de partícula. O magnésio, além de reagir também com o coletor, foi responsável pelo aumento acentuado no consumo de NaOH, utilizado para regular o pH da polpa, chegando a ser 4 vezes maior, comparado ao teste branco. A influência do íon fluoreto representou um aumento na razão de seletividade P_2O_5/SiO_2, principalmente para o material fino, indicando possível efeito depressor sobre a ganga silicatada.

A Figura 2.19 mostra que a recuperação de apatita diminui com o aumento dos íons fosfato, cálcio, e fluoreto, pois são íons determinantes de potencial da fluorapatita.

Como uma avaliação positiva, em relação aos efeitos dos íons contaminantes na flotação de apatita, os íons fosfatos são muito empregados na flotação reversa da apatita, pois deprimem este mineral (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 e Chander, 2003).

2.6 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

A flotação a ar dissolvido é um processo consagrado em nível mundial para o tratamento de água e de efluentes industriais. Nas últimas décadas, inúmeros pesquisadores realizaram estudos e pesquisas para a utilização da flotação nos mais diversos campos de aplicação, conferindo a esse processo um alto grau de confiabilidade e competitividade com outras alternativas de separação de sólidos e líquidos e de remoção específica de determinados tipos de poluentes (Rubio; Souza; Smith, 2002).

A flotação tem como objetivo básico a remoção de agregados/partículas através da adesão em uma bolha de ar, cuja massa específica é inferior à da fase liquida, e por isso, tendem a flutuar (flotar) até a superfície, onde são removidos. Na flotação por ar dissolvido (FAD) não é diferente, as partículas sólidas e íons, são removidos com o auxílio de uma microbolha de ar introduzida no sistema.

Amplamente empregada na indústria de processamento de alimentos, petroquímica, sistemas de tratamento de água potável, sistemas de espessamento de lodos industriais, a FAD surgiu na década de 20 para recuperação de fibras na indústria do papel (Etchepare, Oliveira, Rubio e Silva; 2018). Após a segunda guerra mundial, com o desenvolvimento industrial, a aplicação da flotação foi ampliada para a recuperação de óleos e gorduras na indústria petroquímica e de óleos vegetais. Nas últimas décadas, a FAD tem sido aplicada com sucesso na área industrial (refinarias, curtumes, mecânicas, papel e celulose, etc.), no tratamento de água para abastecimento e no tratamento do lodo, e como tem sido demonstrado em vários casos, é o mais econômico meio de separação sólido-líquido para uma larga faixa de aplicações (Bratby, 1983).

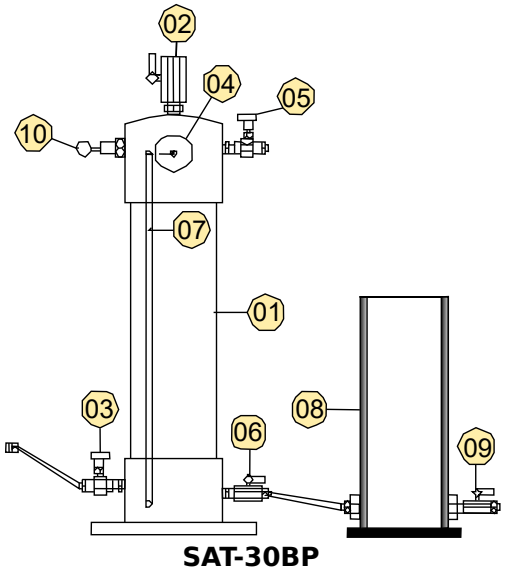
2.6.1 Mecanismos e Funcionamentos da FAD

A formação de bolhas na FAD, é resultado da cavitação do líquido induzida pela redução de pressão. Utiliza-se uma solução aquosa saturada com ar sob pressão (3 a 6 atm), sendo liberada por constrições que podem ser placas de orifício perfuradas, misturadores estáticos ou válvulas tipo Venturi (tubo que apresenta áreas de secção transversal diferentes, onde a região central possui área menor, ocorrendo a variação da pressão) ou agulha. Sob essas restrições de fluxo, a solução se sobressatura, se despressuriza e o ar rompe a estrutura do fluído pela nucleação/cavitação para formar microbolhas de aproximadamente 30 a 70 µm de diâmetro

(Bratby e Marais, 1977; Lazaridis *et al.*, 1992; Rodrigues e Rubio, 2003). Diante disso, o uso de microbolhas pôde ser considerado uma boa alternativa para a flotação de partículas finas e micropartículas.

Seu sistema é composto por bomba de pressurização, sistema de injeção de ar, vaso saturador, válvula despressurizadora, sistema de adição de reagentes e tanque de flotação. A Figura 2.20 ilustra um esquema de unidade de flotação por ar dissolvido. Os principais componentes de um processo do tipo FAD.

Figura 2.20 – Representação esquemática do equipamento de flotação por ar dissolvido.



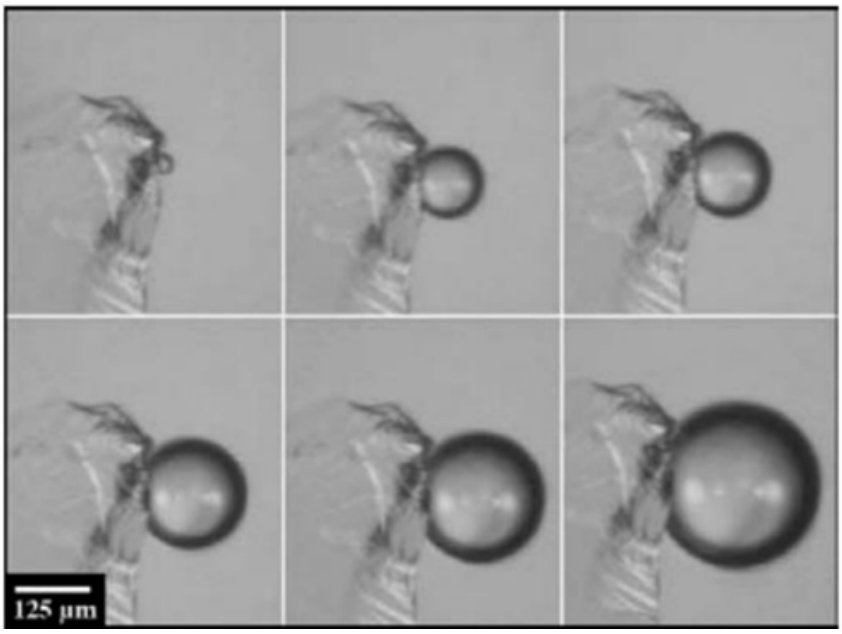
Legenda	
01	Vaso Saturador (3,5 L)
02	Entrada de Água
03	Entrada de Ar
04	Manômetro
05	Saída de Ar
06	Saída de Água Saturada
07	Visualizador de Nível
08	Célula de Flotação
09	Saída de Efluente Tratado
10	Válvula de Segurança

Fonte: Phi Tecnologia Ambiental (2019).

A FAD possui três etapas importantes para a eficiência da flotação: a dissolução do ar na água, a redução de pressão com formação das microbolhas e a adesão bolha-partícula (Rodrigues, 2004). Quando o ar não é convertido em bolha durante a despressurização nas constrições e, dessa forma, permanece na solução até entrar em contato com a superfície sólida das partículas, ocorre a nucleação, essa solução precipita nas partículas formando microbolhas que nucleiam e crescem na interface sólido/líquido (Solari e Gochin, 1992). Rodrigues e Rubio (2007) ilustraram este mecanismo utilizando uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo hidrofobizada com o coletor dodecilamina, mostrado na Figura 2.21.

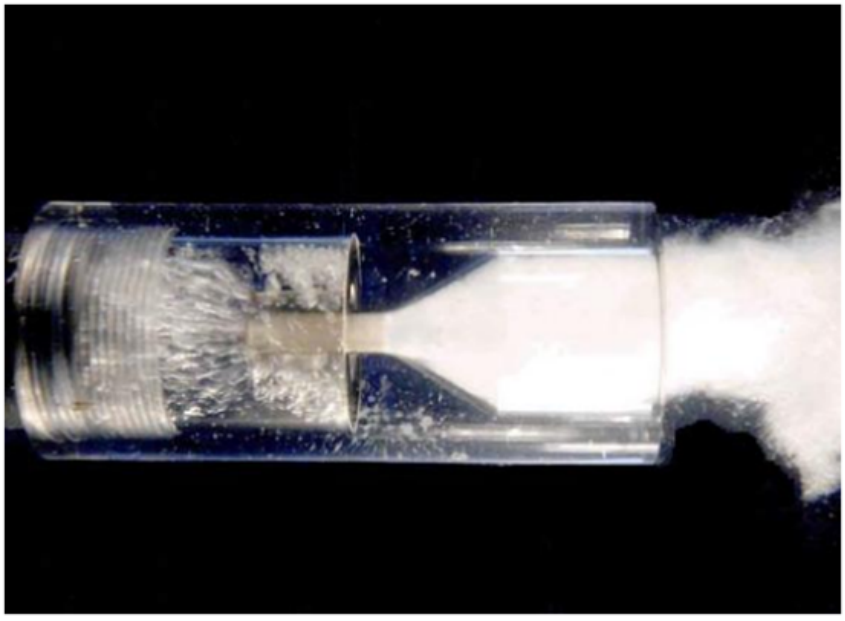
A cavitação só ocorre, após a água saturada com o ar a pressões elevadas, sofrer uma redução de pressão devido ao constritor de fluxo (tubo de Venturi, representado pela Figura 2.22), pelo princípio de Bernoulli. Após a formação da bolha pela nucleação, ocorre seu crescimento devido ao processo de coalescência (Edzwald, 2010). Válvulas do tipo agulha e placas, também

Figura 2.21 – Nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo hidrofobizada.



Fonte: RODRIGUES e RUBIO, 2007.

Figura 2.22 – Representação esquemática do processo de cavitação.

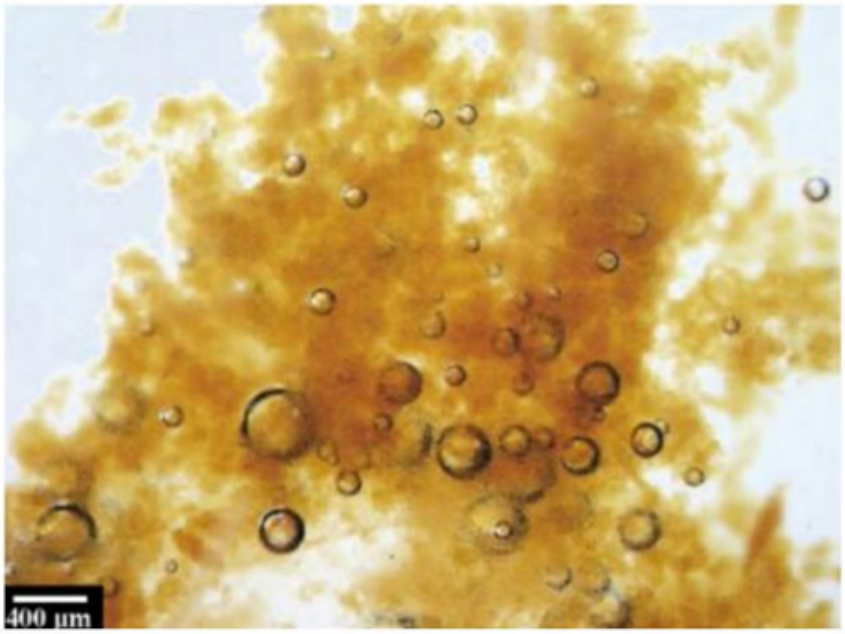


Fonte: ERIEZ, 2024.

auxiliam a formação das microbolhas.

Outro fenômeno que acontece na formação de bolhas durante a FAD é o processo chamado de *entrapment*. Neste processo, a oclusão da olhas corre dentro do floco, diminuindo a densidade do agregado bolha-partícula, favorecendo sua flotação. Tanto a nucleação, quanto a oclusão de bolhas são independentes da hidrofobicidade da superfície e, por isso, permitem

Figura 2.23 – Bolhas aprisionadas dentro de um floco de hidróxido de ferro.



Fonte: RODRIGUES e RUBIO, 2007.

a flotação de partículas hidrofílicas, porém, são dependentes da concentração de ar dissolvido na solução saturada, da eficiência da geração de microbolhas, do tempo de residência e da concentração de partículas (Rodrigues e Rubio, 2007). A Figura 2.23 mostra as bolhas aprisionadas dentro de um floco resultado do processo de *entrapment*.

Edzwald (2010) afirma que para que ocorra uma nucleação homogênea, o diâmetro crítico da bolha (d_{CB}) pode ser descrito pela Equação 2.2.

$$d_{CB} = \frac{4\sigma}{\Delta P} \tag{2.2}$$

Onde σ é a tensão superficial da água e ΔP é a queda de pressão devido ao dispositivo redutor de pressão. A Equação 2.2, mostra que o tamanho do núcleo crítico é inferior a 1 µm para diferença de pressão de 400-600 kPa, um valor encontrado nas aplicações de FAD. Pela equação, também é possível perceber a diminuição da tensão superficial da água quando ocorre o aumento do tamanho da bolha, visto que são inversamente proporcionais, sendo interessante o uso de surfactantes no sistema, para se obter microbolhas eficientes mesmo em situações de baixa pressão.

Dentre esses parâmetros citados para a formação das bolhas, a FAD pode sofrer alterações significativas relacionadas ao tempo de detenção no tanque de flotação, a taxa de recirculação do líquido pressurizado com ar, a pressão na câmara de saturação e, consequentemente,

a quantidade de ar fornecida em relação à massa de sólidos em suspensão no líquido. Por ser uma etapa posterior à coagulação e floculação, os parâmetros destas fases também devem ser controlados, como por exemplo o pH, dosagens dos reagentes, gradientes de velocidades e tempo de detenção (Coutinho, 2007).

Quanto à operação de um sistema FAD, esta pode ser realizada de três formas (Dezotti, 2008; Rodrigues, 2004). A escolha irá depender da necessidade de uma etapa de agregação, do volume tratado e das características da FAD.

- Pressurização total do efluente: usado quando as partículas a serem removidas requerem um grande número de bolhas de ar. Requer menores pressões de saturação já que a probabilidade de adesão bolha-partícula é favorecida;

- Pressurização parcial do efluente: apenas parte do líquido afluente é pressurizada. Normalmente empregado quando as partículas são sujeitas ao efeito da bomba, logo o custo com o bombeamento é reduzido. Este processo também é indicado quando a concentração de partículas suspensas é baixa. Logo, uma menor quantidade de bolhas é requerida;

- Pressurização com reciclo do efluente: é empregado quando a coagulação e/ou a floculação são necessárias e as partículas floculadas são mecanicamente frágeis. Neste caso, uma parte do despejo já tratado é pressurizado e recirculado para a câmara de flotação.

Considerada como um processo físico-químico simples, a FAD pode ser eficiente e promissora. Além disso, apresenta vantagens sobre a sedimentação como: melhor remoção de partículas leves, baixo custo inicial de investimento em instalação e equipamentos, maior concentração de sólidos no produto separado, alta eficiência na remoção de sólidos, menor área requerida para instalação, menor sensibilidade às variações do efluente e menores concentrações de coagulante e floculante utilizados. Já as desvantagens, podem-se destacar a manutenção mais rigorosa e de maior custo além de um maior custo operacional devido à aplicação de altas pressões no processo (Dezotti, 2008).

2.6.2 Trabalhos Publicados Sobre a FAD

Com o avanço das pesquisas, os parâmetros para o uso do processo de flotação a ar dissolvido vêm sendo consolidados, tornando esse processo ambientalmente confiável e técnico-economicamente viável, se comparado com outras alternativas de separação de sólidos e líqui-

dos, e largamente empregado em vários campos do tratamento de águas e de efluentes em todo o mundo.

Diversos são os trabalhos e pesquisas que comprovam a eficácia da técnica da FAD sendo empregada em várias estações de tratamento de água e efluentes. Uma vez que esta técnica é muito eficaz na recuperação de partículas com tamanhos inferiores a 13 micrômetros, microrganismos, óleos e graxas presentes no meio (Rodrigues e Rubio, 2007).

Alves (2022) visou obter uma água de melhor qualidade através de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido (FAD), de forma a possibilitar o seu reuso na flotação de apatita. Foram utilizadas amostras de água de reuso (barragem de rejeitos), água nova e amostras de minério de uma empresa de fertilizantes localizada no Alto Paranaíba. Através de um planejamento fatorial, avaliou o tratamento da água de reuso utilizando os reagentes Magnafloc e Alginato de sódio. Com isso, foi obtido uma água tratada de melhor qualidade podendo ela vir a ser utilizada na flotação de apatita. 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 demostrou 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.

Nunes (2009) avaliou o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) no tratamento de um efluente de rocha fosfática, visando o reuso de água de processo e também à recuperação de partículas finas. O autor utilizou a técnica de planejamento experimental para avaliar a importância e influência de variáveis inerentes ao processo de FAD como concentração de aditivos (coagulante e floculante) no pré-tratamento, pH do efluente e razão de reciclo. As melhores faixas operacionais encontradas foram: pH de 5,0-6,5, concentrações de coagulante e floculante entre 300-500 mg/L e 10-20 mg/L, respectivamente, razão de reciclo de 30%, e floculante adicionado previamente no tanque de saturação do ar, obtendo-se eficiências de remoção acima de 90%.

Magalhães (2014) avaliou o potencial de um floculante alternativo natural à base de Moringa Oleífera na redução do teor de óleos e graxas (TOG) da água produzida na indústria do petróleo através do método de floculação/FAD. Avaliou-se a eficiência do floculante natural, comparando-a com a de dois floculantes comerciais normalmente utilizados pela indústria do petróleo. Os floculantes comerciais A e B apresentaram comportamentos similares, com eficiência global média de 90% na remoção do óleo, sendo a análise econômica o fator decisivo para a escolha de utilização desses floculantes no processo. O floculante alternativo natural, à base de Moringa Oleífera, apresentou menor eficiência de separação que àquelas dos comer-

ciais (em média 70%), mas, por outro lado, gera menores impactos ambientais e um menor custo.

Coutinho (2007) avaliou o desempenho da Estação de Tratamento dos Córregos Ressaca e Sarandi Afluentes à Represa da Pampulha (MG). Onde a estação analisada possui uma capacidade de 750 L/s e utiliza o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) para o tratamento direto e em fluxo de cursos d'água poluídos. Essa estação trata as águas dos córregos Ressaca e Sarandi, que drenam uma área urbana de 61,5 km^2 e recebem, além da poluição de fontes difusas, efluentes domésticos e industriais e resíduos sólidos, apresentando uma elevada concentração de matéria orgânica. Os resultados indicaram que a estação obteve eficiências médias de remoção satisfatórias para turbidez (72%), sólidos em suspensão (70%), sólidos sedimentáveis (68%), DBO (71%), DQO (65%), fósforo solúvel (70%), fósforo total (74%) e alumínio (39%). Através destes resultados, conclui-se que a FAD, aplicada diretamente no curso d'água, apresenta-se como uma alternativa concreta, sob os aspectos técnico e ambiental, para o tratamento de córregos, visando a proteção de mananciais, principalmente de represas e lagoas, ambientes esses frequentemente afetados pelas fontes de poluição pontual e difusa.

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

- Remoção total de fluoreto, concentração residual de 1,5 mg/L de magnésio, 15,0 mg/L de cálcio e nenhuma remoção de fosfato para um pH 6,0 e uma dosagem de 500,0 mg/L de coagulante;

- Concentração residual de 2,5 mg/L de fosfato para um pH 11,0, remoção parcial de cálcio somente para pH 6,0, remoção parcial de magnésio para pH entre 4,0 a 10,0 e remoção de fluoreto independe do pH;

- Aumento da remoção da turbidez com o aumento de pH, chegando a valores que variam de 70,9 a 99,3%;

- O uso do FAD em duas etapas, sendo a primeira com 300 mg/L de coagulante e pH 6,0 e a segunda com 300 mg/L e pH 11,0, resultando em boas remoções dos íons mais críticos (cálcio e fosfato);

- Testes realizados com efluente da barragem resultaram em uma queda de 38% de recuperação e 7% no teor de P_2O_5. Esta queda é resultado do consumo de coletor pelos íons cálcio e magnésio. Já os íons fluoreto e fosfato atuam como depressor da fluorapatita o que também prejudica o processo de flotação. Por outro lado, testes realizados com água tratada por FAD forneceram valores de recuperação estatisticamente iguais aos valores de recuperação para ensaios com água nova. Para os teores de P_2O_5 os resultados foram menos eficazes, resultando em valores inferiores aos obtidos com água nova.

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

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

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

Amaral (2011) avaliou a eficiência de remoção de cianobactérias em águas destinadas ao abastecimento público, utilizando a flotação por ar dissolvido como processo de tratamento

seguido da microfiltração. Nos ensaios de FAD associada à microfiltração foram obtidas remoções médias de 71% para absorbância UV 254nm, 99% para cor, 57% para carbono orgânico, 93% para turbidez e 100% para cianobactérias. Foram obtidas remoções superiores, para todos os parâmetros avaliados, no ensaio de FAD associado a microfiltração quando comparados a utilização da microfiltração como único tratamento empregado. Os resultados obtidos demonstram que a flotação por ar dissolvido associada a microfiltração deve ser considerada uma opção viável quando utilizada para tratamento de águas de mananciais com presença de cianobactérias.

3

METODOLOGIA

Este capítulo detalha os procedimentos realizados para o tratamento da água proveniente do *overflow* do espessador de uma usina de beneficiamento de minério fosfático. A água foi tratada através de floculação, coagulação, clarificação e FAD. Além disso, a flotação de apatita for avaliada usando a água do *overflow*, água nova e a água tratada. A Figura 3.1 representa a sequência dos testes e procedimentos realizados neste trabalho. Todos os procedimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Tratamento de Minérios do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), e estão descritos neste tópico. A caracterização da amostra foi realizada em laboratório externo.

3.1 AMOSTRA DE MINÉRIO FOSFÁTICO

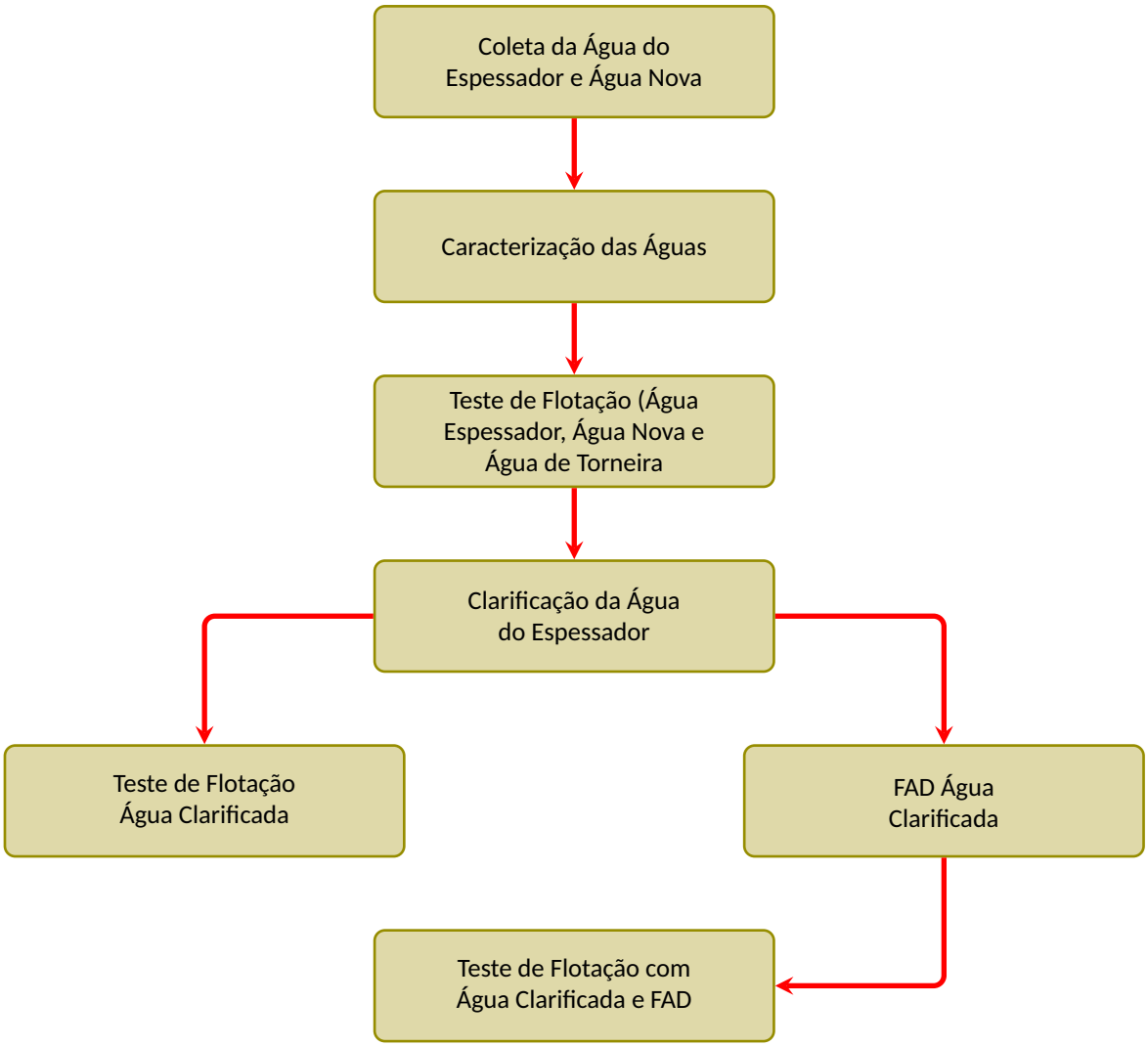
Para este trabalho, foi utilizada uma amostra de minério fosfático, doada por uma mineradora do Alto Paranaíba, oriunda da alimentação da etapa de condicionamento da flotação industrial. Essa amostra passou por diferentes etapas de caracterização.

3.1.1 Caracterização da amostra

A amostra foi caracterizada através da densidade, por meio da picnometria a gás, muito utilizada para a determinação da densidade de amostras de sólidos. O analisador de densidade real utilizado, da marca ACP modelo AD 200, usa o gás nitrogênio para fazer as medições. A caracterização química da amostra foi realizada via Fluorescência de Raio-X e as análises foram feitas na mesma empresa que forneceu a amostras de minério e água.

A análise granulométrica foi feita através do peneiramento à úmido. As frações analisadas foram divididas em acima de +0,210 mm (65#), -0,210 mm +0,154 mm (100#) e -0,154 mm +0,105 mm (150#).

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: Próprio autor.

3.2 ORIGEM E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA

No intuito de comparar os resultados dos teores de P_2O_5, as recuperações mássica e metalúrgica dos concentrados das amostras flotadas e a qualidade dos diferentes tipos de água, foram coletadas amostras da água do *overflow* do espessador e da água nova, que alimenta uma usina de beneficiamento de minério fosfático. A usina de beneficiamento localiza-se na região do Alto Paranaíba, e as coletas foram feitas no mês de maio de 2024, em um período não chuvoso.

Os parâmetros obtidos na análise dos dois tipos de água foram o pH, a turbidez, dureza, fósforo solúvel, íon fluoreto, condutividade e dureza.

3.3 PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

Neste tópico estão apresentados, a preparação dos reagentes utilizados nos testes de flotação do minério fosfático e nos testes de clarificação da água do espessador.

3.3.1 Preparação do Coagulante e Floculantes

Os três reagentes utilizados nos testes de clarificação foram: coagulante Nalkat 7607/Nalco (Cloreto de amina poliquaternária), e os floculantes Flonex 953 (poliacrilamida – aniônico) e o Magnafloc 351 (poliacrilamida-não-iônico). Todos os reagentes foram fornecidos pela empresa parceira.

As soluções de reagentes foram preparadas na concentração de 500 mg/L. Para isso, foram pesados 0,25g de cada reagente e dissolvidos em 500g de água destilada. Tanto o Fluonex quanto o Magnafloc (Floculantes) necessitavam de 1 hora de agitação em um agitador mecânico com rotação baixa, devido a sua dificuldade de dissolução e por terem uma alta viscosidade. Já para o Nalkat (coagulante) a dissolução era praticamente instantânea, necessitando apenas de uma agitação simples.

3.3.2 Preparação dos Reagentes de Flotação

Os reagentes utilizados nos testes de flotação aniônica direta do minério fosfático, foram:

- Depressor: amido de mandioca gelatinizado. A solução com o amido gelatinizado foi diluída para a concentração de 3% (m/m);
- Coletor: ácido graxo a base de óleo de soja saponificado. A solução com o óleo saponificado foi diluída para a concentração de 1% (m/m);
- Regulador de pH: solução de NaOH a 10% (m/v).

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

- O óleo (ácido graxo) foi aquecido em banho-maria utilizando chapa de aquecimento;
- Em quatro béqueres pesou: 14,15 g de água, 7,5 g de ácido graxo, 8,5 g de hidróxido de sódio e 720 g de água;

- Colocou o béquer com 7,5 g de ácido graxo no agitador na rotação mínima;
- Em seguida foram adicionadas14,15 g de água e 8,5 g de hidróxido de sódio e deixou agitar por 15 min;
- Terminada a saponificação, adicionou 720 g de água e deixou agitar até completa homogeneização.

Para a gelatinização do depressor, realizou-se o seguinte procedimento:

- Em quatro béqueres foram pesados: 58,5 g de água, 9 g de amido, 22,5 g de hidróxido de sódio e 210 g de água;
- Colocou o béquer com 58,5 g de água no agitador a 400 rpm e em seguida inseriu-se o amido de pouco a pouco;
- Terminada a diluição do amido, elevou-se a agitação para 600 rpm e em seguida adicionou-se o hidróxido de sódio;
- Realizou-se a agitação durante 15 min;
- Posteriormente, adicionaram-se 210 g de água e agitou-se a 400 rpm por 20 min.

3.4 ENSAIOS DE CLARIFICAÇÃO

Para a realização dos ensaios de clarificação, testes de jarros foram realizados para determinar as melhores dosagens de coagulante, floculantes, pH e o menor tempo de clarificação da água, obtendo-se assim, os dados para a otimização dos parâmetros de tratabilidade para a água em estudo.

O equipamento *Jar Test* onde foram realizados os testes, possui 6 frascos (plásticos transparentes), onde as amostras de água foram colocadas, agitadores mecânicos e saídas para a coleta das amostras/clarificados.

Os testes foram feitos de forma individual seguindo os passos seguintes:

- Adicionou-se a amostra de água (água do espessador) no frasco;
- Agitou-se a amostra por 1 minuto para homogeneização e mistura das partículas (frequência maior que 150rpm);

- Adicionou-se os reagentes (floculante e coagulante) de forma conjunta, e em seguida, agitou-se por 1 minuto, sob uma frequência de 105 rpm;
- Após o tempo, a agitação foi encerrada, e passou-se para a coleta do clarificado nos tempos de 1 minuto, 5 minutos e 30 minutos para se obter o valor da turbidez.

Os efeitos e as interações das variáveis no tratamento do efluente foram estudadas utilizando o planejamento fatorial completo com análise de mistura de três reagentes e os resultados foram analisados com o auxílio do Software Minitab 22® . 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, sobre as quais seriam as melhores condições para atingir o objetivo de mínima turbidez.

Os ensaios de tratamento do efluente foram realizados explorando as variáveis: dosagem de coagulante (condicionado por 1 min, 105 rpm), dosagem dos floculantes (condicionado por 1 min, 105 rpm) e pH. Com isso, a obtenção das condições ótimas, tendo em vista as variáveis envolvidas, pode demandar um número muito grande de experimentos. Em função disso, justificou-se a utilização do planejamento fatorial, visando alcançar o resultado esperado realizando um esforço experimental compatível com o tempo de duração do projeto.

3.4.1 Planejamento Fatorial

Os efeitos e as interações das variáveis no tratamento do efluente foram estudadas utilizando desenho experimental fatorial completo, com foco em otimização de mistura ou interações entre fatores. Os experimentos fatoriais, refletem os fatores que realmente influenciam os sistemas em estudo, afim de se obter um resultado ótimo para o experimento. Para os ensaios de clarificação no *Jar Test*, foram avaliadas uma mistura ternária explorando três tipos de reagentes, variando em dois níveis as dosagens e o pH.

Diante do mencionado acima, os ensaios foram realizados para cada mistura, de acordo com a Tabela 3.1. Neste trabalho foram exploradas as seguintes variáveis: concentração do coagulante Nalkat 7607, do floculante Fluonex 953 e do floculante Magnafloc 351, de 10 mg/L e 50 mg/L, para cada reagente; e por fim, pH nos níveis 6 e 8. Foi aferido a turbidez em três momentos, nos tempos de 1 minuto, 5 minutos e após 30 minutos.

Tabela 3.1 – Planejamento de mistura com fatorial para os testes de *Jar Test*.

TESTES	% A Nalkat (7607)	% B Fluonex (953)	% C Magnafloc (351)	Concentração (mg/L)	pH
1	0,50	0,50	0,00	50	6
2	0,00	0,50	0,50	50	6
3	0,50	0,00	0,50	50	8
4	0,00	1,00	0,00	50	8
5	0,33	0,33	0,33	10	6
6	0,33	0,33	0,33	50	6
7	0,33	0,33	0,33	50	8
8	1,00	0,00	0,00	10	6
9	0,50	0,50	0,00	10	8
10	0,50	0,50	0,00	10	6
11	1,00	0,00	0,00	50	8
12	0,00	0,00	1,00	10	8
13	0,00	1,00	0,00	50	6
14	0,00	0,50	0,50	50	8
15	0,50	0,00	0,50	10	6
16	0,00	0,00	1,00	10	6
17	0,00	1,00	0,00	10	8
18	0,50	0,00	0,50	50	6
19	0,50	0,00	0,50	10	8
20	0,33	0,33	0,33	10	8
21	0,00	0,00	1,00	50	6
22	0,00	0,00	1,00	50	8
23	0,00	0,50	0,50	10	8
24	0,00	0,50	0,50	10	6
25	0,50	0,50	0,00	50	8
26	1,00	0,00	0,00	10	8
27	1,00	0,00	0,00	50	6
28	0,00	1,00	0,00	10	6

Fonte: Próprio autor.

3.5 PROCEDIMENTO DE 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 2.6.1. Com isso, o procedimento adotado para o tratamento do efluente foi:

- Adicionou-se 1 L de efluente na cuba, mantendo-se uma agitação por 1 minuto a 1000 rpm, com o auxílio de um agitador mecânico;
- Adicionou-se o(s) reagente(s) e condicionou-se por 1 minuto, sob pH natural da amostra (pH 8);
- Após o condicionamento, interrompeu-se a agitação e liberou a água saturada com ar na cuba, com vazão de reciclo de 20
- Após 4 min, abriu-se a torneira da cuba para coletar o líquido tratado.

3.5.1 Ensaio de FAD

Os testes de FAD foram feitos somente após os resultados obtidos nos testes de clarificação, descritos na Seção 3.4, e não foram adicionados reagentes nesse processo.

Foram realizados apenas nas amostras de água que apresentaram os maiores percentuais de redução de turbidez, conforme indicado pela análise do planejamento de mistura com fatorial dos testes de clarificação, a fim de analisar a remoção da turbidez nessas condições.

3.6 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO DE APATITA EM BANCADA

O preparo de reagentes e os testes de flotação foram realizados de acordo com a metodologia e os procedimentos adaptados daqueles utilizados por Cunha (2022). Nesta etapa do trabalho, foram realizados ensaios de flotação de apatita com a água do espessador, a água nova (captada do rio que abastece a usina), a água tradada somente pela clarificação e a água tratada pela clarificação seguida de FAD, conforme a Tabela 3.2.

Inicialmente depositou-se a amostra de minério e água em uma cuba de 1250 mL de volume útil, de modo a formar uma polpa com 50% de sólidos. A determinação da porcentagem de sólidos utilizada no condicionamento e flotação baseou-se nos valores da flotação industrial

Tabela 3.2 – Tipos de amostras de água.

TIPO DE ÁGUA	DESCRIÇÃO
Água do Espessador	Água proveniente do espessador.
Água Nova da Usina	Água que circula durante o processo de flotação.
Água da Torneira	Água potável utilizada para comparações de qualidade.
Água do Espessador após Clarificação	Água do espessador após o processo de clarificação para remoção de sólidos.
Água do Espessador após Clarificação e FAD	Água do espessador após clarificação seguida da FAD.

Fonte: Próprio autor.

Figura 3.2 – Célula mecânica CDC.

Fonte: site CDC.

da empresa que forneceu a amostra. A célula mecânica Denver utilizada, modelo apresentado na Figura 3.2, é da marca CDC.

Após o encaixe da cuba na célula, ligou-se o rotor sob uma agitação de 1200 rotações por minuto (rpm), velocidade comum para flotação de minério fosfático em bancada, por isso, foi adotada para os ensaios. A flotação de fosfato ocorreu com o pH próximo a 8,5 na realização de todos os testes. O pH da polpa foi monitorado e ajustado durante todo procedimento, e para isso utilizou-se o pHmetro Edge digital Hanna. Aferido pH, realizou-se o condicionamento do depressor, com tempo de 5 minutos. Ao fim do período determinado, realizou-se

Tabela 3.3 – Variáveis de flotação.

Variável	Valor
Frequência do impelidor	1200 rpm
% sólidos no condicionamento	50%
% sólidos na flotação	25%
pH inicial	8
Dosagem de coletor	200 g/t
Tempo de condicionamento do coletor	5 min
Dosagem de depressor	450 g/t
Tempo de condicionamento do depressor	5 min

o condicionamento do coletor, também com o tempo de 5 minutos, totalizando 10 minutos de condicionamento para cada amostra. Posteriormente a polpa foi diluída até atingir 25% de sólidos. O sistema de aeração forçada da célula foi acionado, começando a formar a espuma. A Tabela 3.3, mostra os valores fixados das variáveis dos testes.

Os produtos flotados, foram dispostos em bandejas e levados para secar na estufa a 100 °C por, aproximadamente, 24 horas. Posteriormente, com o material já seco, aferiu-se as massas de concentrado e assim, calculou a recuperação mássica de cada teste, por meio da Equação 3.1. As massas de rejeito foram descartadas.

$$R_{\text{mássica}} = \left(\frac{C}{A}\right) \times 100 \tag{3.1}$$

Sendo:

$R_{\text{mássica}}$: Recuperação mássica (%);

C: massa do concentrado (g);

A: massa de alimentação recalculada (g).

As amostras de concentrado e alimentação foram enviadas para análise química. Diante disso, com o resultado encontrado, foi possível realizar o cálculo de recuperação metalúrgica, conforme Equação 3.2, e razão de enriquecimento, pela Equação 3.3.

$$R_{\text{metalúrgica}} = \left(\frac{C \times c}{A \times a}\right) \times 100 \tag{3.2}$$

Em que:

$R_{metalúrgica}$: Recuperação metalúrgica (%);

c: teor de P_2O_5 no concentrado (%);

a: teor de P_2O_5 na alimentação (%);

A: massa de alimentação recalculada (g).

$$R_e = \left(\frac{c}{a}\right) \tag{3.3}$$

Onde tem-se que:

R_e: Relação de enriquecimento;

c: teor de P_2O_5 no concentrado (%);

a: teor de P_2O_5 na alimentação (%).

4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização da amostra, do planejamento de mistura com fatorial, os testes de flotação por ar disperso e por ar dissolvido, e os testes de clarificação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE DO MINÉRIO

A picnometria a gás tem sido uma técnica largamente utilizada no campo da mineração, pois com ela pode se determinar a densidade real da amostra mineral. A Tabela 4.1 apresenta o resultado de densidade, em g/cm^3. Foi realizado o cálculo da média das densidades e o desvio padrão.

Tabela 4.1 – Densidade do minério.

Densidade (g/cm^3)	Desvio padrão (%)
3,187	0,001

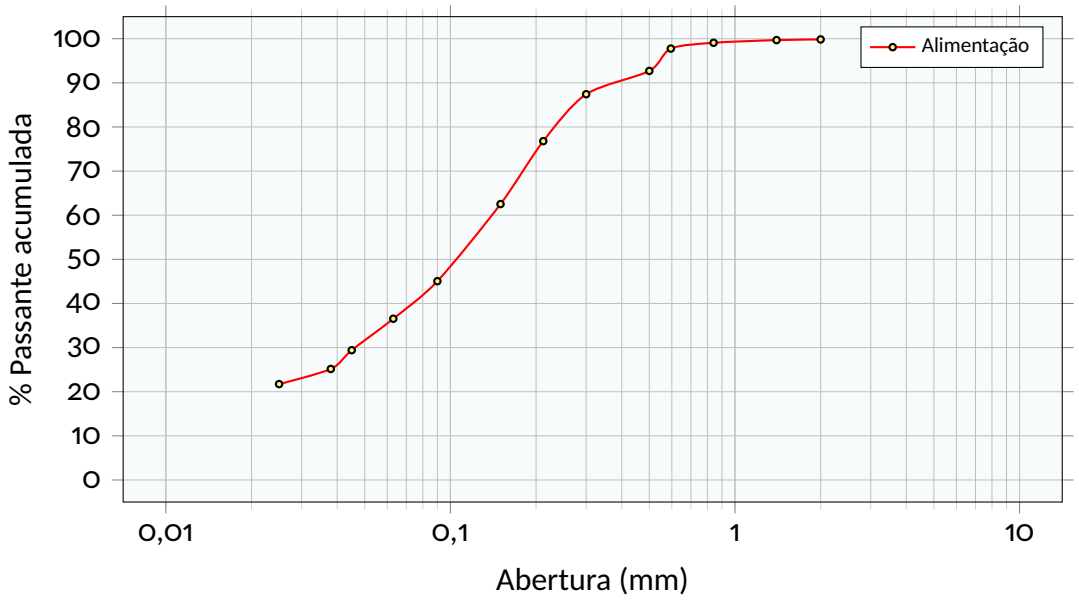
Fonte: Próprio autor.

Os testes de picnometria a gás apresentaram baixo desvio padrão e os valores médios de densidade encontrados são condizentes aos conhecidos industrialmente para esses materiais, como complexos de mineração de Tapira (3,2 g/cm^3) e de Araxá (3,14 g/cm^3) conforme relatado por Klein e Dutrow (2012).

A Figura 4.1 apresenta a distribuição granulométrica do minério fosfático. Os resultados de granulometria, indicam que a amostra possui 80% passante em 238 micrômetros e aproximadamente 25% está abaixo de 400# (0,038 mm). O resultado da análise ficou semelhante ao minério utilizado por Cunha (2022), que possui origem similar.

A Tabela 4.2 apresenta a composição química da rocha total presentes na amostra de alimentação. Esses percentuais foram encontrados através da análise química por fluorescência de Raios X. Como pode ser observado na Tabela 4.2, tem-se que a amostra possui um teor

Figura 4.1 – Distribuição Granulométrica.



Fonte: Próprio autor.

de 5,72% de P_2O_5, sendo um dos fatores fundamentais para a análise dos resultados. Oliveira (2004) estudou uma amostra com teor de 9,52% de P_2O_5, que já foi considerado pela autora como um teor muito baixo. Percebe-se que a amostra em estudo nesse trabalho, apresentou teor ainda menor o que significa ser um minério complexo, de baixo teor; essa diferença também é justificada por serem amostras de regiões diferentes.

Tabela 4.2 – Teores do minério na alimentação.

P_2O_5	CaO	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O	MnO
5,72	14,96	35,12	7,07	14,16	5,03	6,6	2,43	0,21

Fonte: Próprio autor.

Através desta análise, também foi possível calcular a relação CaO/P_2O_5 (RCP). Com uma relação RCP de 2,61, o resultado mostra um valor consideravelmente maior que os valores aceitáveis (menores que 1,60) para minérios fosfáticos. O minério encontrado no depósito que alimenta a planta de beneficiamento não possui a presença de carbonatos, resultando em um minério fosfático mais limpo e livre de contaminantes, quando comparado aos depósitos adjacentes, segundo informações da empresa. Porém, há outros minerais portadores de cálcio como o diopsídio ($CaMg(Si_2O_6)$), titanita ($CaTiSiO_5$) e feldspato ($CaAl_2Si_2O_8$). Sendo assim, a empresa não faz o controle desta relação e valores consideravelmente altos de RCP são frequentes.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA

A Tabela 4.3 apresenta a caracterização da água do espessador, da água nova da usina e da água de torneira do Laboratório de Tratamento de Minérios do CEFET/MG.

Tabela 4.3 – Caracterização da água proveniente do espessador, água nova e água da torneira.

Água	Condutividade (µS/cm)	Dureza (mg/L)	Fluoreto (mg/L)	Fósforo Solúvel (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)
Nova	346,3	135,2	2,03	0,93	8,25	0,52
Espessador	365,3	156	1,94	8	8,25	2540
Torneira	221	* * *	* * *	* * *	7,31	< 1

Fonte: Próprio autor.

A turbidez da água do espessador foi bem maior que da água nova e da torneira. Isso mostra que a água do *overflow* do espessador estava com alto índice de partículas no momento de coleta, justificando também, a diferença dos valores de recuperação metalúrgica e mássica entre os testes de flotação, como mostrado no tópico a frente. Essa diferença aconteceu devido ao arraste das partículas em suspensão pelas bolhas de ar para a zona de espuma. Industrialmente para processos de flotação eficientes, é comum utilizar água nova para as etapas de condicionamento e flotação, ou busca-se reduzir a turbidez.

Os valores de pH obtidos para os tipos de água, informa o grau de acidez ou basicidade. Observa-se que ambos os líquidos (água do espessador e água nova) apresentam valores iguais de pH, além de serem valores semelhantes ao valor de pH usado nos processos de flotação da empresa parceira. Sendo assim, não foi necessário utilizar uma base ou ácido para mudar os valores de pH durante os testes de flotação. Os testes com a água da torneira também foram feitos com o pH natural da água, pois apresentaram diferença com as águas fornecidas pela empresa. Além dos parâmetros turbidez e pH, a concentração de íons também pode influenciar negativamente no processo de flotação.

Observa-se que houve pouca diferença das concentrações dos íons entre as duas amostras de água. O fósforo solúvel apresentou diferença de concentração entre a água do espessador e a de processo. Essa diferença reflete que a água do espessador carregou íons dissolvidos do minério fosfático durante etapas anteriores. Outro ponto de destaque, são que as concentrações dos íons PO_4^{3-} e F^- apresentaram valores bem abaixo das concentrações críticas para os processos de flotação de fosfatos (abaixo de 100 mg/L) (Santos *et al.*, 2017), não sendo jus-

tificativa para a diferença dos valores de recuperação mássica e metalúrgica entre os testes de flotação.

Outro valor analisado, foi a dureza das amostras de água. Matis (1994) destaca a influência de íons como cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), entre outros, no processo de flotação. Elevados níveis dureza da água, causada por sais de cálcio e magnésio, e outros tipos de sais podem, não só mudar a natureza da flotabilidade de alguns minerais, como também aumentar o consumo de reagentes, com os quais formam sais insolúveis e influenciar no sistema de geração de bolhas. Porém, os valores de dureza encontrado nas duas amostras apresentaram valores abaixo de 200 mg/L, valor base pra água ser considerada "dura" (Apha, 2017).

A condutividade das amostras também foi analisada. Este valor reflete a capacidade da água conduzir corrente elétrica e representa a quantidade relativa de sais dissolvidos na água, como cloreto, amônio, sulfetos, fosfatos e carbonatos, e que podem dificultar o controle do processo de flotação. Estes sais podem reagir com coletores e depressores, alterando sua eficiência, modificando o pH da polpa. Além disso, podem causar interferência na estabilidade das bolhas durante o processo de flotação.

Os valores encontrados estão próximos aos valores das águas naturais e potáveis (Hem, 1985). Além disso, os valores são bem menores, quando comparado com outros processos industriais. Sendo assim, a baixa condutividade também não interferiu negativamente nos resultados dos teores das flotações de minério fosfático.

Diante dos resultados encontrados na caracterização das três amostras de água, foi proposto um planejamento de mistura com fatorial no *Jar Test* com o intuito de minimizar os níveis de turbidez, e posteriormente usar a água tratada para os testes de flotação. Também, após a caracterização das águas e os testes exploratórios iniciais de FAD, foi possível constatar que somente com os testes de clarificação no *Jar Test*, a água do espessador já atingiria uma qualidade aceitável para os testes de flotação. Assim, não foi necessário explorar as variáveis da FAD. Os testes de FAD, foram feitos após os testes fatoriais de clarificação, conforme descritos na Seção 3.4, e os resultados dos testes de clarificação e FAD estão expostos nas Seções 4.4 e 4.5.

4.3 TESTES DE FLOTAÇÃO ANTES DO TRATAMENTOS DA ÁGUA

A Tabela 4.4 mostra os resultados da flotação do minério fosfático, nas condições apresentadas na Seção 3.6, utilizando a água nova da usina, água do espessador e água de torneira,

com suas respectivas duplicatas. Além dos valores dos cálculos de recuperação mássica e metalúrgica, de acordo com as Equações (3.1) e (3.2).

Tabela 4.4 – Teores dos concentrados dos testes de flotação.

Tipo de Água	RMA (%)	RME (%)	P_2O_5	CaO	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O	MnO
Nova Usina 1	9,43	40,86	24,78	36,23	15,03	3,57	6,7	2,32	2,6	0,87	0,12
Nova Usina 2	8,86	42,93	27,7	39,62	11,94	2,98	5,53	1,72	1,99	0,63	0,1
Espessador 1	12,9	47,8	21,19	32,24	18,18	4,55	8,3	2,79	3,2	1,08	0,14
Espessador 2	14,88	51,03	19,62	30,57	20,16	4,73	8,71	3	3,61	1,28	0,15
Torneira 1	11,51	48,74	24,23	36,81	14,81	4,72	6,61	1,72	2	0,74	0,11
Torneira 2	11,69	49,49	24,21	37,52	14,49	5,12	6,56	1,53	1,89	0,69	0,11

Fonte: Próprio autor.

Através da análise dos testes e seus resultados, pôde-se perceber a alteração nos teores, que ocorre quando os testes são feitos com a água do espessador, conforme esperado. Outro ponto de destaque, é a grande diferença nos resultados de recuperação mássica dos testes feitos com a água do espessador (em torno de 60% maior do que os testes com a água nova), refletindo a alta presença de suspensões e partículas na água do espessador, perdendo a seletividade das partículas flotadas (evidenciada pela redução do teor de P_2O_5), refletindo no alto valor de turbidez, conforme o resultado descrito na Tabela 4.3.

A alta presença de SiO_2 e demais contaminantes no concentrado das amostras de flotação feita com a água do espessador, indica uma predominância do arraste de partículas ocasionado pela hidrodinâmica das bolhas no momento da flotação.

Além disso, a empresa que forneceu a água, afirma que na polpa que alimenta o espessador, é adicionado reagentes que auxiliam o processo de sedimentação, como floculantes e coagulantes. Sendo uma das possibilidades de alteração dos resultados do concentrado e a perda da seletividade em função da agregação entre as partículas minerais que pode ocorrer com o uso dos reagentes.

Diante disso, fica evidente a necessidade do tratamento e eliminação dessas partículas da água do espessador, reduzindo a turbidez, visando seu reuso nas etapas de flotação.

4.4 TRATAMENTO DA ÁGUA DO ESPESSADOR

Os testes de clarificação foram realizados conforme indicado na Tabela 4.5. Primeiramente foram adicionados coagulante e floculantes, de acordo com o planejamento de mistura com fatorial.

Foram realizados 28 testes de sedimentação com a água do *overflow* do espessador. Após a realização dos testes, respeitando a metodologia proposta, foram obtidas as porcentagens de remoção da turbidez das amostras nos diferentes tempos de sedimentação. A Tabela 4.5 apresenta as condições dos testes e as porcentagens de remoção da turbidez nos tempos de 1, 5 e 30 minutos.

Tabela 4.5 – Resultado do planejamento de mistura com fatorial.

Testes	pH - 5 min	% Remoção 1 min	% Remoção 5 min	% Remoção 30 min
1	6,20	99,5	99,6	99,6
2	6,20	83,7	92,2	95,7
3	8,00	96,3	97,7	98,3
4	8,07	75,3	87,9	92,4
5	6,27	98,9	99,3	99,6
6	6,08	93,7	99,4	99,4
7	7,85	99,0	99,5	99,5
8	6,15	88,8	95,7	95,2
9	7,80	98,5	99,3	99,7
10	6,50	92,4	98,5	99,1
11	8,00	83,7	89,5	91,3
12	7,80	97,1	98,2	98,5
13	6,40	68,4	85,8	90,1
14	8,04	90,2	93,0	94,9
15	6,34	97,0	97,8	98,1
16	6,33	96,9	98,5	99,1
17	8,00	90,8	94,4	95,8
18	6,15	97,2	98,0	98,2
19	7,70	98,1	98,5	98,8
20	8,09	91,3	99,5	99,6
21	6,00	96,4	97,9	98,3
22	8,00	96,6	97,2	97,8
23	7,97	95,9	95,9	97,0
24	5,80	97,5	98,2	98,5
25	8,00	99,5	99,6	99,6
26	8,06	90,4	91,5	92,6
27	5,90	92,7	95,1	96,2
28	5,98	95,1	95,3	96,9

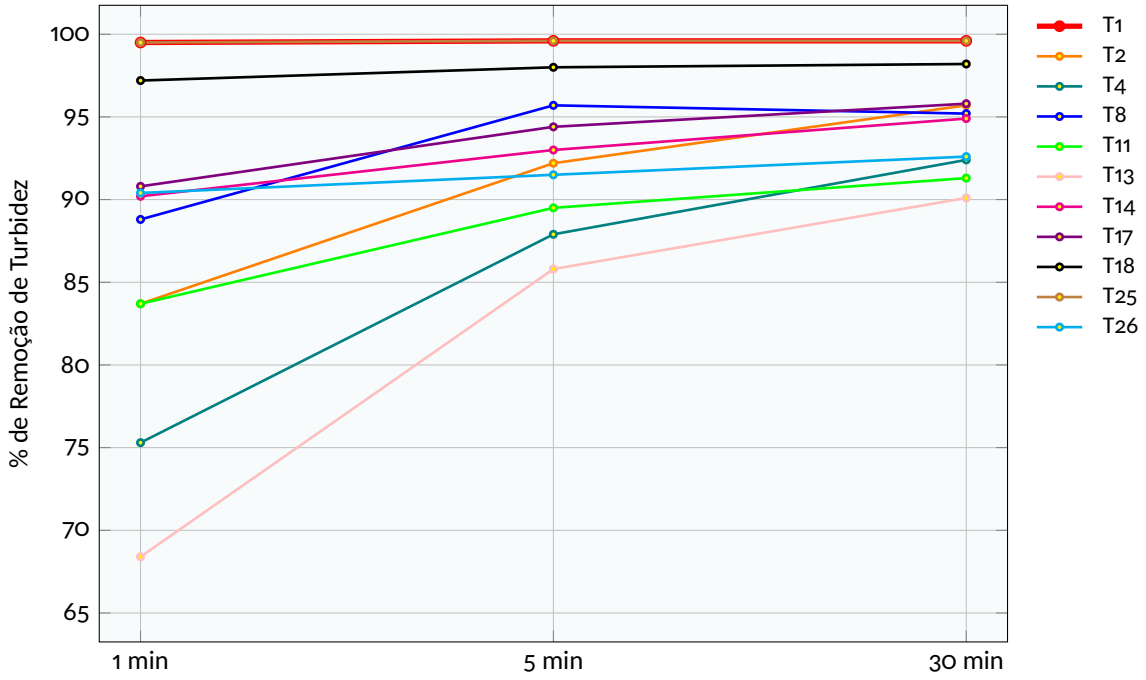
Fonte: Próprio autor.

A partir da análise dos resultados da Tabela 4.5, podemos obter várias informações relevantes acerca do sistema em estudo. A primeira que vem de forma direta é que nas condições estudadas, a remoção da turbidez atingiu 80% ou mais, em praticamente todos os testes. A partir dos resultados usando o software Minitab®, foi possível realizar uma análise mais profunda da participação e interações dos reagentes na remoção de turbidez na amostra de água.

Outro ponto que se pode destacar, são os melhores e os piores resultados do fatorial. Os testes de números 1 e 25, apresentaram a maior redução de turbidez, 95% de remoção, no menor tempo analisado, 1 minuto. Utilizando apenas o coagulante Nalkat 7607 e o floculante Flonex 351, nas mesmas concentrações, de 50 mg/L, variando os valores de pH, 6 e 8. Estes resultados foram maiores do que os resultados encontrados por Brazão *et al.* (2021), que alcançaram uma remoção de 88% usando técnicas semelhantes. O teste com pior remoção de turbidez no intervalo de tempo de 1 minuto, foi o teste de número 13, usando somente o coagulante Flonex 351, a uma concentração de 50 mg/L, com um pH fixado em 6.

Através da Figura 4.2, que mostra o gráfico de linha de 11 testes aleatórios do fatorial, pode se perceber a representação destacada da resposta 1 para os testes, visto que é a resposta obtida de forma mais rápida e de maior interesse prático.

Figura 4.2 – Gráfico de remoção da turbidez versus tempo.



Fonte: Próprio autor.

Além disso, por ser um teste de clarificação, à medida que o tempo avança (resposta 2 e resposta 3), a tendência é de que essas respostas estabilizem na menor condição de turbidez possível. Outro ponto de destaque, é a grande diferença da curva entre os testes 1 e teste 13, refletindo a atuação promissora do coagulante (presente no teste 1). Isso se deve ao fato de que o coagulante neutraliza as cargas negativas das partículas coloidais, facilitando a formação de microflocos, em seguida o floculante age, promovendo a ponte entre os microflocos, formando flocos maiores e mais densos que decantam rapidamente, arrastando consigo as partículas sólidas dispersas no meio.

Após processar os resultados, usando o software Minitab® , foram obtidas as Tabelas de análise de variância (ANOVA) para cada uma das três respostas de tempo. Porém, por ser a resposta de maior interesse para a indústria, foi feito a análise completa somente da primeira resposta (R1) em porcentagem de remoção de turbidez, como mostra a Tabela 4.6. De início, observa-se o número de graus de liberdade (GL) associados ao modelo estatístico. Os graus de liberdade representam a quantidade de informações independentes disponíveis para estimar um parâmetro ou avaliar uma fonte de variação, sendo calculados como a diferença entre o número total de observações e o número de restrições impostas pelo modelo (como parâmetros estimados). No contexto de um modelo de regressão, por exemplo, cada termo adicionado (como variáveis ou interações) consome um grau de liberdade, reduzindo os GL residuais disponíveis para estimar o erro. Quando um modelo incorpora muitos termos, os graus de liberdade do erro diminuem, o que pode comprometer a precisão das estimativas e a estabilidade do modelo, aumentando o risco de *overfitting*. No caso em análise, o modelo apresentou 17 graus de liberdade residuais, valor considerado adequado (acima de 10) para garantir confiabilidade nas inferências dentro de um contexto padrão, pois permite uma estimativa robusta da variabilidade não explicada pelos preditores.

Neste mesmo contexto, outra informação direta que se obtém, são que todos os reagentes, quando analisados de forma independente, são extremamente significativos no modelo, visto que apresentam um valor-p próximo a zero (0,001) e, assim, menor do que o valor-α que neste caso é de 5%, do que o nível de confiança da análise é 95%. O valor-p representa a probabilidade de se obter resultados tão extremos quanto os observados (ou mais), supondo que a hipótese nula (H_o) seja verdadeira. Em outras palavras, quantifica a evidência contra H_o: quanto menor o valor-p, mais forte é a evidência estatística para rejeitar H_o. Convencionalmente, adota-se um nível de significância (α) de 5% (α = 0,05) como limiar para decisão. Assim, se um efeito (principal ou de interação) apresentar valor-p $\leqslant \alpha$, considera-se estatisticamente

Tabela 4.6 – Tabela ANOVA para R1.

Fonte	GL	SQ Seq	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	17	1.331,14	1.331,14	78,30	5,34	0,005
Componente Somente						
Linear	2	332,34	412,84	206,42	14,08	0,001
Quadrático	2	416,50	416,50	138,83	9,47	0,003
A*B	1	367,88	382,66	382,66	26,11	0,000
A*C	1	40,48	42,02	42,02	2,87	0,121
B*C	1	8,14	8,14	8,14	0,56	0,473
Componente * pH						
Linear	3	16,11	14,47	4,82	0,33	0,805
A*pH	1	3,90	11,88	11,88	0,81	0,389
B*pH	1	11,70	2,47	2,47	0,17	0,690
C*pH	1	0,51	0,21	0,21	0,01	0,907
Quadrático	3	6,76	6,76	2,25	0,15	0,925
A*B*pH	1	6,46	6,61	6,61	0,45	0,517
A*C*pH	1	0,20	2,01	2,01	0,01	0,908
B*C*pH	1	0,11	0,11	0,11	0,01	0,934
Componente * C (mg/L)						
Linear	3	367,89	456,95	152,32	10,39	0,002
A*C (mg/L)	1	0,25	2,31	2,31	0,16	0,700
B*C (mg/L)	1	366,77	453,50	453,50	30,94	0,000
C*C (mg/L)	1	0,87	0,37	0,37	0,03	0,876
Quadrático	3	191,54	191,54	63,85	4,36	0,033
A*B*C (mg/L)	1	189,24	190,97	190,97	13,03	0,005
A*C*C (mg/L)	1	0,32	0,39	0,39	0,03	0,874
B*C*C (mg/L)	1	1,99	1,99	1,99	0,14	0,720
Erro de Resíduos	10	146,56	146,56	14,66	* * *	* * *
Total	27	1.477,71	* * *	* * *	* * *	* * *

Fonte: Próprio autor.

significativo, indicando que há baixa probabilidade de o efeito observado ser devido apenas ao acaso, sob a premissa de que H_o é válida. É crucial ressaltar, porém, que significância estatística não implica necessariamente relevância prática, e que o valor-p deve ser interpretado em conjunto com outras métricas, como tamanho do efeito e intervalos de confiança.

Nesse sentido, pode-se observar algumas interações entre os reagentes, concentrações e os valores pH sendo significativas ao nível de 5% de significância para os resultados de remoção nas três respostas. Para a remoção de turbidez após 1min (R1), somente a interação de 2ª ordem entre os reagentes A (Nalkat 7607) e B (Fluonex 953), a interação entre os reagentes B e C (Magnafloc 351) quando se variou a concentração, e a interação direta entre os três reagentes A, B e C foram significativas, pois apresentaram um valor-p menor que 0,005.

Outro ponto que se pode observar, é a influência do valor de pH nos testes de clarificação. Sua variação entre 6 e 8 não apresentou relevância nos testes de mistura e concluindo se insignificante sua influência na faixa explorada, visto que apresentou um valor-p, relativamente maior que o valor-α. Também, através da análise, pode-se afirmar que o efeito linear da interação entre os componentes (A, B, C) e a concentração em mg/L é muito significativo, pois também apresentou um relativamente baixo para o valor-p em relação ao valor-α.

O valor-F é uma estatística de teste que quantifica a razão entre a variabilidade explicada pelo modelo (variância entre grupos ou fatores) e a variabilidade não explicada (variância residual ou erro). Um valor-F elevado indica que a variação sistemática introduzida pelos fatores do modelo é significativamente maior do que a variação aleatória não explicada. Quando o valor-F é alto e associado a um valor-p baixo (geralmente $\leqslant$ 0,05), temos evidências estatísticas para rejeitar a hipótese nula de que todos os efeitos são nulos. Essa interpretação deve ser consistente com os baixos valores-p observados para os efeitos individuais (principais ou de interação), confirmando sua significância estatística. No entanto, é fundamental analisar o valor-F em conjunto com outras métricas, como o coeficiente de determinação (R^2, $R^2_{ajustado}$, $R^2_{preditivo}$) e os graus de liberdade, para uma avaliação abrangente da adequação do modelo. Desta forma, entende-se que valor-F e valor-p estão relacionados de maneira inversa, ou seja, um alto valor de F via de regra resultará em valor relativamente baixo de p.

Na Tabela 4.7 tem-se o sumário do modelo com as principais métricas da equação de regressão para a Resposta 1, o que serve para avaliar a qualidade do modelo obtido, principalmente em termos de qualidade de previsão.

Tabela 4.7 – Sumário do Modelo para R1.

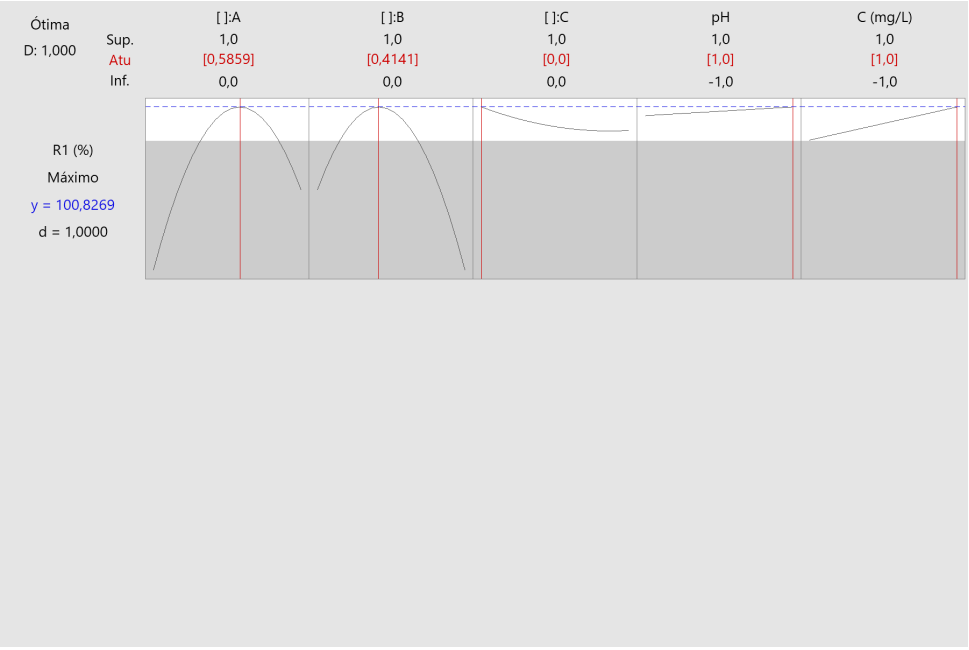
S	R^2	$R^2_{(aj.)}$
3,82838	90,08%	73,22%

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 4.7 o valor de S isoladamente não serve de parâmetro para julgamento, porém R^2 mostra um bom ajuste, assim como o $R^2_{ajustado}$, que embora baixo, como o modelo em questão não será empregado para fazer generalizações e nem previsões, isso se torna menos preocupante. Aqui, neste estudo, o objetivo é apenas avaliar a significância dos efeitos principais e de interação entre as variáveis, de modo que em termos de modelo, uma possível saída para melhora seria fazer a eliminação de termos não significativos, porém tal estratégia foge ao escopo deste trabalho.

Na Figura 4.3 com o gráfico de otimização para a Resposta 1 (1 minuto de sedimentação), reflete que sendo como objetivo principal do trabalho maximizar a resposta (remoção da turbidez), a sugestão é trabalhar com uma mistura cujo percentual em massa está assim configurado: 59% do reagente A e 41% do reagente B, fixando o pH em 8 e a concentração em 50 mg/L. Vale ressaltar que o processo de otimização "dispensa" a presença do reagente C no meio, ficando então a condição de melhor resposta, restrita à presença apenas de A e B.

Figura 4.3 – Otimização de resposta de R1.



Fonte: Próprio autor.

Embora o pH tenha sido considerado não significativo neste caso, usualmente, no in-

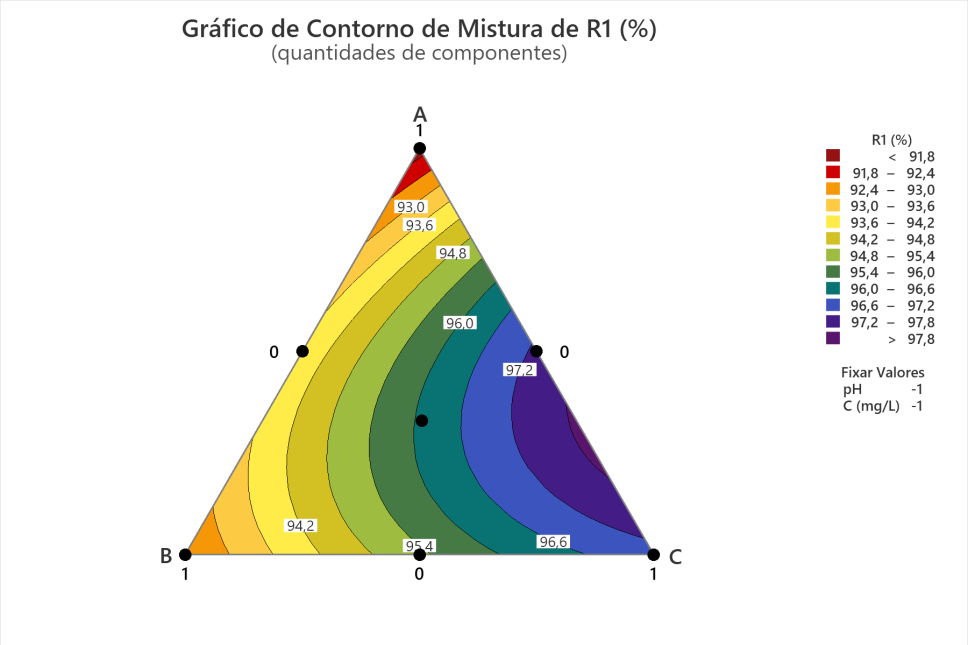
tuito de realizar o processo de clarificação, é mais comum o uso de coagulantes, dado que os coagulantes são responsáveis por neutralizar as cargas elétricas das partículas suspensas, promovendo sua aglomeração inicial. Enquanto que os floculantes auxiliam na formação de flocos maiores e mais densos, facilitando a sedimentação, onde polímeros polieletrólitos realizam, através de suas longas cadeias, a união dos coágulos formando agregados ainda maiores (Duan; Gregory, 2003). Como as águas industriais apresentam uma grande quantidade de partículas muito finas e estáveis, como argilas, sílica coloidal ou matéria orgânica, como a água do espessador, utilizada neste trabalho, essas partículas possuem cargas negativas superficiais e impedem a aglomeração natural. Logo, o favorecimento do mecanismo atuante está atrelado à dosagem de coagulante utilizada e à alcalinidade e turbidez da água a ser tratada (Scholz, 2016). Mesmo que a variação do pH não foi considerada significativa nas condições apresentadas, sua definição em um valor mais alcalino é justificada.

Pode-se afirmar que essa otimização é tecnicamente correta em relação ao comportamento esperado dos reagentes envolvidos. O coagulante catiônico Nalkat 7607, por ser um cloreto de amina poliquaternária, apresenta maior eficiência em pH levemente alcalino, onde promove neutralização das partículas coloidais negativamente carregadas (Crittenden, 2012). O floculante aniônico Flonex 953, após a neutralização, atua promovendo a ponte entre as partículas já desestabilizadas, formando flocos grandes e fortemente ligados, atuação favorecida com a alcalinidade do meio e atuação da neutralização do coagulante catiônico (Amuda; Aika, 2008).

Amuda e Aika (2008) também afirmam que o desempenho de sistemas de coagulação e floculação depende da sinergia entre os polímeros utilizados e a condição química do meio, sendo o pH um dos parâmetros mais críticos para a eficiência global do tratamento. A ausência do floculante não-iônico Magnafloc 351 indica que o sistema sob pH 8 favorece suficientemente a atuação do floculante aniônico, não havendo necessidade de um floculante não-iônico como suporte. Além disso, a exclusão do terceiro reagente simplifica o processo e reduz custos operacionais, sem comprometer a eficiência de clarificação.

A resposta prevista seria uma remoção maior que 100% dos níveis de turbidez, algo irreal em termos práticos. Sendo assim, ainda foi esperado uma remoção altamente significativa para o tempo em análise na Resposta 1 (R1). Diante disso, utilizou-se os parâmetros encontrados na otimização da Resposta 1 (resultado apresentando adiante na Tabela 4.8), conforme a Figura 4.3, para repetir os testes de sedimentação e apresentar o menor valor de turbidez para o menor tempo possível estudado (1 minuto).

Figura 4.4 – Gráfico de contorno de misturas de R1, com pH e concentração no nível -1 (6 e 10 mg/L, respectivamente).



Fonte: Próprio autor.

Através das otimizações, é possível verificar valores semelhantes de participação dos reagentes A e B nas três respostas, indicando que A e B têm um efeito quadrático importante, evidenciada pelo perfil parabólico da curva de otimização (com ponto de ótimo em proporções indicadas em 58,59% para A e 41,41% para B). Para os níveis de pH e concentração dos reagentes, em todas as otimizações, são nos limites superiores, refletindo que a resposta melhora quando pH e C (mg/L) estão nos níveis máximos testados.

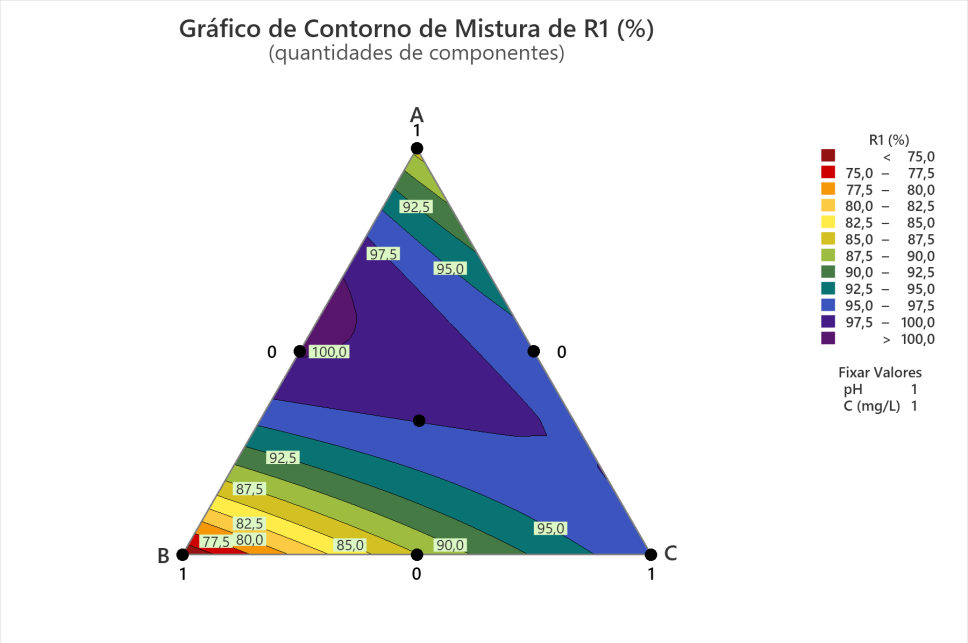
Os resultados e conclusões anteriores, podem também ser convenientemente visualizados de forma gráfica, o que ajuda a melhor entender a dinâmica do processo de otimização. Considerando que a resposta ideal para a indústria seja a Resposta 1, por ter um menor tempo de sedimentação, foi feito uma análise através de um gráfico de contorno ternário de mistura. Este gráfico é usado para representar como as proporções de três componentes (A, B e C) afetam a resposta R1 (%), com o pH e a concentração (mg/L) fixados no nível -1, ou seja, no seu valor mais baixo do experimento, conforme mostrado na Figura 4.4.

O melhor desempenho (R1 $>$ 97,8%) está próximo da borda entre A e C, especialmente quando B é baixo ou zero. Já para o pior desempenho, será quando A (Nalkat 7607) ou B (Flonex 953) é alto (próximo de 1), os valores de R1 caem (área vermelha ou laranja). Isso indica que A e B têm um efeito negativo sobre R1 quando em alta proporção, na situação apresentada (pH e concentração fixos, em 6 e 10 mg/L respectivamente).

Pode-se perceber que a presença de curvas suaves e bem definidas indica que o modelo de mistura está bem ajustado e apresenta efeito quadrático ou interações. Como o pH e a concentração de C foram fixados em -1, esta análise não considera o impacto dessas variáveis, mas mostra claramente o efeito da proporção de mistura A/B/C.

Já para os fatores de pH e concentração fixados em seus níveis mais alto, 1, o gráfico de contorno da Figura 4.5, mostra que a maior remoção dos níveis de turbidez em R1 (remoção de 100%) se encontra próximo ao meio da aresta entre A e B (ou seja, mistura balanceada entre A e B, com pouco C), que pela otimização, foi sugerido, conforme discutido anteriormente, a proporção de 58,59% para A e 41,41% para B, como sendo a melhor configuração para a maximização de remoção da turbidez. Tal resultado indica que a presença dos reagentes A e B combinados gera efeito de sinergia em níveis altos de pH e concentração (mg/L).

Figura 4.5 – Gráfico de contorno de misturas de R1, com pH e concentração no nível +1 (8 e 50 mg/L, respectivamente).



Fonte: Próprio autor.

O pior resultado de remoção da turbidez, se encontra na região com alta proporção de B e pouca A e C, mostrando que B isoladamente prejudica a resposta quando não está balanceado com A ou C. Isso mostra como a interação entre variáveis de mistura e de processo (pH, concentração) altera significativamente o desempenho do sistema, quando comparado à situação anterior (pH e concentração em níveis -1).

Analisando de forma conjunta todos os gráficos, pode se perceber que reagente A apre-

senta efeito significativo em todas as condições, principalmente quando atua em conjunto com o reagente B. Outro ponto de destaque é que o reagente C tem efeito positivo moderado, mas não é determinante. Além disso, pôde-se perceber que quando pH elevado (8) e a concentração em seu nível mais alto (50 mg/L) elevado favorecem o desempenho do sistema. Este dado é importante, pois o pH da água de processo da empresa que forneceu a água, é naturalmente 8, não tendo a necessidade de alterar este pH com algum tipo de reagente.

Após as análises estatísticas, realizou-se os testes de sedimentação nas condições apresentadas na otimização da resposta 1 (R1) (vide Tabela 4.8) que é o menor tempo de sedimentação considerado neste trabalho (1 minuto). E posteriormente, realizou-se os testes de FAD e flotação com a água tratada.

4.5 RESULTADO DO TESTE DE CLARIFICAÇÃO PARA A RESPOSTA 1 OTIMIZADA E FAD

Neste tópico serão apresentados os resultados dos testes de clarificação na condição da otimização da Resposta 1 e os testes de FAD. Como descrito na Seção 4.5, a otimização da resposta 1 mostra uma interação somente entre os reagentes A e B, com participação de 59% e 41% respectivamente, a uma concentração de 50 mg/L fixados em um pH igual a 8. Na Tabela 4.8, tem-se o resultado da remoção de turbidez somente através da clarificação no *Jar Test* e sua respectiva duplicata.

Tabela 4.8 – Resultado da remoção de turbidez após a resposta otimizada.

Testes	Nalkat 7607 (%)	Fluonex 953 (%)	Magnafloc 351 (%)	pH	Concentração (mg/L)	Remoção 1 min (%)
1	59	41	0	8	50	99,9547
2	59	41	0	8	50	99,9555

Fonte: Próprio autor.

Através da análise da Tabela 4.8, pôde-se perceber que os resultados foram próximos ao valor otimizado ($\approx$ 100%) para a remoção. Este valor indica que o modelo matemático (para este caso específico, pois conforme discutido anteriormente, não temos um $R^2_{ajustado}$ suficiente para fazer uma generalização) usado para otimização representa muito bem o comportamento do sistema. Além disso, a resposta máxima prevista foi validada experimentalmente, o que demonstra que a combinação de níveis dos fatores reagentes A e B, pH e concentração, realmente

leva ao melhor desempenho da resposta R1. Podemos ver que há uma relativa concordância entre o que foi previsto pelo modelo para as condições otimizadas e o valor médio de remoção, 99,95%, o que demonstra de forma inequívoca que a otimização do processo foi atingida com êxito. Uma parte dessa água foi separada para fazer os testes de flotação de apatita e a outra seguiu para os testes de FAD.

Nos testes de FAD, as mesmas amostras foram flotadas sem adição de reagentes, utilizando uma vazão de reciclo de 20%, conforme descrito na Subseção 3.4.1, no intuito de reduzir a condutividade e a dureza da amostra. Mesmo que inicialmente, esses valores não apresentaram índices altos e não prejudicaram a flotação de apatita.

Na Tabela 4.9, tem-se a análise completa da água após o teste de clarificação, e também após o teste de FAD, comparando de forma direta com os valores iniciais da água do espessador e da água nova, com suas respectivas duplicatas.

Tabela 4.9 – Caracterização completa das águas.

Água	Condutividade (µS/cm)	Dureza (mg/L)	Fluoreto (mg/L)	Fósforo Solúvel (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)
Nova	346,3	135,2	2,03	0,93	8,25	<1
Espessador	365,3	156	1,94	8	8,25	2540
Torneira	221	* * *	* * *	* * *	7,31	<1
Clarificada 1	299,6	140	1,28	0,51	8,14	115
Clarificada 2	315,3	140,4	1,27	0,49	8,13	113
Clarificada e FAD 1	283,4	120,4	1,02	0,47	7,25	105
Clarificada e FAD 2	290,5	123,6	1,03	0,4	7,87	108

Fonte: Próprio autor.

Através das análises, pôde-se perceber que o processo de FAD para a água do espessador nas condições iniciais apresentadas, não é necessário, visto que somente com o processo de sedimentação, já foi possível obter uma água com baixos índices de turbidez, em comparação com a condição apresentada anteriormente. Além disso, mesmo que para os outros fatores analisados como condutividade, dureza, e os íons fluoreto e fósforo solúvel, obtiveram-se resultados menores com a aplicação da FAD, ainda sim, sua utilização não foi considerada necessária, visto que na água inicial do espessador, essas variáveis já apresentaram baixos valores de concentrações.

Após os testes feitos com a água do espessador na condição otimizada da resposta 1, foi realizado o teste de flotação, conforme descrito na Seção 3.6, utilizando a água tratada

somente pela clarificação no *Jar Test*, e pela água tratada em conjunto pela clarificação e pela FAD.

A Tabela 4.10 mostra a análise química dos concentrados após o teste de flotação com as águas tratadas.

Tabela 4.10 – Análise química do concentrado da flotação utilizando a água do espessador tratada pela clarificação e pela clarificação mais FAD.

Tipo de Água	RMA (%)	RME (%)	P_2O_5	CaO	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O	MnO
CLARIF. 1	7,37	36,29	28,15	39,63	12,13	3,3	5,59	1,76	2,02	0,68	0,09
CLARIF. 2	8,86	40,34	26,03	37,5	13,78	3,99	6,44	1,95	2,3	0,79	0,11
CLARIF. FAD 1	9,31	43,1	26,49	37,7	13,6	3,62	6,3	2	2,31	0,79	0,11
CLARIF. FAD 2	7,92	32,06	23,15	34,86	15,95	5,15	7,78	2,1	2,59	0,92	0,12

Fonte: Próprio autor.

Através do Minitab®, foi feito uma análise de Tukey nos resultados de recuperação metalúrgica, para verificar se os grupos (clarificado e clarificado mais FAD) são significativamente diferentes entre si. Onde os testes 1 e sua duplicata representam os testes feitos com a água clarificada mais FAD, e o teste 2 e sua duplicata representam os testes feito somente com a água clarificada. Na Tabela 4.11 tem-se a análise de variância do teste, pode-se perceber que não há diferença estatisticamente significativa entre os testes, pois apresentaram um alto valor-p (0,912), o que significa assim que as médias consideradas são iguais, pois pelo teste Tukey, temos evidência suficiente para apoiar, ao nível de confiança de 95% que a diferença entre as médias considerada é estatisticamente igual a zero, ou seja, elas são iguais.

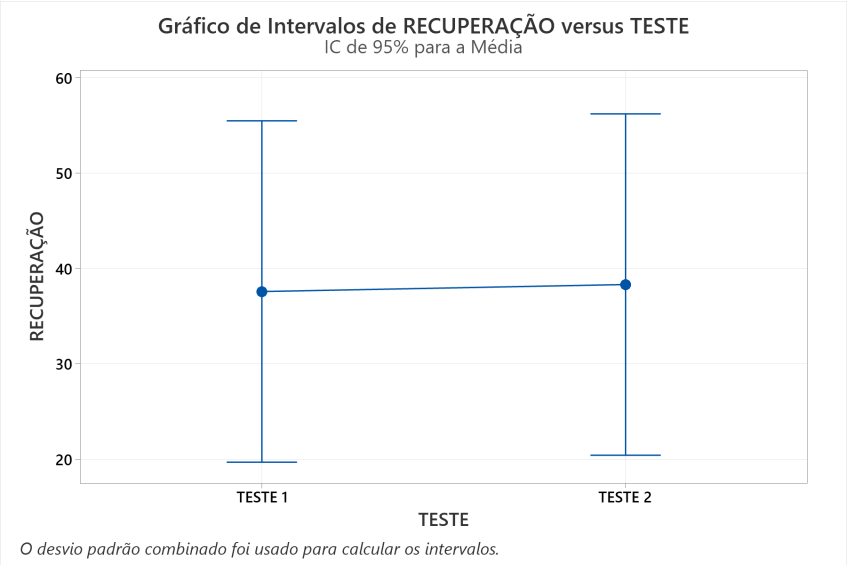
Tabela 4.11 – Análise de variância dos testes de flotação após o tratamento da água do espessador.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-p
Teste	1	0,5402	0,5402	0,02	0,912
Erro	2	69,1420	34,5710		
Total	3	69,6823			

Fonte: Próprio autor.

Pelas médias calculadas, indicadas na Tabela 4.12, mostram que são muito próximas (diferença de apenas 0,73). Os intervalos de confiança se sobrepõem amplamente, indicando ausência de diferença significativa.

Figura 4.6 – Gráfico de intervalos dos testes de flotação após o tratamento da água do espessador.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.12 – Médias dos testes de flotação após o tratamento da água do espessador.

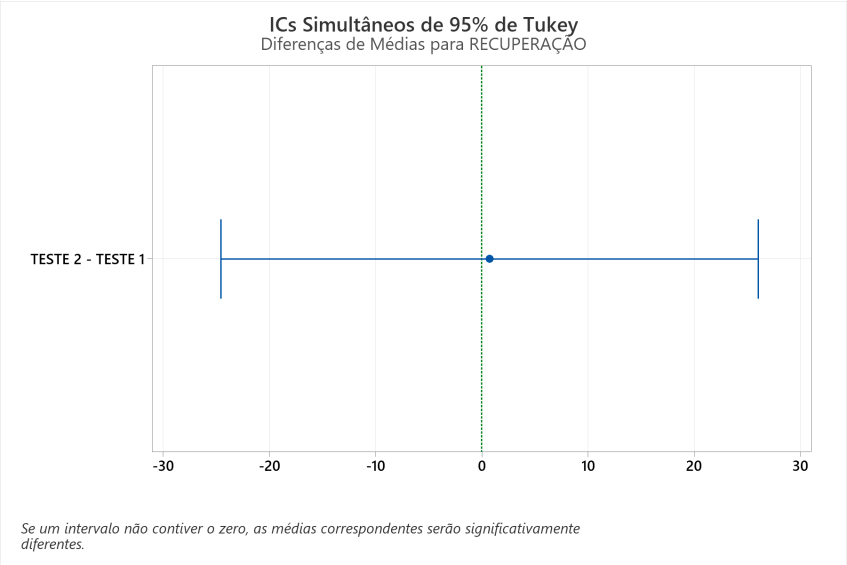
TESTE	N	Média	DesvPad	IC de 95%
TESTE 1	2	37,58	7,81	(19,69; 55,47)
TESTE 2	2	38,31	2,86	(20,43; 56,20)
DesvPad Combinado = 5,87971				

Fonte: Próprio autor.

O gráfico da Figura 4.6, representa os intervalos de recuperação versus os ensaios, e o Gráfico de Tukey (ICs Simultâneos) na Figura 4.7. No primeiro, mostra que ambos os testes apresentam ICs de 95% bastante amplos e sobrepostos, com médias próximas de 38, isso indica que as médias não são estatisticamente diferentes entre si. Porém, a sobreposição ampla sugere que as variações dentro de cada grupo são grandes, e não há evidência de diferença real entre as médias. Já no segundo, o Gráfico de Tukey (ICs Simultâneos), o intervalo de confiança da diferença entre o Teste 2 e o Teste 1 inclui o zero, o que reforça que não há diferença estatisticamente significativa entre os testes, e conforme orientação no próprio gráfico, se o intervalo contiver o zero, indicado pela linha verde pontilhada, as médias consideradas são estatisticamente iguais.

Sendo assim, além da diferença das águas clarificada e clarificada mais FAD, serem praticamente nulas, os testes de flotação com essas águas evidenciam isso novamente. Dessa forma, podemos concluir que somente com a etapa de clarificação da água do espessador, na condição em que foi coletada, já é possível obter resultados satisfatórios e semelhantes aos resultados da água nova da usina.

Figura 4.7 – Gráfico de ICs Simultâneos.



Fonte: Próprio autor.

Diante disso, os testes A Tabela 4.13, mostram todos os resultados de flotação para uma análise direta. Nela estão os testes com a água do espessador, água nova da usina, água da torneira do laboratório do CEFET, água clarificada e água clarificada mais FAD.

Tabela 4.13 – Análise química do concentrado da flotação utilizando a água do espessador tratada pela clarificação e pela clarificação mais FAD.

Tipo de Água	RMA (%)	RME (%)	P_2O_5	CaO	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O	MnO
Nova Usina 1	9,43	40,86	24,78	36,23	15,03	3,57	6,70	2,32	2,60	0,87	0,12
Nova Usina 2	8,86	42,93	27,70	39,62	11,94	2,98	5,53	1,72	1,99	0,63	0,10
Espessador 1	12,90	47,80	21,19	32,24	18,18	4,55	8,30	2,79	3,20	1,08	0,14
Espessador 2	14,88	51,03	19,62	30,57	20,16	4,73	8,71	3,00	3,61	1,28	0,15
Torneira 1	11,51	48,74	24,23	36,81	14,81	4,72	6,61	1,72	2,00	0,74	0,11
Torneira 2	11,69	49,49	24,21	37,52	14,49	5,12	6,56	1,53	1,89	0,69	0,11
CLARIF. 1	7,37	36,29	28,15	39,63	12,13	3,30	5,59	1,76	2,02	0,68	0,09
CLARIF. 2	8,86	40,34	26,03	37,50	13,78	3,99	6,44	1,95	2,30	0,79	0,11
CLARIF. FAD 1	9,31	43,10	26,49	37,70	13,60	3,62	6,30	2,00	2,31	0,79	0,11
CLARIF. FAD 2	7,92	32,06	23,15	34,86	15,95	5,15	7,78	2,10	2,59	0,92	0,12

Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Tabela 4.13, fica evidente que após o tratamento da água do espessador, fica apto para a utilização no processo de flotação. Pois os resultados obtidos, são semelhantes aos encontrados, quando se utiliza a água nova da usina nas etapas de flotação. Numericamente, o teor de P_2O_5 no concentrado para as plantas químicas de produção de fosfatos, é acima de 32%. Segundo o Ministério de Minas e Energia (2009), os concentrados de rocha fosfática comercializados no Brasil para uso em fertilizantes apresentam teores de P_2O_5

entre 30% e 38%, sendo considerados fontes primárias de fósforo para a indústria de fertilizantes.

No caso da amostra analisada, as etapas de separação magnética são feitas após os processos de flotação, fazendo com que o concentrado chegue as especificações para o teor de P_2O_5 ($\geqslant$ 32%). Estelita (2004) complementa que, após o beneficiamento, as rochas fosfáticas podem atingir teores de 32% a 38% de P_2O_5, equivalentes a valores de BPL (*Bone Phosphate of Lime*) entre 55% e 77%, o que é adequado para a produção de ácido fosfórico e fertilizantes como o MAP (fosfato monoamônico) e o DAP (fosfato diamônico).

5

CONCLUSÃO

O propósito deste trabalho foi avaliar a melhoria da água do *overflow* do espessador e avaliar o desempenho da flotação de apatita, antes e após o tratamento da água do espessador utilizando as técnicas de coagulação, floculação, clarificação e Flotação por Ar Dissolvido(FAD). De acordo com os resultados obtidos neste estudo, pôde-se concluir que:

1. A água do espessador, apesar de apresentar resultados de condutividade, dureza e concentrações de íons semelhantes à água nova, interferiu negativamente nos processos de flotação devido ao seu alto índice de turbidez, ficando evidente a necessidade de seu tratamento para sua reutilização na flotação.

2. Os reagentes já utilizados pela empresa mineradora, atenderam às expectativas no sentido de tratar a água do espessador nas condições apresentadas, não sendo necessário a aquisição de novos produtos.

3. O reagente C (Magnafloc 351), apesar de apresentar uma participação considerável positiva, quando analisado na mistura, percebe-se que sua participação nas interações para as três respostas (R1, R2 e R3) são poucos significativas ou nulas, o que fica demonstrado através das análises de otimizações de respostas.

4. Os fatores pH e concentração dos reagentes (mg/L), em todas as otimizações, tem suas melhores performances nos limites superiores destas variáveis, ou seja, pH em 8 e a concentração em 50 mg/L, respectivamente. Isso indica que a resposta melhora quando pH e C (mg/L) estão nos níveis máximos testados, e que não é necessário a alteração do pH com outro tipo de reagente, visto que o pH natural tanto da água de processo, quanto da água do espessador (antes e após o tratamento) é próximo ou pouco maior que 8.

5. O modelo estatístico empregado foi adequado e apresentou bons ajustes. Embora nem todos os valores de R^2, $R^2_{aj.}$ e $R^2_{pred.}$, nos permitam fazer generalizações acerca do modelo obtido, dado que não procedemos à eliminação de variáveis do processo, mostraram

valores altos, indicando uma boa explicação da variabilidade dos dados (R^2) e, ajuste consistente considerando o número de variáveis ($R^2_{aj.}$). Mesmo que para a resposta 1, o R^2, $R^2_{aj.}$ ficaram um pouco abaixo do esperado, ainda assim na otimização o resultado foi consistente e satisfatório para o propósito desejado.

6. Analisando de forma única, a variação do pH e da concentração mostraram pouco efeito direto, mas podem influenciar significativamente a estabilidade dos resultados, especialmente quando combinados com os outros fatores, e no limite, conforme percebemos pelas análise, a situação de melhor resposta (nível alto para ambos) em relação aos seus limites mais baixos, há influência no sentido de mudar o par adequado de AC neste último caso, para AB na situação primeira, ou seja, podemos concluir que há interações significativas entre pH, concentrações e identidade dos reagentes.

7. A repetição da melhor condição obtida na otimização da resposta 1 resultou em um valor de 99,95%, praticamente igual ao previsto pelo modelo (100%), validando a otimização com excelente ajuste, e baixa diferença entre o valor previsto e o valor medido como resultado da otimização.

8. Nas condições em que a água do espessador estava, não se fez necessário o uso da FAD para a remoção/diminuição dos níveis de turbidez. Mesmo que a aplicação da FAD tenha apresentado uma relativa melhora da qualidade da água, quando comparada à água que passou somente pela clarificação, ainda sim, seu uso não é necessário, visto que antes mesmo de sua aplicação, a qualidade da água já atendia aos padrões de uso da água na flotação. Assim, pode-se evitar mais uma etapa no processo, o que seguramente diminui os custos de operação.

Por fim, o tratamento de água de reuso via coagulação, floculação e clarificação é uma solução técnica para o tratamento da água do espessador (nas condições apresentadas), tanto para o reuso na flotação de apatita quanto para a devolução aos mananciais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para estudos futuros:

1. Avaliar a eficiência da FAD e clarificação utilizando coagulantes e floculantes de origem natural (biodegradáveis) no tratamento de efluentes industriais;
2. Otimização de parâmetros operacionais da FAD usando ferramentas de planejamento experimental;
3. Avaliação econômica e ambiental da implantação de FAD nas usinas de beneficiamento mineral;
4. Estudo cinético da formação e sedimentação de flocos durante a clarificação;
5. Otimização da dosagem de reagentes químicos na clarificação por meio de planejamento experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUZEID, A-Z. M. **Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview**. International Journal of Mineral Processing, v.85, p. 59–84, 2008.

ADAMS, M. D. **Gold ore processing: project development and operations**. v. 15. Amsterdam: Elsevier, 2016.

AL-ANI, M. Y.; HENDRICKS, D. W.; LOGSDON, G. S.; HIBLER, C. P. Removing Giardia cysts from low turbidity waters by rapid rate filtration. **Journal of the American Water Works Association**, v. 78, n. 5, p. 66–73, 1986.

ALBUQUERQUE, R. O. **Alternativas de processo para concentração do minério fosforouranífero de Itataia**. 2010. 214 f. Tese (Doutorado em Engenharia) — Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ALVES, J. V. S. **Avaliação dos reagentes Magnafloc e alginato de sódio para tratamento de efluente mineral de empresas de fertilizantes utilizando flotação por ar dissolvido**. 2022. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) — Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá, MG, 2022.

AMARAL, P. A. P. **Utilização da flotação por ar dissolvido associada a microfiltração para remoção de cianobactérias em águas de abastecimento**. 2011. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2011.

AMUDA, O. S.; AIKA, N. A. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in water treatment. **Water Science & Technology**, v. 58, n. 1, p. 47–56, 2008.

ANDRADE, L. S. Estudo do efeito de floculantes Rheomax no tratamento de rejeito de níquel. **Jornal de Iniciação Científica — CETEM**, 2015.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.

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

BALTAR, C. A. M. **Floculação**. In: DA LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (org.). Tratamento de Minérios. 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p. 497–523. (Cap. 12).

BALTAR, C. A. M. **Flotação no tratamento de minérios**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008.

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

BARROS, L. A. F. **Caracterização tecnológica de minério fosfático de Salitre Patrocínio-MG**. 2005. 434 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) — Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

BARROS, L. A. F. **Concentração de minérios fosfáticos**. In: CHAVES, A. P. (Org.). Teoria e prática do tratamento de minérios: flotação — o estado da arte no Brasil. São Paulo: Ed. Signus, 2006. v. 4, p. 83–122.

BASTOS, A. R.; AFONSO, J. C. Separação sólido-líquido: centrífugas e papéis de filtro. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 749–756, 2015.

BAUMANN, W. C. Coagulation and flocculation processes in water treatment. **Journal of the American Water Works Association**, v. 63, n. 5, p. 298–300, 1971.

BRASIL. **Ministério de Minas e Energia. Perfil do Fosfato**. Brasília: Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, 2009.

BRATBY, J. R. **Aplicação de flotação a ar dissolvido no tratamento de água e esgoto**. In: 12° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1983, Camboriú. Anais, 1983.

BRAZÃO, A. J. C.; SILVA, R. D. R.; VIVACQUA, C. A. Clarificação de águas de lavagem de filtros em estações de tratamento de água por coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 5, p. 865–876, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S1413-415220180112. Acesso em: 22 abr. 2025.

CHANDER, S.; FUERSTENAU, D. W. Interfacial properties and equilibrium in the apatite-aqueous solution system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 70, n. 3, p. 506–516, 1979.

CHAVES, A. P. **Teoria e prática do tratamento de minérios**. São Paulo: Oficina dos Textos, 2013.

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

CHAVES, A. P. **Desaguamento, espessamento e filtragem**. Coleção Teoria e prática do tratamento de minérios, v. 2, 4. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2013. 240 p.

CONCHA, F. **Solid-liquid separation in the mining industry**. 1. ed. Switzerland: Springer, 2014. 429 p.

COUTINHO, W. **Avaliação de desempenho da Estação de Tratamento dos córregos Ressaca e Sarandi afluentes à represa da Pampulha**. 2007. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSEL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. **Water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.

CUNHA, M. V. **Avaliação da dispersão na deslamagem e flotação de minério fosfático**. 2022. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) — Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá, MG, 2022.

DAVIS, M. L. **Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice**. New York: McGraw-Hill, 2010.

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.

DI BERNARDO, Ângela Silva. **Influência das condições de aplicação de polímeros catiônicos na eficiência da floculação**. 2000. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, Â. S.; FILHO, P. L. C. **Estudos de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2002.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, n. supl., p. 475–502, 2003.

EDZWALD, J. K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. **Water Science & Technology**, v. 27, n. 11, p. 21–35, 1993.

EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water Research**, v. 44, p. 2077–2106, 2010.

EL-SHALL, H.; ZHANG, P.; ABDEL-KHALEK, N. A.; EL-MOFTY, S. Beneficiation technology of phosphate: challenges and solutions. **Minerals & Metallurgical Processing**, v. 21, n. 1, p. 17–26, 2004.

ERIEZ. Página eletrônica. Disponível em: http://en-ca.eriez.com/Products/Index/Cavitationtube. Acesso em: jul. 2024.

ESTELITA, C. M. **Agrominerais fosfatados no Brasil**. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. (org.). Agrominerais – rochas e minerais industriais como fontes alternativas de nutrientes para a agricultura. Brasília: Embrapa, 2004. Disponível em: https://www.academia.edu/7441023/07_agrominerais_fosfato. Acesso em: 25 mai. 2025.

ESWARAIAH, C.; BISWAL, S. K.; MISHRA, B. K. Settling characteristics of ultrafine iron ores slimes. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 19, n. 2, p. 95, 2012.

ETCHEPARE, R.; OLIVEIRA, C.; RUBIO, J.; SILVA, R. **Aspectos ambientais nos setores mineiro e metalúrgico**. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2018. cap. 18, p. 797–844.

FRANÇA, S. C. A.; MASSARANI, G. **Separação sólido-líquido**. In: LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. Tratamento de Minérios. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2018. cap. 14, p. 595–647.

GONÇALVES, R. F.; LUDUVICE, M.; LIMA, M. R. P.; RAMALDES, D. L. C.; FERREIRA, A. C.; TELES, C. R.; ANDREOLI, C. V. **Desidratação de lodos de esgotos**. In: ANDREOLI, C. V. Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. Rio de Janeiro: Rima Artes e Textos, 2001. 287 p. (Programa de Pesquisa em Saneamento Básico — PROSAB, 2). cap. 3, p. 57–86.

GRIMA-OLMEDO, C.; BUTRAGUEÑO-MUÑOZ, J. A.; RAMÍREZ-GÓMEZ, A. Review of equipment for mine waste: from the conventional thickener to the deep cone for paste production. **Dyna Ingenieria e Industria**, v. 90, p. 359–365, 2015.

GUIMARÃES, F. A. V. **Revisão nos métodos de dimensionamento de espessadores e comparação dos modelos industriais**. 2010. 235 f. Dissertação (Mestrado) — Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

GUIMARÃES, E.; BELLEZA, S.; MOREIRA, A.; SILVA, K. V. **Tratamento de água pode trazer vantagens econômicas**. Disponível em: http://www.preparadordepolimeros.com.br. Acesso em: 10 jan. 2025.

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**. 1997. 249 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) — Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1997.

HANUMANTHA, K.; FORSSBERG, K. S. E. **Pulp chemistry in apatite — sodium oleate — sodium silicate flotation system**. In: BENEFICIATION OF PHOSPHATE THEORY AND PRACTICE. Littleton, CO: Society for Minerals, Metallurgy and Exploration Inc., 1993.

HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P. **Flotation of salt-type minerals**. In: FUERSTENAU, M. C. (Ed.). Flotation: Gaudin Memorial Volume. v. 1. New York: AIME, 1976. p. 197–272.

HEINRICH, E. W. **The geology of carbonatites**. Chicago: Rand McNally & Company, 1966. 607 p.

HEM, J. D. **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water**. 3. ed. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 1985.

HOOG, R. Flocculation dewatering. **International Journal of Mineral Processing**, v. 58, p. 223–236, 2000.

HUGHES, M. A. **Coagulation and flocculation — part I**. In: SVAROVSKY, L. (Ed.). Solid-liquid separation. 4. ed. New York: Butterworth-Heinemann, 2000. p. 104–129.

IFA; ARGUS MEDIA. **Phosphate rock resources & reserves**. 2023. Disponível em: https://www.fertilizer.org/wpcontent/uploads/2023/04/2023_Argus_IFA_Phosphate_Rock_Resources_and_Reserves_Final.pdf. Acesso em: jul. 2024.

JOHNSTON, D. J.; LEJA, J. Flotation behaviour of calcium phosphates and carbonates in orthophosphate solution. **Trans. Inst. Min. Metall.** (Section C: Mineral Process. Extrat. Metall.), v. 87, p. C237, 1978.

KAHN, H. **Caracterização de matérias primas minerais associadas a complexos alcalino-carbonáticos**. 1999. 216 f. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

KAMIWADA, W. Y.; ANDRADE, P. V.; REIS, A. G. dos. Emprego do cloreto de polialumínio em estudos de tratabilidade de água de abastecimento via coagulação, floculação e sedimentação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 25, n. 5, p. 667–676, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S1413-41522020020180005. Acesso em: 03 jan. 2025.

KLEIN, C.; DUTROW, B. J. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 724 p.

LEAL FILHO, L. S.; MARTINS, M.; HORTA, D. G. **Concentration of igneous phosphate ores via froth flotation: challenges and developments**. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 25., 2010, Brisbane. Proceedings — Brisbane: IMPC, 2010. p. 3–13.

LEITE, A. M. C. **Amidos modificados como floculantes de lama de rejeito de minério de ferro**. 2019. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) — Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019. Disponível em: http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/11905. Acesso em: 03 jan. 2025.

LÉDO, P. G. S. **Flotação por ar dissolvido na clarificação de águas com baixa turbidez utilizando sulfato de alumínio e sementes de Moringa oleífera como coagulantes**. 123 f. Tese [Douto-

rado em Engenharia Química] – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

LUZ, A. D.; SAMPAIO, J.; FRANÇA, S. *et al*. **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; FRANÇA, S. C. A. **Água no processamento mineral**. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Orgs.). Tratamento de minérios. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2018. p. 755–796.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Introdução ao tratamento de minérios**. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Orgs.). Tratamento de minérios. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 1–23.

MAGALHÃES, E. R. B. **Avaliação de floculante natural à base de Moringa oleifera no tratamento de água produzida na indústria do petróleo: aplicação da técnica combinada floculação/flotação**. 2014. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MATIS, K. A. **Flotation science and engineering**. New York: Marcel Dekker, 1994.

MASON, B. H. **Princípios de geoquímica**. São Paulo: Editora da USP; Ed. Polígono, 1971.

MERMA, A. G. **Aspectos fundamentais da bioflotação do sistema apatita-quartzo usando a bactéria Rhodococcus opacus como biorreagente**. 2012. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro/PUCRJ, Rio de Janeiro, 2012.

MEDEIROS, C. O.; LIMA, R. R.; MARTINS, R. A.; BUENO, K. L.; DIEL, J. V.; RODRIGUES, L. M.; SOUZA, T. R. **Estudo da sedimentação para o tratamento de água de processo de indústria beneficiadora de arroz**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2014. São Paulo: Blucher, 2015. p. 9458-9463. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2. ISSN 2359-1757. DOI:10.5151/chemeng-cobeq2014-1935-16796-133460.

METSO CORPORATION. **Basics in minerals processing**. 2018.

NUNES, D. G. **Tratamento de efluente da indústria mineral utilizando uma unidade piloto de flotação por ar dissolvido**. In: Jornada de Iniciação Científica, 17., Rio de Janeiro, 2009. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009.

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

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

OFORI AMANKONAH, J.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMABHAN, K. P. Mineral-solution equilibria in sparingly soluble minerals systems. **Colloids and Surfaces**, v. 15, p. 309-333, 1985.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. **Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011.

OLIVEIRA, M. L. M. de; LUZ, J. A. M. da; LACERDA, C. M. M. **Espessamento e filtragem**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Departamento de Engenharia de Minas, 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 dolomite phosphate pebble in double reverse fine flotation process. **Minerals and Metallurgical Processing**, v. 22, n. 1, p. 23-30, 2005.

PEREIRA, A. M. F. **Simulação dinâmica e controle de nível da interface e concentração de sólidos na descarga de espessadores sujeitos à adição de floculante**. 2021. 105 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Instrumentação, Controle e Automação de Processos de Mineração) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2021.

PEREIRA, V. B. **Sedimentação de lama de minério de ferro com alto teor de manganês**. 2019. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) — Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

PINHEIRO, V. S.; BALTAR, C. A. M.; LEITE, J. Y. P. Influência da qualidade da água na flotação de quartzo com amina. **Holos**, 2010, n. 3, p. 28-36.

PHI TECNOLOGIA AMBIENTAL. **SAT-30BP: manual de instalação e operação**. 1. ed. Cachoeirinha-RS, 2019. 2 p. v. 1.

RAO, S. R.; FINCH, J. A. Reagent effects on selectivity in flotation of sulfide minerals. **Minerals Engineering**, v. 2, n. 1, p. 65-77, 1989.

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

RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Editora Blucher, 2009. p. 91-135, 219-233.

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

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

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 3, p. 139-155, 2002.

SANTOS, F. J. D.; RITA, E. S. S. **Gerenciamento do resíduo gerado na clarificação de água da RLAM**. Monografia de pós-graduação – Escola Politécnica, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2002.

SANTOS, M. A.; CAPPONI, F.; ATAÍDE, C. H.; *et al*. Flotation performance of phosphate ore before and after dissolved air flotation water treatment. **Revista Brasileira de Engenharia de Minas**, v. 70, n. 2, p. 1-10, 2017.

SANTOS, F. S. S. M. **Optimização da unidade de desidratação de lamas da estação de tratamento de águas residuais da UNICER – Santarém**. 2011. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

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**. 2014. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2014.

SCHOENHALS, M. **Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola**. 2006. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

SCHOLZ, M. **Coagulation and flocculation**. In: Wetlands for Water Pollution Control. p. 37-46, 2016.

SILVA, G. A.; LOPES, A. S. Phosphate fertilizers in Brazil: production and use. **Rev. Fac. Agron. (Maracay)**, v. 17, p. 1-12, 1991.

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

SOLARI, J. A.; GOCHIN, R. J. **Fundamental aspects of microbubbles flotation**. In: RALSTON, J.; LASKOWSKI, J. S. (Eds.). Colloid chemistry in mineral processing. Development in Mineral Processing, v. 12. Amsterdam: Elsevier, 1992. p. 395-418.

SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMABHAN, K. P. Effects of dissolved mineral species on the dissolution/precipitation characteristics of calcite and apatite. **Colloids and Surfaces**, v. 15, p. 295-307, 1985.

SOMASUNDARAN, P.; OFORI AMANKONAH, J.; ANANTHAPADMABHAN, K. P. Mineral-solution equilibria in sparingly soluble minerals systems. **Colloids and Surfaces**, v. 15, p. 309-333, 1985.

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

SOUSA, P. A. **Espessamento de polpas**. 2012. 49 f. Monografia – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SOUZA, A. E. **Balanço mineral brasileiro**. 2001. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/fosfato.pdf. Acesso em: 03/2024.

SOUZA, A. E.; CARDOSO, V. R. S. **Sumário mineral brasileiro 2008: fosfato**. Departamento Nacional da Produção Mineral, 2008. 2 p. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br.

SOUZA, A. E. **Fosfato. Balanço Mineral**, Brasília, v. 1, p. 1-31, 2001.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2005.

TAVARES, L. M.; PERES, A. E. C. **Tratamento de minérios: práticas laboratoriais**. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2010.

UDDIN, S.; MIRNEZAMI, M.; FINCH, J. A. A surface charge characterization device using sedimentation potential for single and mixed particle systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 371, p. 64-70, 2010.

UNESI, M.; NOAPARAST, M.; SHAFAEI, S. Z.; JORJANI, E. The effects of ore properties on characterization of suspension in settling and compression. **International Journal of Mining and Geo-Engineering**, v. 48, n. 1, p. 101-114, 2014.

USGS. **United States Geological Survey. Phosphate rock**. Mineral Commodity Summaries. Reston, 2009c. Disponível em: http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/mcs. Acesso em: 05 de janeiro de 2025.

VALADÃO, G. E. S.; ARAÚJO, A. C. **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

VREUGDE, H. Flocculation mechanisms in water treatment. **Journal/Publisher**, 1975.

WAKEMAN, R. J. **Liquid-solid separation**. Thermopedia, 2011.

WANG, Y.; YU, F. Effects of metallic ions on the flotation of spodumene and beryl. **Journal of China University of Mining & Technology**, v. 17, n. 1, p. 35-39, 2007.

ZHONG, K.; VASUDEVAN, T. V.; SOMASUNDARAN, P. Flotability of apatites of different type and origin: role of surface area and porosity. **International Journal of Mineral Processing**, v. 38, p. 177-188, 1993.

APÊNDICE

Tabela 5.1 – Tabela ANOVA para R2.

Fonte	GL	SQ Seq	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	17	377,901	377,901	22,229	27,360	0,000
Componente Somente						
Linear	2	68,155	106,490	53.245,000	65,530	0,000
A*B	1	171,681	178,505	178,505	219,680	0,000
A*C	1	24,653	25,181	25,181	30,990	0,000
B*C	1	1,695	1,695	1,695	2,090	0,179
Componente * pH						
Linear	3	14,322	24,591	8,197	10,090	0,002
A*pH	1	12,870	23,984	23,984	29,520	0,000
B*pH	1	1,451	0,389	0,389	0,480	0,505
C*pH	1	0,000	0,231	0,231	0,650	0,631
Quadrático	3	11,022	11,022	3,674	4,520	0,030
A*B*pH	1	4,247	4,541	4,541	5,590	0,040
A*C*pH	1	6,145	5,960	5,960	7,330	0,022
B*C*pH	1	0,630	0,630	0,630	0,780	0,399
Componente * C (mg/L)						
Linear	3	62,105	68,200	22,733	27,980	0,000
A*C (mg/L)	1	0,730	1,840	1,840	2,260	0,163
B*C (mg/L)	1	60,492	65,330	65,330	80,400	0,000
C*C (mg/L)	1	0,883	0,727	0,727	0,900	0,366
Quadrático	3	24,268	24,268	8,089	9,960	0,002
A*B*C (mg/L)	1	23,474	23,840	23,840	29,340	0,000
A*C*C (mg/L)	1	0,761	0,774	0,774	0,950	0,352
B*C*C (mg/L)	1	0,032	0,032	0,032	0,040	0,846
Erro de Resíduos	10	8,126	8,126	0,813	* * *	* * *
Total	27	38,603	* * *	* * *	* * *	* * *

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.2 – Sumário do Modelo para R2.

S	R^2	$R^2_{(aj.)}$	PRESQ	$R^2_{(pred.)}$
0,901428	97,90%	94,32%	78,3601	79,70%

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.3 – Tabela ANOVA para R3.

Fonte	GL	SQ Seq	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	17	195,948	195,948	11,526	22,350	0,000
Componente Somente						
Linear	2	29,132	56,760	28,380	55,040	0,000
Quadrático	3	117,879	117,879	39,293	76,200	0,000
A*B	1	99,717	104,027	104,027	201,740	0,000
A*C	1	17,140	17,479	17,479	33,900	0,000
B*C	1	1,023	1,023	1,023	1,980	0,189
Componente * pH						
Linear	3	7,770	14,751	4,917	9,540	0,003
A*pH	1	7,115	14,090	14,090	27,320	0,000
B*pH	1	0,586	0,376	0,376	0,730	0,413
C*pH	1	0,069	0,293	0,293	0,570	0,468
Quadrático	3	8,514	8,514	2,838	5,500	0,017
A*B*pH	1	2,377	2,523	2,523	4,890	0,051
A*C*pH	1	4,983	4,763	4,763	9,240	0,012
B*C*pH	1	1,155	1,155	1,155	2,240	0,165
Componente * C (mg/L)						
Linear	3	26,001	27,116	9,039	17,530	0,000
A*C (mg/L)	1	0,025	0,029	0,029	0,060	0,818
B*C (mg/L)	1	25,387	26,412	26,412	51,220	0,000
C*C (mg/L)	1	0,589	0,595	0,595	1,150	0,308
Quadrático	3	6,650	6,650	2217,000	4,300	0,034
A*B*C (mg/L)	1	6,322	6,478	6,478	12,560	0,005
A*C*C (mg/L)	1	0,079	0,092	0,092	0,180	0,682
B*C*C (mg/L)	1	0,250	0,250	0,250	0,480	0,502
Erro de Resíduos	10	5,157	5,157	0,516	* * *	* * *
Total	27	201,104	201,104	* * *	* * *	* * *

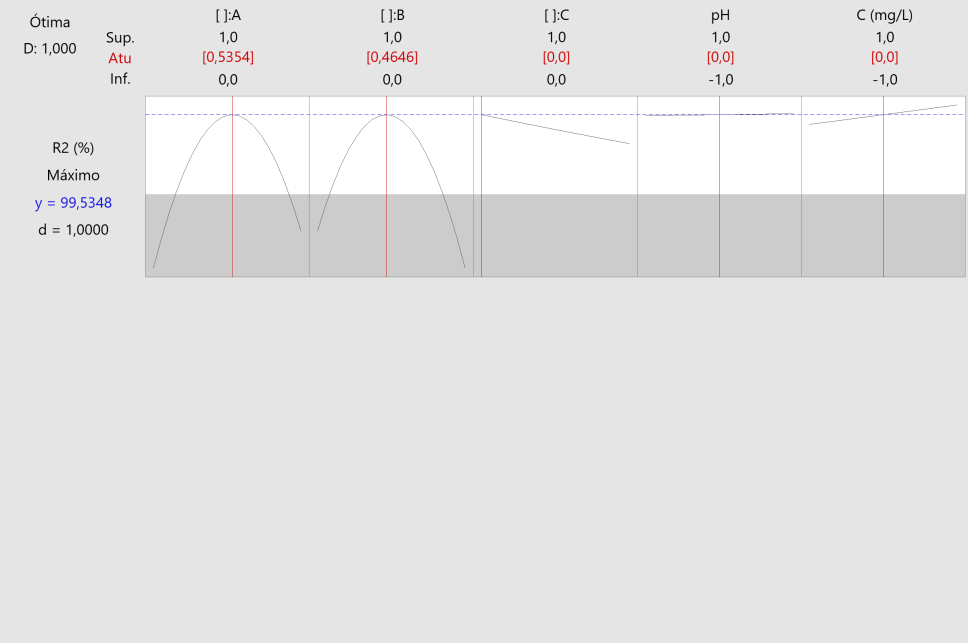
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.4 – Sumário do Modelo para R3.

S	R^2	$R^2_{(aj.)}$	PRESQ	$R^2_{(pred.)}$
0,718096	97,44%	93,08%	70,0119	65,19%

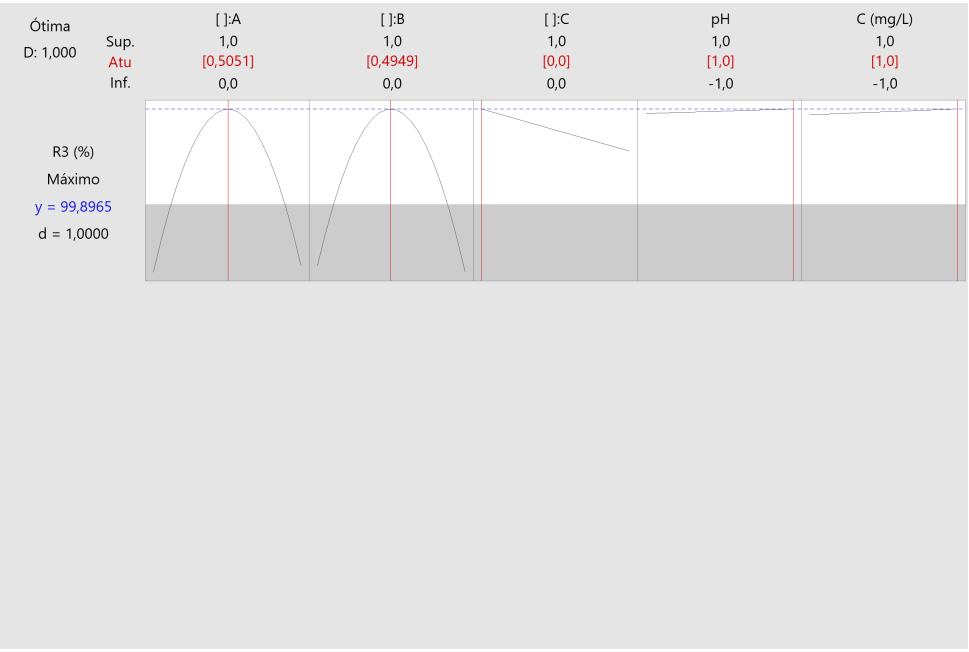
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.1 – Otimização da Resposta 2.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.2 – Otimização da Resposta 3.



Fonte: Próprio autor.