

# **Aplicação do processo de flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes e na recuperação de finos da indústria mineral**

**Daniel Guedes Nunes**

Bolsista de Iniciação Científica – BIC/MCT/CETEM, Engenharia Química, UFRJ.

**Hudson Jean Bianchini Couto**

Orientador, Eng. Químico, D. Sc.

**Silvia Cristina Alves França**

Co-orientadora, Eng. Química, D. Sc.

## **Resumo**

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

## **1. Introdução**

O processo de flotação vem sendo utilizado desde o início do século XX na separação seletiva de minerais, e mais recentemente, no tratamento de efluentes em escala industrial. Esse processo consiste na adesão de bolhas de ar introduzidas no sistema à fase dispersa (partículas), sendo o conjunto formado bolha-partícula carregado para a superfície da célula de flotação onde ocorre a recuperação das partículas.

O interesse no reuso de água de processo, devido ao seu custo cada vez mais elevado, aliado à necessidade de adequação de efluentes às legislações vigentes, tem motivado o setor industrial e centros de pesquisa a buscar processos alternativos e eficientes para o tratamento de efluentes. (Tessele et al., 1998; Rodrigues e Rubio, 2007).

A FAD possui a vantagem de gerar bolhas de tamanho bastante reduzido, na faixa de 10 – 100  $\mu\text{m}$ , característica de grande interesse para a flotação, pois quanto menor o tamanho das bolhas geradas, maior é a área interfacial de contato bolha-partícula e maior é a eficiência do processo. A geração de bolhas da FAD é feita saturando-se com ar parte do efluente tratado (ou água) em tanques sob pressões manométricas moderadas (4 – 6 atm). Em seguida, o líquido sofre uma descompressão súbita após ser liberado em uma válvula agulha ou em dispositivos de restrições de fluxo, o que promove a liberação do ar supersaturado (além da saturação à pressão atmosférica) em forma de micro-bolhas.

Esse processo possui maior aplicabilidade quando a diferença de massa específica das fases (particulada e

contínua) é pequena. Desta forma, uma etapa de pré-tratamento (coagulação/floculação) do efluente é requerida para formação de flocos, cujas propriedades de maior tamanho e menor massa específica que as partículas originais, são de fundamental importância para o processo, principalmente para efluentes minerais constituídos de partículas com massa específica relativamente alta.

Neste contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) no tratamento de efluentes da indústria mineral visando ao reuso de água de processo e, paralelamente, à recuperação de finos gerados por essas indústrias, que geralmente são descartados em barragem de rejeitos. Como objetivo específico visou à aplicação da técnica de planejamento experimental no tratamento de um efluente sintético de rocha fosfática, simulando um efluente de indústrias produtoras de fertilizantes. 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, foram avaliadas.

## 2. Materiais de Métodos

### 2.1. Materiais

O material escolhido para os estudos iniciais foi a rocha fosfática por representar uma importante fonte de fósforo na indústria de fertilizantes, o qual foi utilizado nos ensaios de otimização das condições experimentais em batelada e posteriormente será utilizado no processo contínuo (piloto). Para o condicionamento (pré-tratamento) foi utilizado o coagulante sulfato de alumínio da VETEC e como agente floculante o Flotigam® da Clariant. Na regulagem do pH foram usadas soluções de hidróxido de sódio (1 M) e ácido clorídrico (1 M).

### 2.2. Preparação da amostra

As alíquotas para estudo foram coletadas a partir de uma pilha de 310 kg de rocha fosfática, quarteada para 25 kg, de onde foram retiradas as alíquotas de 1 kg para o beneficiamento e análises executadas nesse trabalho.

### 2.3. Caracterização da amostra

A amostra foi caracterizada quanto à sua distribuição granulométrica por peneiramento a úmido, em uma série de peneiras *Tyler*, sendo a fração de finos abaixo de 37  $\mu\text{m}$  (400 *Mesh*) analisada no equipamento da *Malvern Instruments*, modelo Mastersizer 2000SM®, que utiliza o princípio do espalhamento de luz para a determinação da distribuição das partículas na faixa de diâmetro entre 0,1 – 2000  $\mu\text{m}$ . A massa específica da rocha fosfática foi determinada pelo método clássico de picnometria com água.

### 2.4. Experimentos de FAD

Os ensaios de FAD foram conduzidos em batelada utilizando o aparato experimental apresentado na Figura 1. A coluna foi previamente carregada com a suspensão de finos e imediatamente agitada a uma rotação de 300 rpm. Em seguida o coagulante foi adicionado, mantendo a agitação rápida por 1 min, e o pH da suspensão foi ajustado para o valor pré-estabelecido (pH inicial em torno de 8,3). A rotação foi então reduzida para 70 rpm (mistura lenta) durante 10 min, sendo o floculante adicionado aos 5 min. Logo após esta etapa, a agitação foi interrompida e o líquido saturado com ar, proveniente do tanque de pressurização, foi descartado para a coluna, promovendo o processo de flotação. A pressão de saturação do ar utilizada foi de 4 bar (400 kPa), baseado nos

testes de otimização da geração de bolhas previamente realizado (Nunes et al., 2007) A quantidade de líquido saturado com ar foi controlada de acordo com a razão de reciclo prevista para o teste. Depois de 7 min de flotação (tempo suficiente para ascensão das bolhas de ar), amostras do clarificado foram coletadas para análise de sólidos suspensos e posterior cálculo da eficiência de remoção.

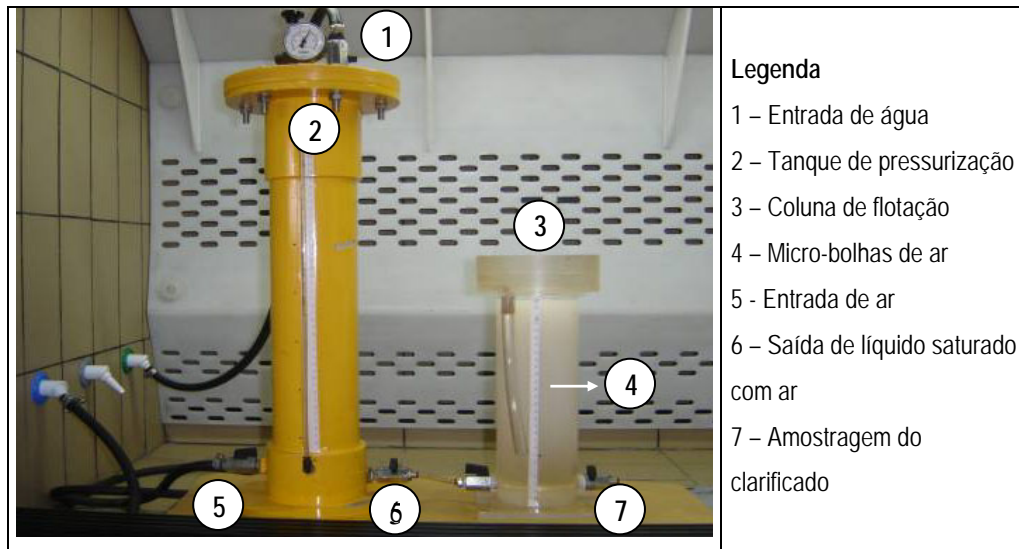


Figura 1. Aparato experimental de FAD em escala de bancada.

## 2.5. Determinação de sólidos suspensos totais.

A concentração de sólidos suspensos totais (SST) foi obtida conforme preconizado no *Standard Methods* (APHA, 2005).

## 2.6. Eficiência de separação ( $\eta$ )

A eficiência de remoção de partículas foi calculada em função do teor de SST na alimentação ( $SST_0$ ) e no clarificado (SST), além do volume final (V) e inicial ( $V_0$ ) na coluna de flotação, de acordo com a Equação 1. A razão  $V/V_0$  é usada para corrigir a eficiência do processo devido a diluição do efluente com água saturada com ar, considerando desta forma a eficiência obtida apenas pelo processo de flotação.

$$\eta (\%) = \left( 1 - \frac{SST \cdot V}{SST_0 \cdot V_0} \right) \quad (1)$$

Nos experimentos realizados em batelada, a quantidade de água saturada com ar introduzida na coluna de flotação, em relação à quantidade de efluente a ser tratado, é quantificada pela razão de reciclo ( $R_r$ ) definida na Equação 2 (Zouboulis & Avranas, 2000; Al-Shamrani et al., 2001; Couto et al., 2004):

$$R_r (\%) = \left( \frac{V - V_0}{V_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

## 2.7. Planejamento experimental

O planejamento experimental fatorial completo  $2^k$  foi utilizado para avaliar o efeito de variáveis operacionais (variáveis independentes ou fatores) na eficiência do processo (variável dependente ou resposta). Os fatores

testados foram: concentração de coagulante ( $C_c$ ), concentração de floculante ( $C_f$ ), pH do efluente, razão de reciclo ( $R_r$ ) e rotação empregada na etapa de mistura lenta de crescimento dos flocos ( $R_o$ ), sendo admitida, para cada variável, uma faixa de operação localizada entre  $-1$  e  $+1$  (faixa normalizada), dentro de um domínio operacional pretendido.

Foram realizados dois planejamentos seqüenciais, sendo que no primeiro foram estudadas as faixas presentes na Tabela 1, gerando 16 experimentos combinando todos os 4 fatores ( $2^4$ ). No segundo planejamento foram fixadas algumas condições ótimas do primeiro (pH = 6,5 e  $R_r$  = 30%) e repetida as faixas de  $C_c$ . Além disso, foram testadas as condições de  $C_f$  iguais a 1, 10,5 e 20 mg/L e utilizada a seguinte faixa de  $R_o$ : 50, 70 e 90 rpm para os níveis  $-1$ , 0 e  $+1$ , respectivamente, totalizando 8 experimentos para os três fatores ( $2^3$ ). Nos experimentos do segundo planejamento a adição de floculante foi realizada previamente no tanque de saturação do ar para verificar o efeito do menor tamanho de bolha (Nunes et al., 2007) na eficiência do processo. Para os dois planejamentos foi realizada uma triplicata no ponto central para avaliar o erro experimental.

Tabela 1. Faixas operacionais das variáveis investigadas para avaliar a eficiência do processo de FAD.

Níveis	$C_c$ (mg/L)	$C_f$ (mg/L)	pH (-)	$R_r$ (%)
-1	100	0	5,0	10
0	300	10	6,5	30
+1	500	20	8,0	50

### 3. Resultados

#### 3.1. Distribuição de tamanho de partículas

Na Figura 2 (a) é apresentada a distribuição de tamanho das partículas da rocha fosfática obtida com o peneiramento a úmido. Observa-se que cerca de 37% da amostra encontra-se com granulometria abaixo de  $37 \mu\text{m}$  (400 Mesh Tyler), fração de finos utilizada nos testes de flotação por ar dissolvido.

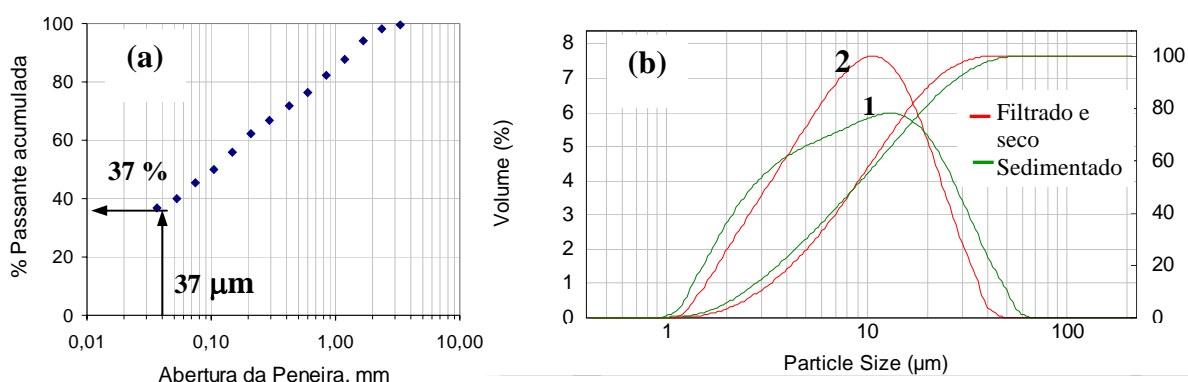


Figura 2. Distribuição de tamanho da amostra de rocha fosfática.

A suspensão de finos, obtida após o peneiramento a úmido, foi mantida em repouso por 24 h e, em seguida, procedeu-se uma sifonagem do sobrenadante para remoção das partículas muito finas ( $\sim 0,1 \mu\text{m}$ ). O material

sedimentado foi analisado quanto à distribuição de tamanhos, obtendo-se a curva 1 na Figura 2 (b). A curva 2 representa o resultado obtido após filtragem, secagem, desagregação e re-peneiramento a seco do sedimento em 400 malhas. As faixas de tamanho situaram-se entre, aproximadamente, 1 a 40  $\mu\text{m}$  para as partículas re-peneiradas a seco e 1 a 60  $\mu\text{m}$  para as partículas apenas sedimentadas, enquanto que os valores de diâmetro médio encontraram-se próximos nos dois casos em torno de 10  $\mu\text{m}$ .

Por questões operacionais, melhor aproveitamento dos sólidos e ainda tendo em vista o maior consumo de polpa nos ensaios contínuos que serão realizados futuramente em uma unidade piloto, optou-se apenas pela sifonagem da suspensão de finos após 24 h de sedimentação e posterior ajuste da concentração de sólidos da polpa obtida para o valor utilizado nos ensaios de flotação (1% m/v).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de eficiência do processo de FAD para todas as condições operacionais testadas nos planejamentos experimentais. Em alguns experimentos do primeiro planejamento (4,7,8,10,12 e 14), foi verificado visualmente a formação de grande quantidade de sedimentos no fundo da coluna após o processo de flotação, o que torna os valores de eficiência desses experimentos pouco representativos em relação à remoção de sólidos pelo processo de FAD. Este fato está, em parte, associado a menor razão de reciclo utilizada, ou seja, menor volume de líquido saturado com ar e, conseqüentemente, menor número de bolhas disponível, prejudicando o arraste dos sólidos por flotação. Não obstante, para a maioria desses experimentos, o pH elevado (pH = 8) favoreceu a formação de flocos mais densos e mais susceptíveis a serem sedimentados. Para os demais experimentos foi verificada pouca ou nenhuma sedimentação de sólidos.

Para os experimentos 9, 11,15 e 16, nos quais foram obtidas as melhores eficiências, ocorreu a formação de uma larga espessura de espumas de sólidos flotados, associado a maior razão de reciclo e maior concentração de floculante utilizados nesses experimentos. A utilização de uma maior concentração de floculante favoreceu a formação de uma espuma mais estável, em função do aumento da hidrofobicidade dos flocos e queda da tensão superficial da solução. Em relação a maior razão de reciclo, o processo foi melhorado devido a maior quantidade de bolhas disponibilizadas para promover a adesão e remoção dos sólidos por flotação.

Tabela 2. Eficiência do processo de FAD para todas as combinações do planejamento experimental

Primeiro planejamento						Segundo planejamento			
Exp.	C <sub>c</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L)	pH	R <sub>r</sub> (%)	$\eta$ (%)	C <sub>c</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L)	R <sub>o</sub> (rpm)	$\eta$ (%)
1	100	0	5,0	10	<b>29,5</b>	100	1	50	<b>85,6</b>
2	100	0	5,0	50	<b>31,0</b>	100	1	90	<b>79,6</b>
3	100	0	8,0	10	<b>56,1</b>	100	20	50	<b>90,6</b>
4	100	20	5,0	10	<b>79,1</b>	100	20	90	<b>81,0</b>
5	500	0	5,0	10	<b>60,5</b>	500	1	50	<b>92,1</b>
6	100	0	8,0	50	<b>22,7</b>	500	1	90	<b>93,6</b>
7	100	20	8,0	10	<b>76,4</b>	500	20	50	<b>96,6</b>
8	500	20	5,0	10	<b>75,3</b>	500	20	90	<b>96,4</b>
9	100	20	8,0	50	<b>85,6</b>	300	10,5	70	<b>92,1</b>
10	500	0	8,0	50	<b>77,4</b>	300	10,5	70	<b>90,6</b>

11	500	20	5,0	50	<b>93,8</b>	300	10,5	70	<b>90,2</b>
12	500	20	8,0	10	<b>88,4</b>				
13	500	0	5,0	50	<b>60,1</b>				
14	500	0	8,0	10	<b>70,2</b>				
15	100	20	5,0	50	<b>85,3</b>				
16	100	20	8,0	50	<b>90,1</b>				
17	300	10	6,5	30	<b>84,3</b>				
18	300	10	6,5	30	<b>84,6</b>				
19	300	10	6,5	30	<b>82,5</b>				

Foram obtidos bons resultados na condição do ponto central do planejamento (experimentos 17, 18 e 19) com eficiência em torno de 84% de remoção de sólidos, o que, após uma avaliação de custo x benefício, pode representar as melhores condições operacionais do processo. Em relação ao segundo planejamento, de uma forma geral foram obtidas boas eficiências de remoção acima de 80% para todos os experimentos, chegando a 96% em alguns casos (experimentos 7 e 8), em função da utilização de algumas condições já otimizadas e também devido a adição do floculante no tanque de pressurização do ar. A segunda explicação é confirmada pelos valores de eficiência médio encontrados para os experimentos 9, 10 e 11 (ponto central nas mesmas condições do primeiro planejamento) de cerca de 91%, valor maior que a média do primeiro planejamento no ponto central de 84%, quanto a adição do floculante foi feita diretamente na coluna de flotação. Foi mostrado que esta forma de condicionamento do floculante promove uma diminuição do tamanho de bolha gerada e um aumento do seu número (Nunes et al., 2007), melhorando o processo de flotação. O erro associado para a tréplica do ponto central foi de 2,3% para o primeiro planejamento e de 2% para o segundo, considerado igual a duas vezes o valor do desvio padrão, para 95% de confiança.

#### 4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a melhor faixa de pH para a flotação por ar dissolvido dos sólidos finos de fosfato é àquela compreendida entre 5,0 e 6,5, utilizando concentrações de coagulante e floculante entre 300 – 500 mg/L e 10 - 20 mg/L, respectivamente. Além disso, um mínimo de 30% de razão de reciclo foi necessário para obtenção de eficiências de remoção acima de 90%. Considerando que apenas um pequeno ganho de eficiência foi obtido aumentando os valores das variáveis  $C_c$ ,  $C_f$  e  $R_r$  de intermediário para elevado (do nível 0 para +1 do planejamento), o ponto central avaliado representa a melhor condição operacional do processo em termos de relação custo-benefício. Para o segundo planejamento realizado, foram obtidas eficiências de remoção de partículas de até 96%, em algumas condições já otimizadas (primeiro planejamento) e adicionando o floculante previamente no tanque de saturação do ar, o que melhora a formação de bolhas do processo.

O planejamento experimental realizado foi útil para estabelecer, a partir de um número reduzido de experimentos, as melhores condições a serem utilizadas em testes futuros para avaliar o processo contínuo de flotação por ar dissolvido, em uma unidade piloto, para remoção de sólidos finos.

## 5. Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão da Bolsa de Iniciação Científica, por intermédio do PIBIC/CETEM.

## 6. Referências Bibliográficas

AL-SHAMRANI, A. A., JAMES, A., XIAO, H. Separation of Oil from Water by Dissolved Air Flotation”, **Colloids and Surfaces A: PEA**, v. 209, n. 1, pp. 15-26, 2002.

APHA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21<sup>st</sup> Edition, (Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E., Editors), American Public Health Association, Washington, D. C., 2005, 1368 p.

Couto, H. J. B., Melo, M. V. e Massarani, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 01, pp. 83–91, 2003.

NUNES, D. G., FRANÇA, S. C. <sup>a</sup>, COUTO, H. J. B. Estudo da Distribuição de Tamanho de Bolhas do Processo de Flotação por Ar Dissolvido para a Recuperação de Finos da Indústria Mineral, **Anais da XIV Jornada de Iniciação Científica - CETEM**, 2007, Rio de Janeiro-RJ, (edição eletrônica), Julho, 7p,

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, pp.1-13, 2007.

Tessele, F., Rubio, J., Misra, M. Removal of Hg, As and Se ions from gold cyanide leach solutions by dissolved air flotation, **Minerals Engineering**, 11, v. 6, pp. 535–543, 1998.

ZOUBOULIS, A.I., e AVRANAS, A, Treatment of Oil in Water Emulsions by Coagulation and Dissolved Air Flotation, **Colloids and Surfaces**, v, 172, pp, 153-162, 2000.