

Ministério da Educação
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral
PPGEMinas - UFPE

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

Por
Viviane da Silva Pinheiro

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Recife, 2011

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

**Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral-PPGEMinas, como
parte dos requisitos para obtenção do Título de**

**MESTRE EM ENGENHARIA MINERAL
Área de concentração: Rochas e Minerais Industriais**

**Por
Viviane da Silva Pinheiro.**

Recife, 2011

Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

- P654a Pinheiro, Viviane da Silva.
 Aplicação de flotação por ar dissolvido para
 tratamento de águas duras da região Seridó-RN / Viviane
 da Silva Pinheiro. - Recife: O Autor, 2011.
 vii, 63 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de
 Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em
 Engenharia Mineral, 2011.
 Inclui Referências Bibliográficas e Anexos.
1. Engenharia Mineral. 2.Flotação Iônica. 3. Remoção
 de Cátions. 4.Qualidade da Água – Nordeste - Brasil
 I.Baltar, Carlos Adolpho Magalhães (Orientador).
 II Título



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA

DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

VIVIANE DA SILVA PINHEIRO

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MINERAIS INDUSTRIAIS

A comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência do
Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar, considera a candidata.

VIVIANE DA SILVA PINHEIRO, Aprovada.

Recife, 18 de Fevereiro de 2011.

Dr. CARLOS ADOLPHO MAGALHÃES BALTAR - Orientador (UFPE)

Drº. ANTONIO EDUARDO CLARK PERES - Primeiro Examinador Externo (UFMG)

Dr. MAURICIO ALVES DA MOTTA SOBRINHO - Segundo Examinador Externo (UFPE)

Dr. ÁUREO OCTÁVIO DEL-VECCHIO MACHADO - Terceiro Examinador Interno (UFPE)

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Minerais e Rochas Industriais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar
(DEMINAS - UFPE)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Eduardo Clarck Peres
(DEMIN - UFMG)

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
(DEQ - UFPE)

Prof. Dr. Áureo Octávio Del Vecchio Machado
(DEMINAS - UFPE)

Coordenador do PPGEMinas:

Prof. Dr. Júlio César de Souza
Departamento de Engenharia de Minas, UFPE

Recife, 2011

*A minha família,
Ivaneide (mãe), Pinheiro (pai),
Fábio e Vítor (irmãos)*

*E com muito carinho ao
meu noivo, Renato Dantas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Adolpho Magalhães Baltar, pela orientação, dedicação, paciência e amizade que contribuíram para o crescimento profissional, os meus sinceros agradecimentos.

Ao Professor José Yvan por ter me proporcionado amadurecimento profissional nos últimos anos e bem como pelas contribuições no desenvolver de todo o trabalho.

A Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao PPGEM pela infra-estrutura e qualidade de ensino oferecida durante o curso.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) pela infra-estrutura e disponibilidade do Laboratório de Processamento Mineral e Resíduo (LPMR) para a realização dos experimentos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Desenvolvimento Tecnológico Industrial (DTI-3).

Ao Laboratório do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) da UFRN, a Klismeryane e a bolsista pela realização dos ensaios de tensão superficial.

A secretaria e aos professores do PPGEM, pela dedicação e agendamento das aulas em horários compatíveis com a minha permanência em Recife.

A todos os amigos do Laboratório de Processamento Mineral e Resíduos (LPMR) pelos momentos de descontração e companhia nas viagens semanais.

A Renato, pelo amor, carinho e compreensão que mesmo distante esteve presente me incentivando durante todo o mestrado.

Aos meus pais, José Pinheiro Filho e Ivaneide Silva Pinheiro, e aos meus irmãos Fábio e Vítor pelo apoio e paciência.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	III
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 QUALIDADE DA ÁGUA	4
3.2 TEORIA DA FLOTAÇÃO	7
3.2.1 Aspectos Fundamentais da flotação de minérios.....	7
3.2.2 Etapas da Flotação	8
3.2.3 Flotação por ar Dissolvido – FAD.....	12
3.2.3.1) A geração de microbolhas em sistemas FAD	12
3.2.3.2) Componentes de um Sistema FAD	13
3.2.2.3) Mecanismos envolvidos na interação entre microbolhas de ar e partículas...	14
3.3 FLOTAÇÃO IÔNICA.....	15
3.3.1 Princípios básicos	15
3.3.2 Tipo e Concentração do Coletor.....	16
3.3.3 Efeito do pH	17
3.3.4 Cinética de flotação	18
3.3.5 Aplicações da Flotação Iônica.....	19
3.4 ÁGUA NA FLOTAÇÃO	19
3.4.1 – Influência da Qualidade.....	20
3.4.2 – Reaproveitamento.....	21
3.4.3 - Influência dos íons presentes em água no potencial eletrocinético.....	23
3.5 COLETORES UTILIZADOS NO ESTUDO.....	25
3.5.1 Amina	26
3.5.2 Ácido carboxílico	27
4. EXPERIMENTAL	29

4.1. MATERIAIS	29
4.1.1 Amostras.....	29
4.1.2 Reagentes.....	30
4.1.3 Equipamentos	31
4.2 METODOLOGIA.....	32
4.2.1 Caracterização da água	32
4.2.2 Caracterização do Precipitado	34
4.2.3 Testes de flotação iônica	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 A ÁGUA DE CURRAIS NOVOS/RN.....	37
5.1.1 Caracterização	37
5.1.2 Alcalinização	38
5.2 FLOTAÇÃO DE ÍON	38
5.2.1 Efeito do pH e da Concentração do Coletor.....	38
5.2.2 Efeito do Tempo de Condicionamento.....	44
5.2.3 Efeito da Pressão de Saturação.....	44
5.2.4 Efeito da Velocidade de Agitação	45
5.2.5 Tensão Superficial (γ).....	46
5.2.6 Caracterização química e mineralógica dos sólidos flotados	49
5.3 APLICAÇÃO NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO.....	50
5.3.1 Flotação de quartzo.....	50
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
7. CONCLUSÕES.....	54
REFERÊNCIAS	55
ANEXOS.....	61
ANEXO 1 – Mapa de Localização da mina Brejuí	62
ANEXO 2 - Publicações associadas à dissertação	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Tubulação de água obstruída por óxidos de cálcio (Mendonça <i>et al.</i> , 2008).	2
Figura 2- Forças atuantes na interface ar/líquido.	8
Figura 3 - Linhas de fluxo hidrodinâmico de partículas minerais em fluido ao redor de bolhas de ar. a) colisão de partículas de tamanho intermediário; b) desvio de partículas finas pelas linhas de fluxo ao redor de bolhas grossas.	10
Figura 4 - Ângulo de contato formado entre a bolha de ar e superfície mineral com ilustração da hidrofobicidade das partículas.	11
Figura 5 - Esquema da flotação iônica, formação do subtrato e interação com bolhas de ar.	16
Figura 6 - Efeito da concentração do coletor na porcentagem de recuperação da flotação iônica. Adaptado de Nicol <i>et al.</i> , 1992.	17
Figura 7 - Cinética da flotação iônica das espécies de ouro (Au), cobre (Cu) e prata (Ag) nas concentrações de 0,99 ppm, 3,75 ppm e 0,34 ppm respectivamente (Nicol <i>et al.</i> , 1992).	18
Figura 8 – Fluxograma de uma planta de beneficiamento com reciclo de água para aplicação em processos de flotação.	22
Figura 9 - Potencial zeta de partículas de quartzo. Adaptado de Vieira e Peres (2007).	24
Figura 10 - Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica e dos planos de adsorção. (Fonte: http://www.zeta-meter.com/5min.pdf . Acesso em nov. 2010)	25
Figura 11 – Coleta de amostra de água dura em Currais Novos/RN.	30
Figura 12 – Unidade de flotação por ar dissolvido em escala de bancada.	31
Figura 13 - Etapas da flotação iônica em célula de flotação FAD.	35
Figura 14 – Curva de alcalinização da água dura da região Seridó/RN com hidróxido de sódio (1 M), para um volume inicial da água dura de um litro.	38
Figura 15 - Variação da dureza de cálcio com o pH da flotação em função da concentração de oleato de sódio. Dureza cálcica da água bruta = 228 mg.L ⁻¹ CaCO ₃ (93,02 mg.L ⁻¹ Ca ²⁺).	39
Figura 16 - Mecanismos de interação entre os íons cálcio e de magnésio em solução e o oleato de sódio na etapa de flotação iônica.	40
Figura 17 - Variação da dureza de magnésio e do pH em função da concentração de oleato de sódio. Dureza de magnésio da água bruta = 288 mg/CaCO ₃ (69,40 mg.L ⁻¹ Mg ²⁺).	41
Figura 18 - Variação da dureza total e do pH em função da concentração de oleato de sódio. Dureza total da água bruta = 516 mg.L ⁻¹ de CaCO ₃	42
Figura 19 - Redução da dureza via FAD em função da concentração de oleato de sódio. Taxa de reciclo de 20%; pressão de saturação com 4 Kgf/cm ² e pH 11,5.	43

Figura 20 - Efeito do tempo de condicionamento do oleato de sódio na dureza da água tratada em pH 8.....	44
Figura 21 - Influência da pressão de saturação de ar em água na flotação de íons, com oleato de sódio, em pH 8.	45
Figura 22 - Efeito da velocidade de agitação do agitador mecânico na flotação de íons.	46
Figura 23 - Relação entre tensão superficial e concentração de oleato de sódio em meio aquoso. Identificação da Concentração Micelar Crítica (CMC).	47
Figura 24 - Efeito do pH da flotação na tensão superficial da água tratada por flotação iônica com oleato de sódio. Concentração de $4,6 \times 10^{-3}$ mols de oleato de sódio.....	48
Figura 25 – Composição mineralógica do sólido flotado.....	50
Figura 26 - Efeito do pH na flotação de quartzo com dodecilamina (400 g.t^{-1}).	51
Figura 27 - Efeito da concentração de dodecilamina da flotação de quartzo (pH 8).	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação de soluções aquosas de acordo com a dureza (Adaptada de Silva e Kulay, 2006).....	5
Tabela 2 - Qualidade da água requerida para uso em sistemas de resfriamento (adaptada de Metcalf e Eddy, 2003).....	6
Tabela 3 – Caracterização físico-química da água - Mina Brejuí, Currais Novos - RN	37
Tabela 4 – Porcentagem residual de oleato.	48
Tabela 5 – Análise química do sólido flotado.	49

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACES

Símbolo	Descrio	Unidade
P_f	Probabilidade de flotao	-
P_c	Probabilidade de coliso	-
D_p	Diâmetro da partícula	-
D_b	Diâmetro da bolha	Mm
P_a	Probabilidade de adeso	-
P_t	Probabilidade de transporte	-
P_d	Probabilidade de destruio do agregado bolha-partícula	-
θ	ângulo de contato	Graus ($^{\circ}$)
Y_{GS}	Tenso superficial na interface gás-sólido	$mN.m^{-1}$
Y_{SL}	Tenso superficial na sólido-líquido	$mN.m^{-1}$
Y_{LG}	Tenso superficial na líquido-gás	$mN.m^{-1}$
FAD	Flotao por ar Dissolvido	-
V_a	volume terico de ar disponível para flotao	L
K	Constante de Henry	L
P_{SAT}	Presso de saturao	Kgf/cm^2
v_a	Velocidade ascensional	-
g	Acelerao gravitacional	m/s^2
D_f	Diâmetro do floco	-
ρ_a	Densidade do meio contínuo	-
ρ	Densidade do ar	Kg/m^3
μ	Viscosidade do meio contínuo	-
ψ_{ζ}	Potencial zeta	mV
PIH	Plano Interno de Helmholtz	-
PEH	Plano Externo de Helmholtz	-
PZ	Plano Zeta	-
CMC	Concentrao micelar crítica	$mg.L^{-1}$
EDTA	cido Etileno Diamino Tetrctico	-
A	Volume de EDTA consumido na titulao	ml
N	Normalidade da soluo do EDTA	N

Va	Volume da amostra utilizada	ml
ADT	Volume de EDTA consumido na dureza total	ml
ADC	Volume de EDTA consumido na dureza de cálcio	ml
F	Volume de ác. sulfúrico consumido na titulação com fenolftaleína	ml
T	Volume total do ácido sulfúrico gasto na titulação	ml
Fc	Fator de correção	-
ø	Diâmetro	µm
rpm	Rotação por minuto	-

RESUMO

O semi-árido do nordeste brasileiro sofre com problemas de abastecimento de água para a população e atividades industriais, devido à escassez hídrica e às altas concentrações de sais nos recursos hídricos da região. Concentrações elevadas de cátions de Ca^{2+} e Mg^{2+} (dureza total) na água representam um sério problema para o setor industrial, tornando um grande desafio futuros projetos na área mineral que envolvam o uso da flotação. Este trabalho teve por objetivo realizar o abrandamento das águas duras da região Seridó, do Rio Grande do Norte, pela técnica de flotação iônica e estudar o efeito dos cátions presentes, na água, no processo de flotação de quartzo. O estudo foi realizado com a água de abastecimento da Mineração Tomás Salustino (Currais Novos – RN), a qual apresentou uma dureza total inicial de $516 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, indicando tratar-se de uma água com elevada dureza. No tratamento da água, por flotação iônica, foi estudado o efeito do pH (entre 4,0 e 11,5) e da razão molar entre o coletor (oleato de sódio), e os íons de cálcio e magnésio presentes em solução. Ainda, as influências do tempo de condicionamento do coletor (até 15 minutos), do efeito da pressão de saturação de ar em água e da velocidade de agitação foram investigadas. A flotação iônica mostrou-se eficiente na remoção dos cátions (agentes coligantes). A partir da dureza inicial, $516 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, foi alcançada uma remoção de 94% da dureza total, obtendo-se uma água com $30 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ em pH 11,5 e concentração de oleato de sódio de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Os testes de flotação de quartzo foram realizados com água destilada, água tratada e não tratada para estudar a influência das espécies catiônicas. O pH 8 foi o mais favorável para a flotação com dodecilamina. Os resultados evidenciaram o efeito prejudicial das espécies catiônicas, presentes na água, na flotação do quartzo. A redução dos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} permitiu elevar a recuperação do quartzo em todas as faixas de pH. Para concentrações de coletor acima de 400 g.t^{-1} , os resultados da flotação com água tratada são equivalentes àqueles obtidos com água destilada.

Palavras-chave: flotação de íons, flotação por ar dissolvido, influência da qualidade da água na flotação, influência de espécies catiônicas na flotação com amina, dureza da água.

ABSTRACT

The Brazilian northeast semi-arid suffers from problems related with water supply for industrial activities and population use, due to water scarcity and high concentrations of salts in water. Notably, high Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations (total hardness) in water mean a problem to the industrial segment, rendering future projects in the mineral area involving the use of froth flotation an overwhelming challenge. This paper aimed at investigating techniques to soften hard waters from Seridó, Rio Grande do Norte, by ion flotation, and to study the effect of cations present in the water on quartz flotation. The study was performed with water from Mineração Tomás Salustino (Currais Novos – RN), at initial total hardness $516 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, indicating a very hard water. The chemical variables investigated in the ion flotation technique were pH (from 4.0 to 11.5) and the molar ratio between collector, sodium oleate, and calcium and magnesium ions present in solution to check the best condition of interaction/complexation between species in water. The influence of conditioning time (up to 15 minutes), the effect of air in water saturation pressure and stirring speed (dispersion of the species in solution) were also investigated. The ion flotation was efficient in the removal of cations (colligend agents). From the initial total hardness, $516 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, 94% hardness removal was achieved leading to $30 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ in the case of flotation at pH 11.5 and sodium oleate concentration $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Quartz flotation experiments were carried out with distilled, treated and untreated waters to study the influence of cationic species. The pH 8 was the most favorable to quartz flotation with dodecylamine. The results showed the detrimental effect of cationic species. The Ca^{2+} and Mg^{2+} contents reduction allowed increase in quartz recovery at all pH levels. For collector concentrations above 400 g.t^{-1} , the flotation results achieved with treated water are comparable with those obtained with distilled water.

Keywords: ion flotation, dissolved air flotation, water quality influence on flotation, cationic species influence of on cationic flotation, water hardness.

1. INTRODUÇÃO

A região Seridó do Rio Grande do Norte apresenta importantes riquezas minerais para o desenvolvimento econômico local. A ocorrência de scheelita, molibdenita, ouro, minerais de pegmatitos, calcita, entre outros, representam uma importante riqueza econômica da região. Os processos convencionais de beneficiamento podem resultar em perdas, especialmente as frações finas e ultra-finas. Dessa forma a flotação pode vir a ser utilizada no futuro para a recuperação desses finos.

Devido aos baixos índices pluviométricos da região Seridó do RN (menor que 500 mm anuais) grande parcela da água usada nas atividades industriais da região é captada por poços tubulares em depósitos calcíticos sedimentares e apresenta características de qualidade frequentemente comprometidas em termos de salinidade (Costa *et al.*, 2006). Um estudo reportado por Costa *et al.* (2006) mostra que a concentração de íons cálcio e de magnésio, na região Seridó do RN, é em média 143 e 116 mg.L⁻¹, respectivamente, com condutividade elétrica média de 3000 μ S.cm⁻¹, ou seja, a qualidade da água é inferior à exigida para diversos processos industriais e de potabilidade.

A qualidade da água é de fundamental importância para o êxito de um processo de flotação de minério, tendo uma influência direta na adsorção dos reagentes em partículas de interesse, ativação indesejada dos minerais de ganga, estado de dispersão da polpa, etc. Dessa maneira, o uso de águas duras (com elevados teores de íons cálcio e magnésio) pode comprometer a eficiência do processo de flotação, especialmente pela afinidade entre os íons cálcio e magnésio com alguns coletores usados na indústria, como é o caso do oleato de sódio. Os coletores carboxílicos e outros aniônicos podem formar complexos insolúveis com os íons de elementos alcalinos terrosos e essa complexação inibe a interação entre o coletor e as partículas minerais em sistemas de flotação (El-Salmawy *et al.*, 1993). Por outro lado, os coletores com grupamento polares positivamente carregado (amina, por exemplo) competem com os cátions determinantes de dureza pela superfície mineral (Santos, 2010). A dureza da água também causa o aumento da tensão superficial da solução, pelo aumento das forças iônicas, resultando na dificuldade de formação de espuma.

Outros problemas associados à presença de íons determinantes de dureza na água são: corrosão, entupimento de tubulações (Figura 1) e incrustações em caldeiras, justificando o

emprego de técnicas para a remoção dos íons cálcio e magnésio e também ânions associados (SO_4^{2-} , PO_4^-).



Figura 1-Tubulação de água obstruída por óxidos de cálcio (Mendonça *et al.*, 2008).

O tratamento convencional de águas duras ocorre por técnicas de abrandamento, tais como: eletro-diálise (Kabay *et al.*, 2002), processos de filtração em membranas (Viero *et al.*, 2002; Schaep *et al.*, 1998), precipitação química (Silva e Rubio, 2010) e resinas de troca iônica. Porém, os custos associados à instalação e operação de unidades de tratamento são elevados e novas alternativas tecnológicas têm sido discutidas em todo o mundo, dentre elas a flotação iônica.

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

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

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a flotação iônica para a remoção de íons determinantes de dureza, principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+} , de águas subterrâneas da região de Currais Novos/RN.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar as principais características da água subterrânea de Currais Novos em termos de pH, condutividade, dureza total, de cálcio e de magnésio, alcalinidade e cloretos.
- Avaliar o efeito dos parâmetros operacionais no tratamento de águas duras por flotação iônica com oleato de sódio, tais como: pH da solução, tempo de condicionamento dos reagentes em solução, velocidade de agitação do líquido e pressão de saturação de ar em água na etapa de geração de microbolhas na flotação por ar dissolvido (FAD).
- Verificar as condições mais favoráveis à interação entre oleato de sódio e íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} a partir do monitoramento da tensão superficial residual na água tratada por flotação, a fim de determinar uma relação ideal entre as quantidades de surfatante e de íons cálcio e magnésio.
- Caracterizar a água tratada por flotação iônica em termos de pH, tensão superficial, condutividade, dureza total, de cálcio e de magnésio.
- Comparar os resultados obtidos na flotação de quartzo com emprego da água dura, destilada e da água tratada por flotação iônica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 QUALIDADE DA ÁGUA

Como resultado do baixo volume de recarga dos aquíferos da região semi-árida do nordeste brasileiro, as águas subterrâneas se tornam mais concentradas em sais, o que restringe o seu uso e limita o desenvolvimento econômico local. Segundo Costa *et al.* (2006) os principais elementos presentes nas águas subterrâneas do semi-árido são: sódio, cálcio, magnésio, cloretos, sulfatos e bicarbonatos. Esses autores identificaram que as concentrações de íons cálcio e magnésio em águas de poços da região Seridó do RN são em média 143 e 116 mg.L⁻¹, respectivamente, indicando águas com condutividade elétrica média de 3000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, uma qualidade de água inferior a exigência de diversos processos industriais e de potabilidade, sobretudo pelos altos teores desses sais responsáveis pela dureza. Estes teores corroboram com os resultados obtidos por Pinheiro e Leite (2009). As águas duras são características de regiões ricas de rochas calcárias e dolomíticas, pois os óxidos de cálcio e magnésio estão presentes na composição química das rochas.

A dureza da água é caracterizada pela presença de cátions bivalentes em solução, principalmente os íons Ca^{+2} e Mg^{+2} (comumente associado ao íon sulfato) e, em menor grau, Sr^{+2} (associado ao cloreto), Fe^{+2} e Mn^{+2} (Libânio, 2005; Di Bernardo e Sabogal Paz, 2008). Do ponto de vista de tipos de cátions dissolvidos, a água pode ser classificada como dureza cálcica, resultado da dissolução de sais de cálcio, ou dureza de magnésio. Usualmente, a dureza carbonato é decorrente de cátions associados a bicarbonatos (HCO_3^-) facilmente convertidos a carbonatos (CO_3^{-2} pouco solúveis) por aquecimento ou elevação do pH da água. A dureza causada pelos cátions associados a outros ânions (sulfatos, cloretos e nitratos) é denominada dureza permanente (Gray, 1999). A água pode ser classificada ainda quanto ao teor de dureza total de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1- Classificação de soluções aquosas de acordo com a dureza (Adaptada de Silva e Kulay, 2006).

Classificação	Níveis de dureza mg.L⁻¹ CaCO₃
Macia (ou leve)	0 – 75
Moderadamente dura	75 – 150
Dura	150 – 350
Muito dura	> 350

A qualidade da água para aplicações industriais, em muitos casos, deve assumir níveis restritos de concentração de alguns elementos. A dureza da água representa um sério e comum problema para muitas atividades industriais, principalmente em processos térmicos. Os principais problemas relacionados com a dureza são: elevado consumo de sabão pela água dura, deposição de sais em membranas e incrustações em caldeiras ou tubos devido à precipitação química de carbonatos de cálcio e hidróxido de magnésio (Nalco, 1988; Kedem e Zalmon, 1997; Metcalf e Eddy, 2003; Ghizellaoui *et al.*, 2007; Yuan *et al.*, 2008). Além disso, problemas de corrosão em tubulações metálicas pela água dura ocorrem principalmente devido aos ânions cloreto e sulfato associados aos cátions determinantes de dureza (Kurita, 1999).

A Tabela 2 mostra alguns limites para a qualidade da água em níveis de dureza, cálcio, magnésio e bicarbonato (Metcalf e Eddy, 2003). No Brasil, comparativamente, o limite de dureza para águas de abastecimento público é de 500 mg.L⁻¹ (Brasil, 2004).

Tabela 2 - Qualidade da água requerida para uso em sistemas de resfriamento (adaptada de Metcalf e Eddy, 2003)

Características	Alimentação de caldeiras - Geração de vapor	
	Baixa pressão	Alta pressão
Mn, mg.L ⁻¹	0,3	0,01
Ca, mg.L ⁻¹	**	0,01
HCO ₃ , mg.L ⁻¹	170	48
CaCO ₃ , mg.L ⁻¹	350	0,07
Características	Água de resfriamento	
	Sistemas abertos	Água de reposição (makeup) Sistemas semi-abertos
	Águas doces	Águas doces
	**	
Mn, mg.L ⁻¹		0,5
Ca, mg.L ⁻¹	200	50
HCO ₃ , mg.L ⁻¹	600	24
CaCO ₃ , mg.L ⁻¹	850	650

O abrandamento de águas duras é convencionalmente realizado por técnicas de separação por membrana (nanofiltração e osmose reversa) (Schaep *et al.*, 1998; Khedr, 2008) e troca-iônica (Chuang *et al.*, 2005; Asano *et al.*, 2007). Entretanto, problemas de deposição de sais na superfície de membranas e saturação da superfície dos sítios adsorventes são comuns em unidades industriais, o que acarreta numa frequência elevada de retrolavagem e regeneração do leito de adsorção (Ghizellaoui *et al.*, 2007). Agentes sequestradores, denominado de anti-incrustantes, especialmente a base de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) são adicionados em águas duras e formam complexos solúveis com os íons cálcio e magnésio, inibindo a precipitação desses sais.

A técnica de abrandamento por precipitação química (correção do pH) pode ser complementada pelo condicionamento de fosfatos, cuja finalidade é remover traços de íons cálcio devido ao fosfato de cálcio apresentar menor produto de solubilidade que o carbonato correspondente (Silva e Kulay, 2006). Os principais derivados fosfatados empregados na precipitação de cálcio são: fosfato e ortofosfato de sódio, fosfato trissódico e hexa-metafosfato de sódio (Silva e Kulay, 2006).

O abrandamento também pode ser obtido através da remoção dos cátions por flotação iônica. Para o melhor entendimento da técnica, aspectos teóricos da flotação serão abordados nos tópicos a seguir.

3.2 TEORIA DA FLOTAÇÃO

3.2.1 Aspectos Fundamentais da flotação de minérios

A flotação é uma técnica de separação físico-química baseada na adesão e transporte de partículas minerais, óleos, particulados, colóides, íons, proteínas, dentre outros, pelas bolhas. Na indústria mineral sabe-se que cada espécie mineral possui uma superfície característica e na teoria a flotação pode ser aplicada em todas as situações. Na prática é um processo complexo, pois há uma grande quantidade de variáveis envolvidas, como temperatura, tempo de condicionamento, velocidade de agitação da polpa, tempo de flotação, etc, que precisam funcionar de maneira adequada para se ter o controle do processo. Apesar de complexa é uma técnica eficiente, versátil e utilizada em todo mundo para processamento de bens minerais (Baltar, 2010).

Existem três fases presentes na flotação: sólida, líquida e gasosa, todas participam intensamente de todo processo (Baltar, 2010).

Fase sólida. Representada pelas partículas minerais que podem possuir superfície polar ou apolar. A flotação foi primeiramente aplicada na concentração da grafita e seria aplicável apenas para concentração de partículas minerais naturalmente hidrofóbicas. O avanço da pesquisa, sobre o tema, permitiu um maior entendimento das características das superfícies minerais e a modificação delas, permitindo a aplicação da flotação para o enriquecimento de diversas espécies minerais (Baltar, 2010).

A superfície das partículas minerais é formada a partir da ruptura das ligações químicas entre moléculas no processo de moagem. A ruptura de uma ligação forte dá origem a sítios de elevada energia livre e superfícies polares. Por sua vez, ruptura de ligações fracas gera sítios pouco energéticos e superfícies apolares.

Fase líquida. A água como solvente universal de características polares é a fase líquida do processo de flotação. As interações entre os componentes presentes em solução aquosa, íons, coletores, interfaces entre as fases líquida, gasosa e sólida são fundamentais para o processo de flotação. A composição química da água, o pH e a força iônica do meio aquoso são determinantes na etapa de adesão bolha-partícula.

Fase gasosa. Representada pelas bolhas de ar, cujas moléculas são apolares. O diâmetro e a distribuição do tamanho das bolhas são importantes na etapa de colisão bolha-partícula. O tamanho da bolha formada depende, essencialmente, da pressão do ar no sistema (energia) e da tensão superficial (ar/líquido). A equação de Laplace explica essa relação (Figura 2).

$$\text{Equação de Laplace: } P = (2.T)/R \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

P = Pressão; T = Tensão superficial ar/líquido; R = Raio da bolha formada.

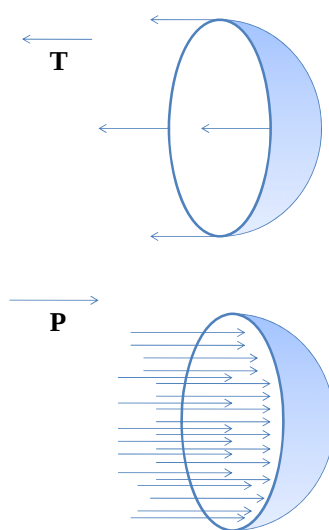


Figura 2- Forças atuantes na interface ar/líquido.

Desse modo, a pressão interna na bolha é inversamente proporcional ao raio da bolha gerada e a tensão superficial diretamente proporcional a esse raio, ou seja, a sua convexidade.

3.2.2 Etapas da Flotação

O processo de flotação convencional é compreendido basicamente por três mecanismos: colisão; adesão (“attachment”) seletiva de partículas a bolhas de ar e resistência ao cisalhamento e transferência de partículas à zona de espuma.

A adesão de partículas a bolhas de ar é o mecanismo mais importante. Porém, a eficiência de separação entre o mineral de interesse (a ser flotado) e a ganga (rejeito) é também dependente do grau de resistência da unidade bolha-partícula ao cisalhamento dentro da célula. Portanto a probabilidade de flotação é expressa pela Equação 2.

$$P_f = P_c \times P_a \times P_t \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde, P_f , P_c , P_a , P_t são as respectivas probabilidade de flotação, colisão, adesão e transporte.

Probabilidade de colisão (P_c). A colisão ocorre quando há uma aproximação entre bolha e partícula e as interações físico-químicas começam a atuar. A probabilidade de colisão (P_c) é controlada pela hidrodinâmica do processo, ou seja, é uma função da agitação e do movimento entre as bolhas e partículas (Baltar, 2010; Basařová et al, 2010). É formada a linha de contato entre as fases sólida, líquida e gasosa (Ralston e Dukhin, 1999). De acordo com Yoon e Luttrell (1989) citados por Baltar (2010), a probabilidade de colisão aumenta com a velocidade de agitação, o tamanho e densidade das partículas e com a diminuição do diâmetro de bolhas para uma mesma quantidade de ar. Partículas finas têm pequena eficiência na colisão (Miettinen *et al.*, 2010). Partículas pequenas e pouco densas tendem a desviar a trajetória de colisão, enquanto bolhas menores, de maior área superficial, têm mais chance de colidir com essas partículas (Figura 3). A Equação 3 expressa a probabilidade de colisão.

$$P_c \propto \left(\frac{D_p}{D_b} \right)^2 \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde, D_p e D_b são respectivamente o diâmetro da partícula e o diâmetro da bolha. Então, a P_c aumenta com o aumento da turbulência, a diminuição do tamanho da bolha e o aumento do tamanho das partículas.

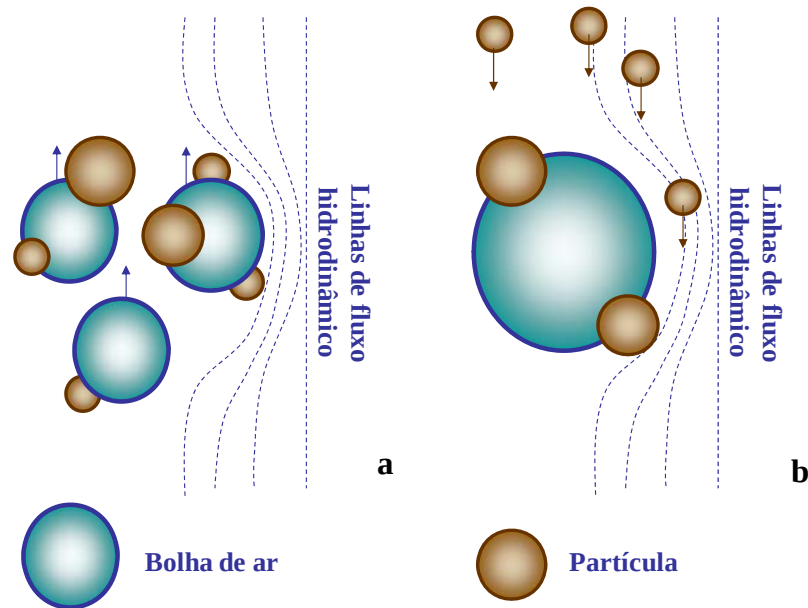


Figura 3 - Linhas de fluxo hidrodinâmico de partículas minerais em fluido ao redor de bolhas de ar. a) colisão de partículas de tamanho intermediário; b) desvio de partículas finas pelas linhas de fluxo ao redor de bolhas grossas.

Probabilidade de Adesão (Pa). A adesão ocorre quando a superfície mineral apresenta afinidade com as bolhas de ar. Para que isso ocorra é necessário que o sistema atenda condições termodinâmicas e cinéticas.

A interação entre bolhas de ar e partículas na célula de flotação depende diretamente da hidrofobicidade da superfície mineral. A hidrofobicidade se reflete no ângulo de contato (θ) formado entre as fases sólida, líquida e gasosa em equilíbrio. Um ângulo de contato elevado significa que a bolha de ar se espalha pela superfície mineral e, portanto, a partícula é considerada hidrofóbica conforme mostra o Sistema I na Figura 4. No Sistema II a bolha se espalha parcialmente na superfície da partícula e tem menor ângulo de contato com partículas parcialmente hidrofóbicas e as partículas fortemente hidrofílicas (elevada afinidade com a água) com pequeno ângulo de contato no Sistema III.

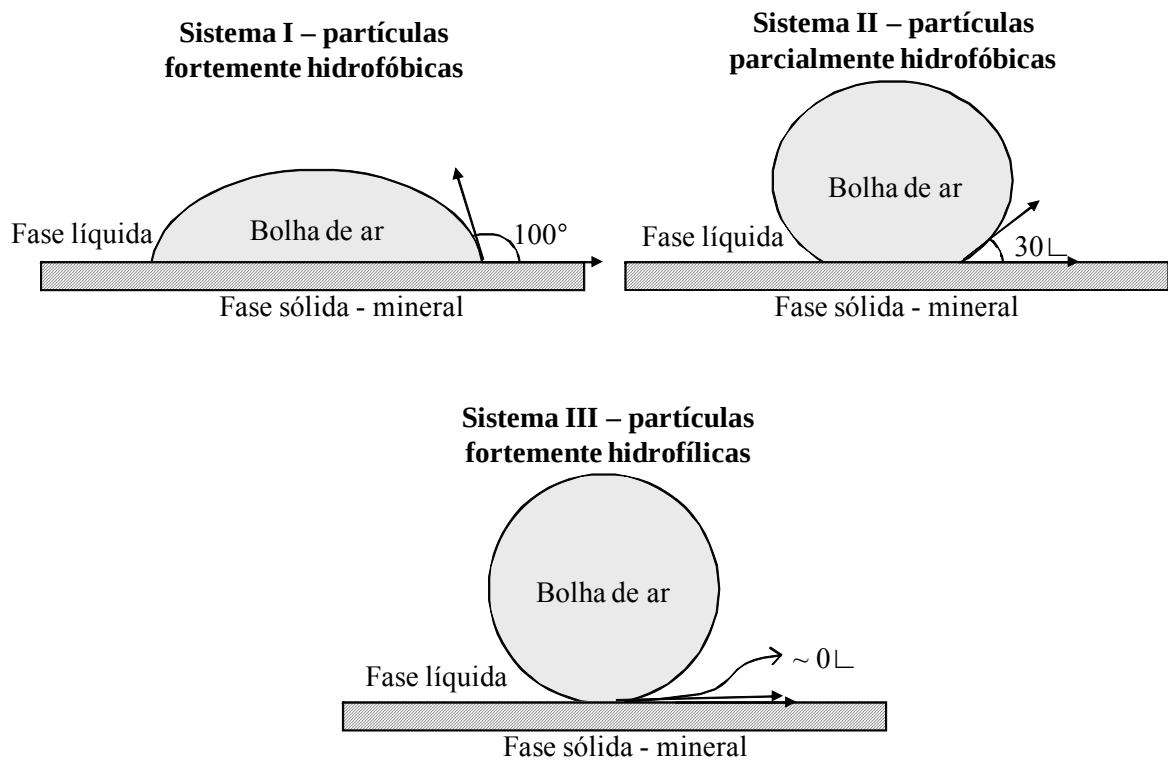


Figura 4 - Ângulo de contato formado entre a bolha de ar e superfície mineral com ilustração da hidrofobicidade das partículas.

Portanto, o ângulo de contato mostra a afinidade do sólido pela fase gasosa. A condição de equilíbrio entre as três fases foi equacionada por Young:

$$Y_{GS} = Y_{SL} + Y_{LG} \cos \theta \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde, Y_{GS} , Y_{SL} e Y_{LG} são respectivamente as tensões superficiais na interface gás-sólido, sólido-líquido e líquido-gás.

Probabilidade de transporte (Pt). O transporte do agregado bolha-partícula é a última etapa da flotação. Agitações fortes devem ser evitadas, pois comprometem a eficiência da flotação com a ruptura do agregado bolha-partícula. A probabilidade de transporte é dada pela seguinte equação:

$$Pt = (1 - Pd) \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde P_t e P_d são as respectivas probabilidade de transporte e probabilidade de destruição do agregado bolha-partícula.

A estabilidade da adesão precisa ser suficientemente forte para manter o agregado bolha-partícula estável durante a agitação dentro da célula.

O transporte ocorre quando o empuxo do agregado tiver menor densidade do que o meio líquido. Tamanho de bolhas grande é favorável para o empuxo, enquanto que partículas grandes diminuem a chance da mesma ser transportadas para a zona de espuma. Então, bolhas grandes e partículas pequenas são adequadas para essa etapa da flotação.

Outro fator que pode prejudicar é a coalescência que leva a ruptura do agregado bolha-partícula, fenômeno que ocorre na aproximação entre bolhas, de tamanhos diferentes, de maneira que permita a migração de ar. A consequência é a formação de bolhas grandes e diminuição da área superficial. Dessa forma, também contribui para diminuir a probabilidade de colisão.

Portanto, os fatores que afetam a probabilidade de transporte são a agitação, a hidrofobicidade, tamanho da partícula e o tamanho da bolha de ar.

3.2.3 Flotação por ar Dissolvido – FAD

A flotação iônica por ar dissolvido (FAD) tem sido bastante difundida no tratamento de águas contendo substâncias radioativas (Stoica *et al.*, 1995), efluentes industriais, esgoto doméstico e abrandamento de águas (Pinheiro *et al.*, 2010-a). Unidades compactas de FAD apresentam vantagens com relação aos sistemas convencionais, devido à reduzida área de processo, eficiência na remoção de sólidos, menor quantidade de água no lodo e alta cinética de separação de sólidos. As principais desvantagens do processo são o consumo de reagentes e insumos energéticos superiores aos dos sistemas convencionais de tratamento de efluentes.

3.2.3.1) A geração de microbolhas em sistemas FAD

No sistema de flotação por ar dissolvido (FAD), o processo é limitado pelas propriedades de dissolução de ar, que obedece à Lei de Henry (Bratby e Marais, 1977). A lei de Henry (Equação 6) estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás. Suspensões diluídas de ar em água de cerca de 59 a 119 g de ar por

m³ em água são alcançadas em pressão de saturação de 3 a 6 atm, respectivamente. Assim, a quantidade teórica de ar disponível para flotação quando a água saturada com ar a uma pressão nominal P é injetada na câmara de flotação, a pressão atmosférica, é dada pela seguinte equação:

$$V_a = K P_{SAT} \quad \text{Eq. (6)}$$

onde:

V_a - volume teórico de ar disponível para flotação por litro de água saturada;

K - constante de Henry, expressa a solubilidade do gás por litro de água à pressão atmosférica em função da temperatura;

P_{SAT} - Pressão de saturação.

Porém, os sistemas de saturação de ar em água não são 100% eficientes e dependem de fatores como a distribuição e o tamanho de bolhas no seio da solução, o fluxo corrente de ar e o tempo de contato ar-água dentro do vaso saturador (Bratby e Marais, 1977). Um fator (f) que expresse a eficiência real de saturação pode ser determinado experimentalmente para avaliar o volume verdadeiro de ar transformado em microbolhas na célula de flotação. Valores próximos a 85% de eficiência são estimados para os sistemas de saturação usados na indústria (Rodrigues, 2004).

3.2.3.2) Componentes de um Sistema FAD

Os sistemas de flotação por ar dissolvido são normalmente compostos pelas seguintes unidades:

- (1) vaso saturador alimentado por gás pressurizado;
- (2) válvula de despressurização por constrição de fluxo;
- (3) célula de flotação;
- (4) sistema de adição de reagentes.

A água saturada com ar no vaso saturador é injetada na célula de flotação com taxa de 0,3 – 0,5 de reciclo através de um constritor de fluxo (Rodrigues e Rubio, 2007).

O ar saturado é liberado por constritores de fluxo através da passagem por placas de orifícios ou válvulas do tipo venturi ou agulha. Nessas constrições de fluxo, a solução se “sobressatura” e imediatamente se despressuriza e o ar rompe a estrutura intermolecular da fase líquida pela nucleação/cavitação e ocorre a geração de microbolhas (30 – 100 μm).

3.2.2.3) Mecanismos envolvidos na interação entre microbolhas de ar e partículas

Nos sistemas FAD (flotação por ar dissolvido) ocorrem outros três mecanismos na captura e transporte das partículas além dos mecanismos discutidos na flotação convencional, com bolhas mais grossas. São os mecanismos de nucleação, oclusão ou aprisionamento e arraste pela nuvem de microbolhas.

Nucleação: Na flotação por ar dissolvido parte do ar dissolvido na água não é convertido em bolhas, o ar remanescente na solução é nucleado na superfície da partícula. Neste caso a nucleação e crescimento das bolhas ocorrem na interface sólido/líquido. (Solari e Gochin, 1992, Rodrigues e Rubio, 2007).

Oclusão ou aprisionamento: este fenômeno ocorre pelo aprisionamento das microbolhas dentro dos flocos gerados e normalmente é verificado quando há uso de poliacrilamidas sintéticas (Oliveira *et al.*, 2010). Como resultado, a densidade do agregado partícula-bolha decresce significativamente. Este fenômeno é pouco conhecido e tem sido recentemente muito estudado no intuito de se verificar o efeito da hidrofobicidade no aprisionamento de bolhas de ar.

Arraste: As principais características das bolhas de ar geradas em sistemas FAD são o grande número de bolhas com diâmetro inferior a 100 μm e elevada área superficial. Esse mecanismo é conhecido pelo carreamento ou arraste de partículas/agregados pelo movimento ascensional da nuvem de bolhas (agregadas ou não às partículas). Este fenômeno depende normalmente da hidrodinâmica e da distribuição do tamanho de bolhas e resulta na “flotação” de elementos hidrofílicos da suspensão por arraste (Rodrigues e Rubio, 2007).

O mecanismo de arraste depende também da velocidade de ascensão de bolhas. A velocidade com que as bolhas ascendem no sistema depende essencialmente do tamanho das bolhas geradas nas constrições de fluxos. Em um sistema hidrodinâmico laminar, as bolhas comportam-se como esferas rígidas obedecendo a lei de Stokes.

$$v_a = \frac{g \cdot Df^2 \cdot (\rho_a - \rho)}{18 \cdot \mu} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:

v_a = velocidade ascensional;

g = aceleração gravitacional;

Df = diâmetro do floco;

ρ_a = densidade do meio contínuo;

ρ = densidade do ar;

μ = viscosidade do meio contínuo.

3.3 FLOTAÇÃO IÔNICA

3.3.1 Princípios básicos

A técnica de flotação iônica é um método físico-químico usado para remover e concentrar íons presentes em soluções diluídas. O surfatante, chamado de coletor, é adicionado à solução para complexar íons de carga oposta (coligante) antes da introdução das bolhas de ar (Evans *et al.*, 1995, Liu e Doyle, 2000). Com o auxílio de surfatantes adequados, o complexo coletor-coligante, conhecido como sublato, é formado e flotado (Liu e Doyle, 2009). Esse método é classificado como método de separação por espuma. O processo se baseia na interação direta entre o surfatante iônico e íons metálicos de carga oposta. Quando as bolhas são introduzidas no sistema, o sublato adsorve-se na superfície da bolha e é flotado formando uma camada de espuma no topo da célula de flotação, como ilustra a Figura 5. Essa camada é separada fisicamente da solução.

A flotação é uma técnica de concentração amplamente aplicada em processos da indústria da mineração e no tratamento de efluentes. A técnica da flotação iônica foi inicialmente pesquisada em 1937 por Langmuir e Schaeffer que observaram o efeito de pequenas concentrações de íons metálicos dissolvidos em solução, na interface ar-água. Sebbá em 1962 estudou essa técnica para concentração de íons metálicos (Nicol *et al.*, 1992) e, devido aos eficientes resultados, a flotação iônica foi posteriormente estudada por diversos outros pesquisadores (Zouboulis e Matis, 1987). Dentre as vantagens da técnica estão: é uma operação rápida, requer baixa energia, baixa concentração residual de metais, utiliza pequeno espaço, possui ampla aplicação, produz pequeno volume de lodo e baixo custo operacional (Hung *et al.*, 1995).

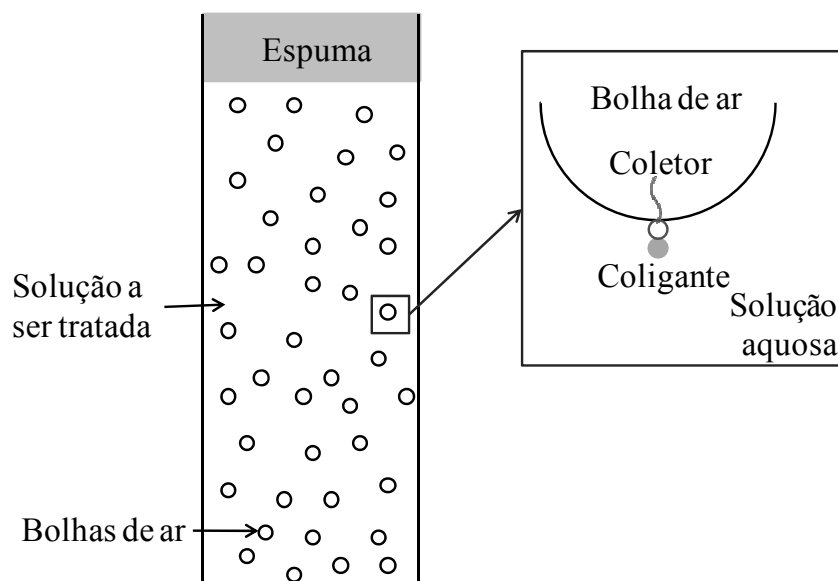


Figura 5 - Esquema da flotação iônica, formação do sublato e interação com bolhas de ar.

Algumas variáveis operacionais influenciam na eficiência da flotação de íons, como: tipo e concentração do coletor, forma de adição do coletor, pH do meio, tamanho da bolha, taxa de aeração, temperatura da água e estabilidade da espuma. Nesse trabalho serão discutidos apenas as principais variáveis operacionais.

3.3.2 Tipo e Concentração do Coletor

Nos últimos anos, a flotação iônica vem sendo aplicada para remoção dos mais diversos íons. Para cada elemento há um coletor adequado para a formação do sublato. A flotação depende da hidrofobicidade, portanto deve-se adicionar o coletor para promover a hidrofobização necessária ao sublato. A flotação é baseada no fato de que os grupos polares possuem afinidade pela água e os grupos apolares tem afinidade pelas bolhas de ar. A razão entre os íons metálicos e o coletor é um fator importante no estudo da flotação iônica. A quantidade de coletor deve ser estequiométrica, ou seja, deve ser adicionada quantidade de coletor proporcional à quantidade de íons a ser removido. Normalmente, um pequeno excesso de coletor é adicionado para garantir a máxima remoção de íons metálicos na solução. Quantidade excessiva de coletor deve ser evitada, não só devido aos custos, mas também pela formação de excesso de espuma e formação de micelas. De acordo com Sebba (1962), a concentração do surfatante não deve exceder a concentração micelar crítica (CMC).

A Figura 6 mostra dois tipos de curvas que representam o efeito da concentração do coletor na flotação iônica. A curva 1 mostra o aumento da recuperação com uma posterior queda quando atinge elevada concentração do coletor. Essa curva é característica de sistemas em que há formação do precipitado na solução antes da aeração. A curva 2 aparece em sistemas em que as espécies iônicas permanecem solúveis (Nicol *et al.*, 1992).

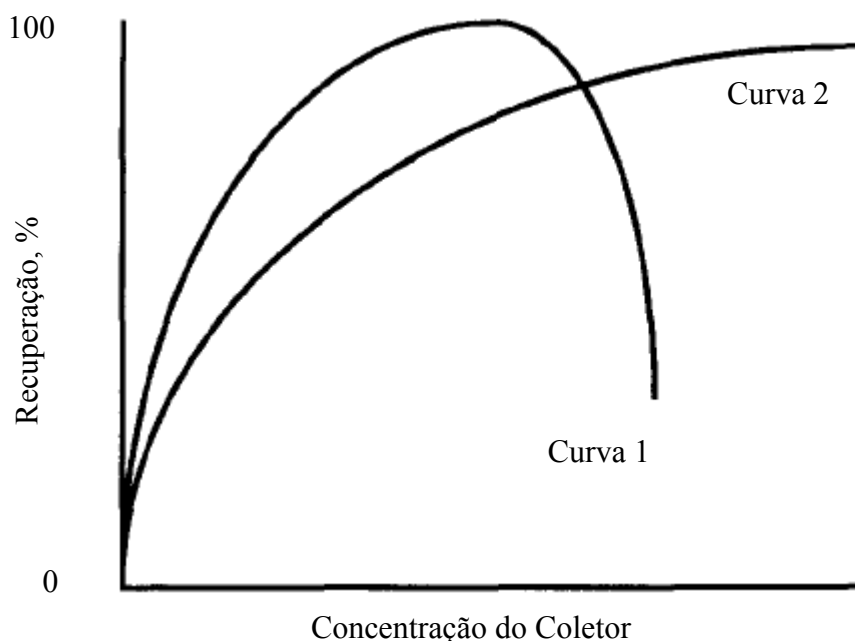


Figura 6 - Efeito da concentração do coletor na porcentagem de recuperação da flotação iônica. Adaptado de Nicol *et al.*, 1992.

3.3.3 Efeito do pH

O pH é uma das variáveis mais importantes a ser controlada no processo de flotação. De acordo com Sebba (1962), as variações de pH podem ter os seguintes efeitos:

1. Mudança na carga do íon a ser removido devido à hidrólise ou formação de outros complexos.
2. Possibilidade de precipitação do íon na forma de hidróxido e posterior remoção por flotação de precipitados. Nesse caso, a variação de pH provoca uma mudança no mecanismo de remoção por flotação.
3. Mudança do estado de ionização do surfatante.

4. Aumento da força iônica.

5. Desestabilização da espuma, podendo levar à redispersão do subtrato na solução.

3.3.4 Cinética de flotação

A cinética de flotação é geralmente determinada pela taxa (velocidade) com que as espécies são transportadas, pela espuma, constituindo-se no produto da flotação. A

Figura 7 ilustra a cinética das espécies de ouro, prata e cobre de uma solução contendo respectivamente as concentrações de 0,99 ppm, 3,75 ppm e 0,34 ppm.

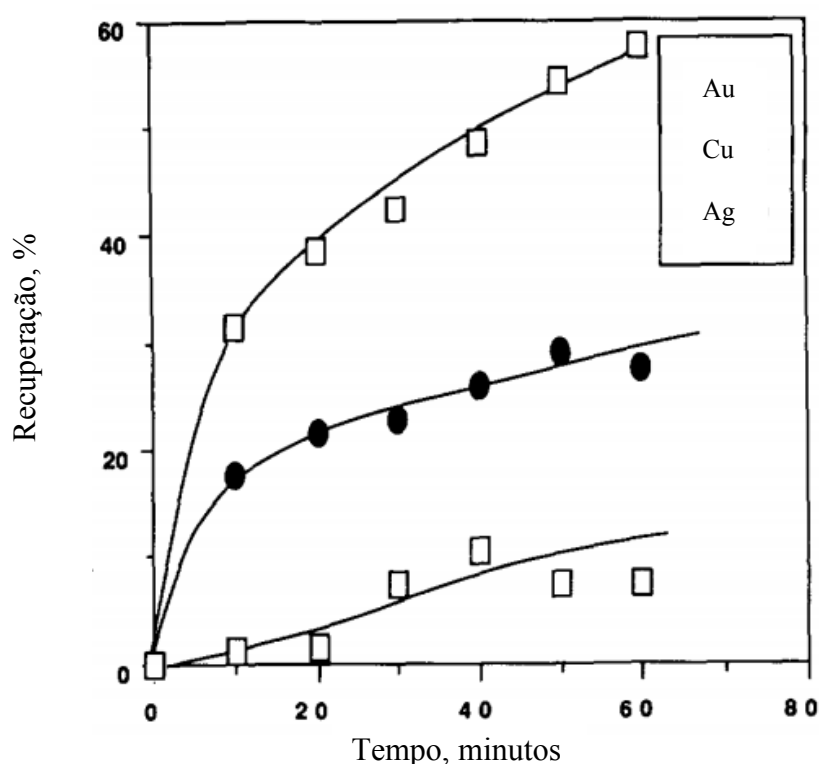


Figura 7 - Cinética da flotação iônica das espécies de ouro (Au), cobre (Cu) e prata (Ag) nas concentrações de 0,99 ppm, 3,75 ppm e 0,34 ppm respectivamente (Nicol *et al.*, 1992).

Os resultados mostram a recuperação dos complexos de cianeto de cobre, ouro e prata em função do tempo. A cinética da recuperação de ouro é mais favorável que a cinética de recuperação para cobre e prata. A adsorção do coletor na interface líquido-gás ocorre relativamente rápida (Nicol *et al.*, 1992).

O transporte de íons da solução para a interface líquido-gás é capaz de ser aprimorado pelo controle da velocidade. A taxa de remoção pode ser acelerada pelo aumento na

velocidade de agitação ou pelo maior tempo de residência das bolhas dentro do reator, com aumento da altura da célula de flotação (Doyle, 2003).

3.3.5 Aplicações da Flotação Iônica

A técnica inicialmente aplicada por Sebba, em 1962, é empregada para recuperação de metais preciosos, tratamento de águas residuais, de soluções lixiviadas, de água mineralizada, remoção de elementos radioativos da água e recuperação seletiva de íons. A flotação iônica tem aplicação na recuperação de ouro, prata, cromo, zinco, cádmio, cobre, níquel e outros (Jain, 1987; Scorzelli *et al.*, 1999; Zouboulis, 1995; Shakir *et al.*, 2010).

Galvin *et al.* (1991) fizeram testes de flotação para recuperação seletiva de íons valiosos com solução aquosa constituída de ouro e cianeto de prata. Os resultados mostraram que o surfatante catiônico utilizado (brometo de cetiltrimetilamônio) mostrou maior seletividade para o ouro comparando com a prata.

Chirkst *et al.* (2009) pesquisaram a recuperação e separação de íons a partir de uma solução aquosa contendo metais de terras raras, cério (Ce^{+3}) e ítrio (Y^{+3}), usando o reagente dodecil sulfato de sódio como coletor. O dodecil sulfato de sódio também pode ser usado para remoção de metais pesados de águas residuais. Estudos de flotação para remover cobre, zinco, cromo e prata de águas residuais foram realizados por Polat e Erdogan (2007). Os reagentes usados foram o dodecil sulfato de sódio e o brometo de hexadeciltrimetilamônio como coletor e etanol metil isobutil carbinol (MIBIC) como espumante. Os resultados mostraram que em pH baixo a recuperação ficou em 74%. Em pH básico a remoção foi superior a 90%, provavelmente devido a flotação de metais precipitados.

3.4 ÁGUA NA FLOTAÇÃO

A água é usada na indústria mineral em etapas de lavra, beneficiamento e metalurgia extrativa, sendo considerada um recurso fundamental para o desenvolvimento da atividade. A água é usada em larga escala em processos de separação de espécies minerais em meio líquido (Ciminelli *et al.*, 2006). A composição química depende da origem e dos minerais processados (Espinosa-Gomes *et al.*, 1987).

3.4.1 – Influência da Qualidade

A qualidade da água usada na indústria mineral é muito importante em sistemas de flotação (Ozkan e Acar, 2004). Parâmetros como pH e concentração iônica em solução interferem diretamente nas propriedades de interface de partículas minerais e podem comprometer os processos de dispersão, ativação ou depressão dessas partículas. Portanto, as características físicas e químicas da água devem ser investigadas para cada unidade de processamento mineral a fim de se identificar a conformidade com o uso a que se destina (Andrade *et al.*, 2010).

Os principais problemas causados pelo uso de águas de má qualidade em processos de flotação são o consumo dos coletores por parte dos íons em solução, a ativação indesejada de minerais de ganga e a limitação na dissolução de coletores na polpa mineral o que impede ou limita a coleta do mineral de valor.

Águas brandas são geralmente usadas em circuitos de flotação onde o coletor é um sabão, devido às reações prejudiciais entre o coletor e os cátions de cálcio e magnésio da água dura. Em condições de água bastante dura é preferível realizar o abrandamento. Quando a água é moderadamente dura, os resultados dos testes de flotação irão indicar se o abrandamento é aconselhável (Ozkan e Acar, 2004).

Alguns autores usam água da torneira, destilada, deionizada ou desmineralizada para verificar o efeito da composição química da água em testes de flotação. É importante realizar testes com a água da fonte local da mina. Qualquer mudança na qualidade da água durante as operações deve ser acompanhada para determinar o efeito na seletividade e no consumo de reagentes (Ozkan e Acar, 2004).

A eficiência de coletores aniônicos (ácidos carboxílicos – RCOO^-) em sistemas minerais pode ser comprometida pela presença de cátions específicos na água. Os cátions podem complexar a molécula do coletor e formar um precipitado reduzindo a disponibilidade de moléculas de oleato em solução para a hidrofobização das partículas minerais. Em alguns sistemas as espécies minerais apresentam sítios superficiais tipicamente negativos. Nesse caso os cátions da solução funcionam como contra-íon e ocupam essas regiões com excesso de elétrons, neutralizando-as. A adsorção/hidrofobização dessas partículas pelos coletores catiônicos (os mais comuns são as aminas primárias – RNH_3^+) é fortemente comprometida pela competição dos cátions presentes na solução. Como resultado, coletores são usados em

concentrações elevadas causando problemas de formação excessiva de espuma, onerando o processo e resultando em problema ambiental pela complexidade dos elementos presentes na água.

Nanthakumar *et al.* (2009) afirmam que a eficiência do ácido graxo como coletor é bastante afetada pela presença de cátions polivalentes na água de processo, sendo comuns os íons de cálcio e magnésio. Esses íons formam precipitados insolúveis com o ácido graxo, consumindo o reagente.

Em alguns processos de concentração mineral é exigido tratamento prévio da água. Em locais contendo água dura, os íons de cálcio e magnésio competem com o coletor catiônico, prejudicando a flotação. Estudo realizado por Rao *et al.* (1988) mostrou o efeito prejudicial dos íons de cálcio e magnésio na flotação de pirocloro e minerais de silicato. Os autores observaram que a eficiência de flotação decresce com o aumento da concentração de cátions na água. Como medida para melhorar a recuperação, os autores estudaram o uso de águas destilada e de abastecimento público, em substituição a água dura, e os resultados mostraram um aumento na flotação de pirocloro.

Diversos autores estudaram os efeitos dos íons de cálcio na flotação e verificaram que a presença de Ca^{2+} deprime bastante o quartzo (Scott e Smith, 1993).

Os principais parâmetros físico-químicos da água monitorados em circuitos de flotação são pH, sólidos em suspensão e a influência do reagente residual. Meliauskas (2006) afirma que espécies dissolvidas como teor de matéria orgânica e presença de reagentes residuais podem afetar custos e eficiência do processo.

3.4.2 – Reaproveitamento

Nos processos de flotação, a água representa de 80-85% do volume na polpa mineral (Levay *et al.*, 2001). Em circuitos modernos de beneficiamento mineral costuma-se adotar a prática de reciclo da água nas unidades industriais como forma de reaproveitar, diminuir os custos envolvidos no processo e a quantidade de efluentes descartada no meio ambiente (Andrade *et al.*, 2010). A reutilização também diminui o volume de água nova consumida e a quantidade de reagentes utilizados no beneficiamento (Luz, 2005). Porém, o reciclo da água em ciclos fechados ou semi-fechados ocasiona a concentração de partículas ultra finas e

espécies iônicas que interferem na flotação. A Figura 8 apresenta um fluxograma simplificado de uma planta de beneficiamento com reciclo de água aplicada em processo de flotação. A água retirada do leito do rio passa pelo processo de beneficiamento de minérios e, em seguida, é despejada numa bacia de rejeitos. Logo adiante é realizado o tratamento de água, onde ocorre um ganho ambiental pela redução do despejo de efluentes no rio. A água reciclada retorna para a planta de beneficiamento em um ciclo semi-fechado.

Algumas vantagens da reciclagem ou reuso de água são mencionadas por Pickett e Joe (1974): economia de reagentes, de energia no bombeamento de água e conservação da fonte natural de água.

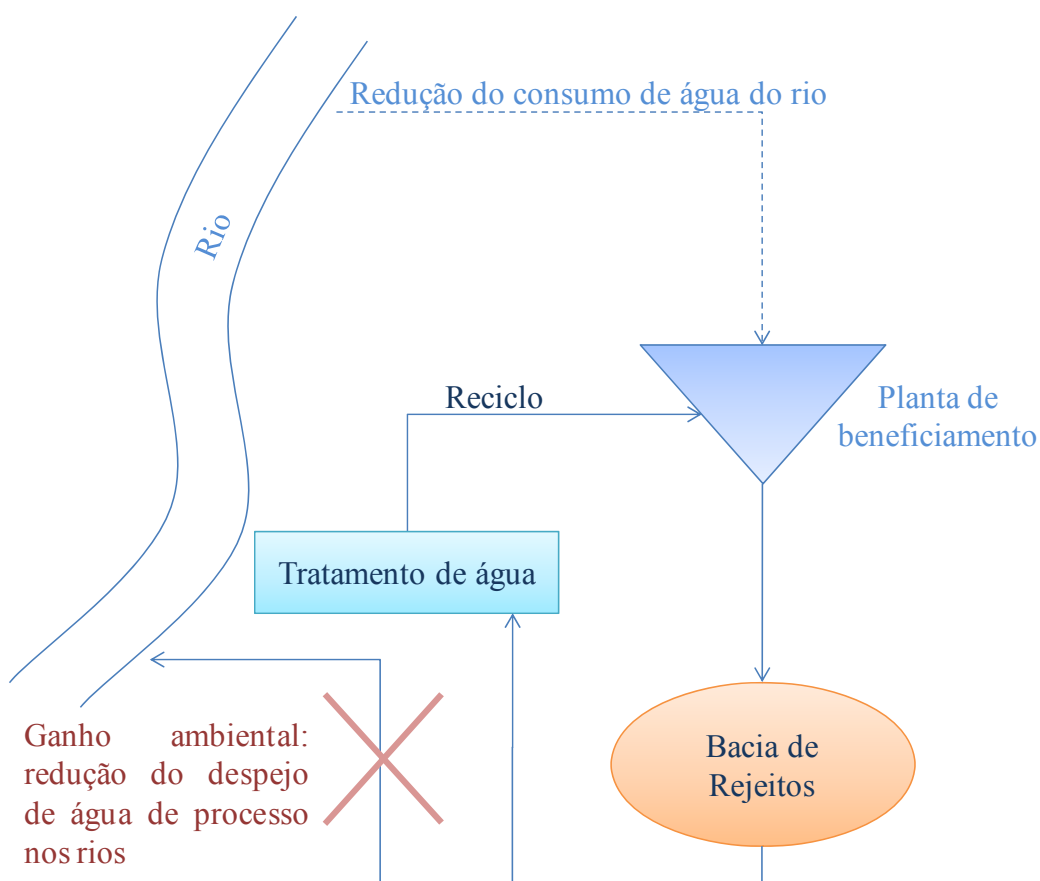


Figura 8 – Fluxograma de uma planta de beneficiamento com reciclo de água para aplicação em processos de flotação.

Espinosa-Gomes *et al.* (1987) estudaram o efeito da qualidade da água na flotação seletiva de pirocloro e constataram que a água reusada (ou reciclada) prejudica a seletividade de flotação, entre o pirocloro e os contaminantes silicatos e aumenta o consumo de reagentes.

3.4.3 - Influência dos íons presentes em água no potencial eletrocinético

O potencial eletrocinético, conhecido como o potencial zeta (ψ_z), é definido como o potencial de uma partícula coloidal em suspensão medido no plano de cisalhamento, situado entre a unidade partícula + íons fortemente ligados e o líquido circundante (camada difusa). (Figura 10). O potencial zeta é normalmente determinado a partir de algumas medidas indiretas. A técnica mais usada e mais aceita é da mobilidade eletroforética. As partículas se movem com velocidade característica por efeito de um campo elétrico dependendo da intensidade do campo elétrico aplicado, da constante dielétrica do meio, da viscosidade do meio e do *potencial zeta*. A mobilidade eletroforética é dada pelo quociente da velocidade de deslocamento pelo campo elétrico aplicado ($m^2/V.s$). O potencial zeta é calculado por relações expressas em equações, as mais usadas são as aproximações de Smoluchowski, Debye e Henry.

Em sistemas coloidais, as partículas são circundadas por uma camada de íons adsorvidos na superfície. Em seguida, a concentração de íons de carga oposta à partícula decresce gradualmente até o ponto onde os ânions e cátions presentes em solução alcançam o equilíbrio (seio da solução). Essa região entre a interface partícula e o líquido ao ponto de equilíbrio dos cátions e ânions em solução (seio da solução) é denominada dupla camada elétrica (Figura 10).

A presença de íons na água usada na flotação pode alterar diretamente as propriedades superficiais das partículas minerais. A adsorção de íons de carga oposta à superfície, contra-íons, provoca um decréscimo da carga da partícula interferindo na interação entre partícula e coletor. O potencial eletrocinético de uma partícula é dependente do pH e torna-se mais negativos em polpas mais alcalinas. Isso ocorre devido aos íons H_3O^+ e OH^- (reguladores de pH) serem íons determinantes de potencial, idp, e alteram o potencial zeta da partícula mineral.

Uma curva do efeito do pH no potencial zeta de partículas de quartzo definida por Vieira e Peres (2007) mostra que em pH 9 as partículas de quartzo apresentam potencial zeta em torno de -25 mV (Figura 9).

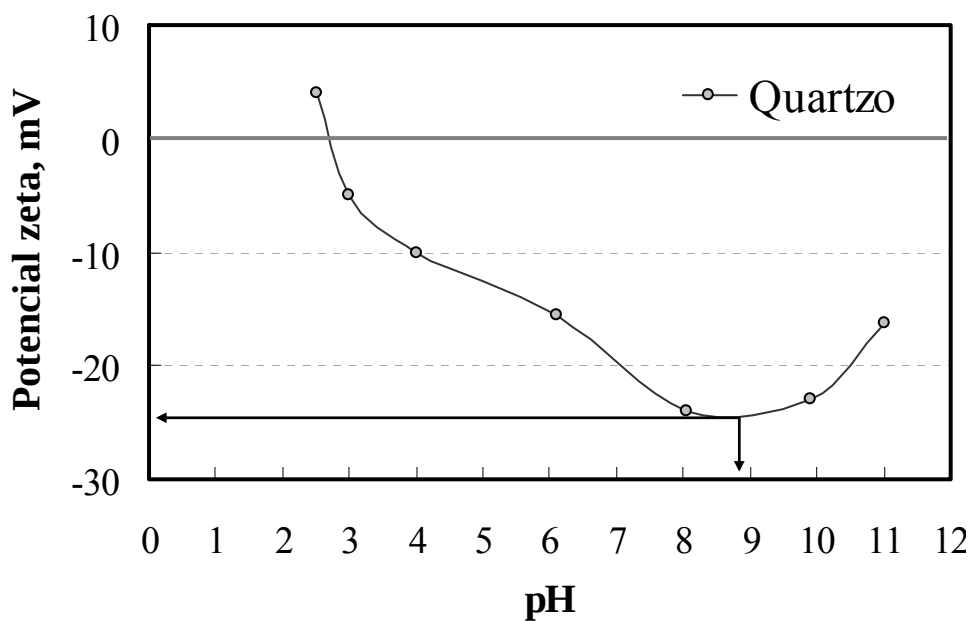


Figura 9 - Potencial zeta de partículas de quartzo. Adaptado de Vieira e Peres (2007).

Porém, os íons cálcio presentes em águas duras podem adsorver fisicamente na superfície de partículas negativamente carregadas comprimindo a dupla camada, reduzindo a eletronegatividade no potencial exercido no plano zeta e afetando a coleta das partículas por coletores catiônicos e interferindo na flotação (Rao *et al.*, 1988).

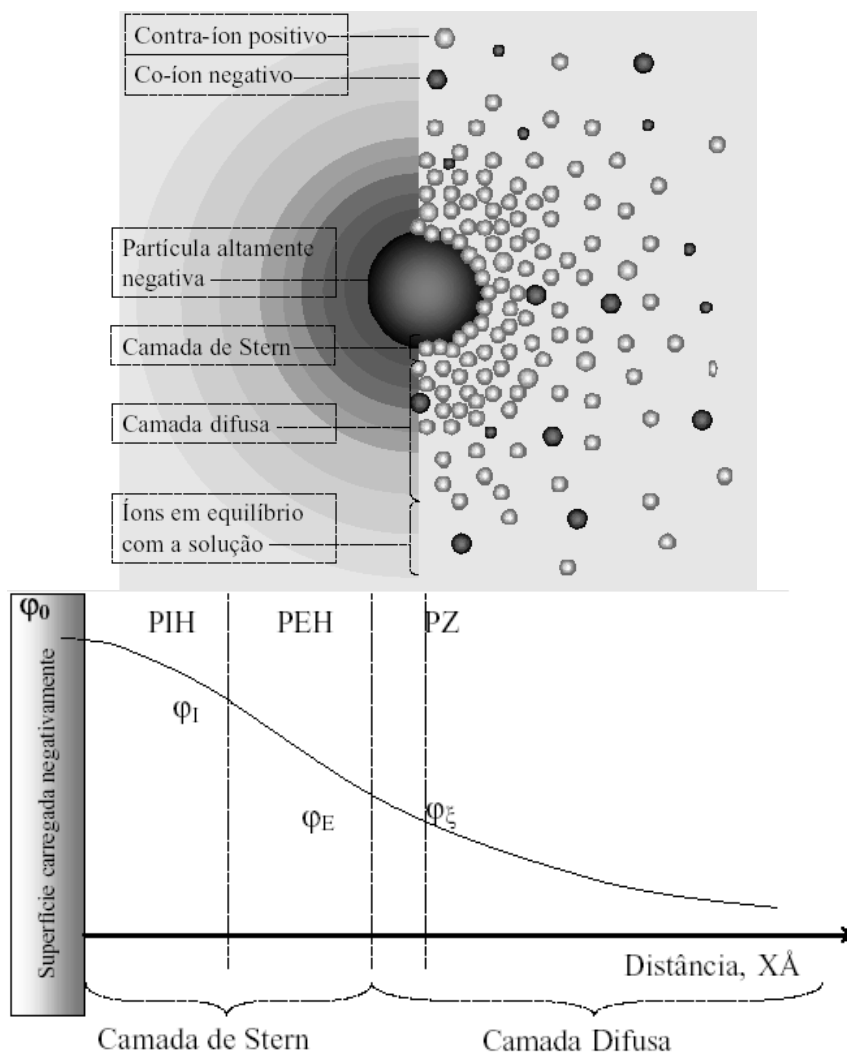


Figura 10 - Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica e dos planos de adsorção. (Fonte: <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>. Acesso em nov. 2010)

3.5 COLETORES UTILIZADOS NO ESTUDO

Na flotação a maioria das partículas tem superfície hidrofílica sendo necessária a adição de coletores para promover a hidrofobização. Segundo Taggart (1950), os agentes coletores provocam uma mudança seletiva na superfície de uma espécie mineral. Como resultado, a espécie mineral “repele” a água e outras espécies minerais não são comprometidas. Os coletores são reagentes com característica heteropolar, ou seja, uma parte da molécula é polar e a outra é apolar. A parte apolar tem afinidade por íons sendo chamada de solidifílica, enquanto que a parte polar é hidrofílica. Alguns coletores provocam o abaixamento de tensão superficial e como consequência causam a formação de espuma. A

tensão superficial é reduzida até a concentração micelar crítica (CMC). A partir desse valor qualquer adição de surfatante permanece com tensão superficial constante.

Os coletores são classificados de acordo com a carga elétrica resultante da ionização em aniônicos ou catiônicos. Os coletores catiônicos correspondem ao grupo das aminas e seus sais. São reagentes menos seletivos quando comparados com os coletores aniônicos. São utilizados na flotação de partículas não metálicas como os silicatos.

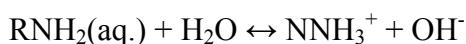
Os aniônicos são subdivididos de acordo com a função química, em sulfidríficos e oxidrílicos. Alguns exemplos são os ácidos graxos, xantatos, tiocarboxílicos e etc.

No presente estudo foram usados dois coletores, uma dodecilamina e um oleato de sódio que faz parte da classe dos ácidos carboxílicos.

3.5.1 Amina

As aminas são coletores bastante empregados em processos de flotação. Estima-se que são utilizados por ano aproximadamente 5.500 toneladas de aminas e derivados em processos de concentração de minérios no Brasil (Neder e Leal Filho, 2006).

Os coletores catiônicos são compostos orgânicos ionizáveis em que o grupo reativo é o cátion. As aminas são reagentes surfatantes derivados da amônia (NH_3), na qual as matérias-primas são óleos ou gorduras. A amina pode ser primária (RNH_2), secundária (R_2NH) ou terciária (R_3N), dependendo do número de radicais hidrocarbônicos substituídos na molécula. As aminas primárias são as únicas utilizadas no tratamento de minérios e ionizam-se por protonação conforme a equação:



As aminas são denominadas de acordo com o número de carbonos presentes na cadeia, na flotação é usado aminas entre 8 – 12 átomos de carbono, como por exemplo, o coletor usado nesse estudo, a dodecilamina (DDA) com 12 carbonos:

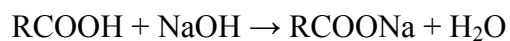


Possuem propriedades de eletrólitos fracos e dissociam-se em meio aquoso podendo predominar a forma iônica (RNH_3^+) ou molecular (RNH_2) em função do pH. O pH é um parâmetro muito importante a ser controlado na flotação, pois qualquer alteração pode causar ganho ou perda de flotabilidade (recuperação mássica). Em pH ácido, a flotação com amina apresenta baixa recuperação devido à carga elétrica da superfície que se encontra desfavorável à adsorção do coletor. A recuperação aumenta com a elevação do pH, devido ao acréscimo da possibilidade de adsorção. Em pH ácido, e moderadamente alcalino, predomina a espécie iônica. No pH mais básico a espécie molecular prevalece. A melhor condição de flotabilidade ocorre em pH básico com predominância da forma iônica (RNH_3^+). Porém em condições de alcalinidade muito elevados a amina torna a forma molecular e ocorre a queda da recuperação podendo até perder completamente a flotabilidade (Baltar, 2010). Diversos autores encontram os melhores resultados de flotabilidade em torno do pH 8. Pugh *et al.* (1995) estudaram o efeito da flotação de mica usando uma dodecilamina e alcançaram a máxima flotabilidade em pH 8. Em trabalho realizado por Pinheiro *et al.* (2010-b) foi observada a melhor flotabilidade, numa flotação de quartzo com dodecilamina, em pH em torno de 8. Os estudos também mostraram o efeito dos íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na água, que agem como íons competidores da amina por sítios negativos da superfície mineral. Em geral, as aminas são coletores muito utilizados na flotação de quartzo, mica, feldspato e outros minerais silicatos (Scott e Smith, 2003, Orhan e Bayraktar, 2006, Englert *et al.*, 2009).

3.5.2 Ácido carboxílico

Os ácidos carboxílicos são reagentes aniônicos que estão associados a um átomo de oxigênio sendo assim chamados de oxidrílicos. Um exemplo de ácido carboxílico é o ácido oléico. É derivado de óleos e gorduras de origem animal e vegetal. Os ácidos carboxílicos possuem o grupo funcional RCOOH , onde o “R” representa a cadeia hidrocarbônica e o radical “COOH” representa a parte solidofílica da molécula responsável pela seletividade durante a flotação.

Possuem a propriedade de ser ácido fraco e apresentam baixa solubilidade em água, por isso esse coletor é usado na forma de um sal de maneira que é feita uma reação de saponificação pela adição de um hidróxido de sódio ou de potássio. O oleato de sódio é obtido a partir da saponificação do ácido oléico com hidróxido de sódio, conforme a equação:



O oleato de sódio tem ampla aplicação na flotação de calcita, fluorita, fosfato, entre outros (Drzymala, 1995, Sis e Chander, 2003). Nesse estudo o oleato de sódio foi usado com o objetivo de formar complexos insolúveis com os cátions presentes na água dura para serem removidos pela flotação.

4. EXPERIMENTAL

Os estudos experimentais foram realizados em escala de laboratório e desenvolvidos no Laboratório de Processamento Mineral e Resíduos (LPMR) no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). Os testes foram conduzidos no intuito de avaliar a remoção de íons determinantes de dureza presentes em águas duras de poços tubulares da região Seridó do Rio Grande do Norte via flotação por ar dissolvido.

Foi estudada a flotação iônica, a partir da adição de um surfatante (coletor) capaz de complexar os íons de dureza formando complexos insolúveis (sublato) na água.

Verificou-se o efeito das espécies iônicas presentes na água de Currais Novos na flotação de quartzo. Todos os testes foram realizados em duplicata e os resultados são a média dos valores encontrados.

4.1. MATERIAIS

4.1.1 Amostras

A água dura usada nos estudos de flotação é proveniente de um poço tubular localizado na cidade de Currais Novos, RN (Mineração Tomás Salustino – Scheelita, ver anexo 1). O poço tubular identificado no estudo está localizado em região de rochas sedimentares, havendo uma forte tendência de dissolução de sais na água.

As amostras foram coletadas em bombonas de polietileno (Figura 11) e condicionadas à temperatura ambiente em laboratório (LPMR). A água era bombeada do poço para os tanques. O ponto específico de coleta está indicado pela seta na Figura 11. Algumas análises físico-químicas foram realizadas de imediato (pH e condutividade) enquanto outras análises foram atendidas no período inferior a 4 dias. As análises foram feitas semanalmente no laboratório para acompanhar a qualidade da água. As análises físico-químicas foram feitas com auxílio do laboratório de análises de águas, alimentos e efluentes do IFRN.

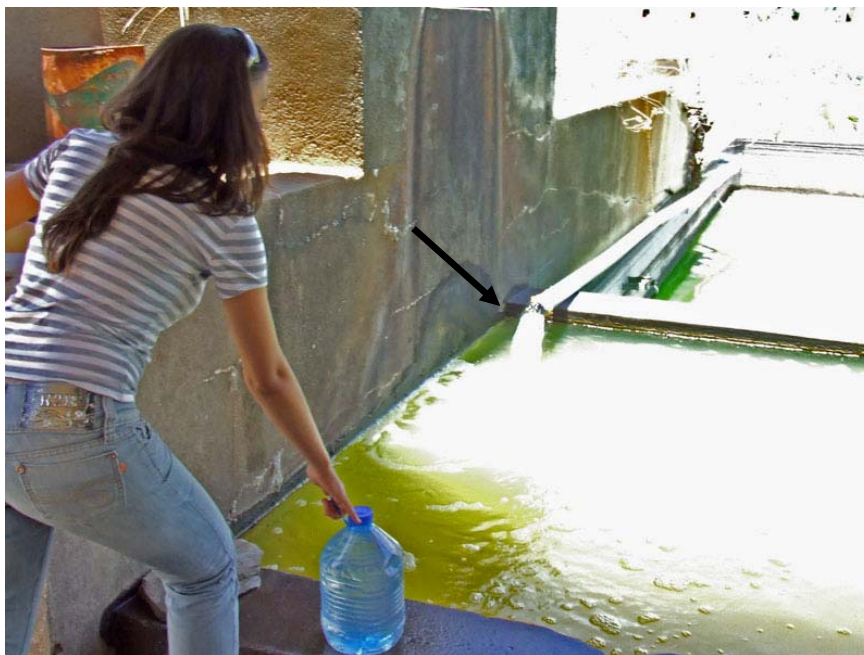


Figura 11 – Coleta de amostra de água dura em Currais Novos/RN.

A amostra de quartzo usada nos estudos de microflotação é proveniente da Província Borborema do Seridó. O quartzo foi lavado e cominuído à uma granulometria entre 149 μm e 75 μm (100 e 200 mesh). Em seguida, as amostras de quartzo foram usadas nos estudos de microflotação.

4.1.2 Reagentes

a) Na Caracterização da Água

Soluções de hidróxido de sódio ($\text{NaOH} - 1\text{M}$) e o ácido clorídrico ($\text{HCl} - 1\text{M}$) foram usadas para correção de pH. Para as determinações de dureza foram usados o NaOH (1N), solução tampão de cloreto de amônio (pH 10) e os indicadores de cor murexida e preto de eriocromo. O Ácido Etileno Diamino Tetracético ($\text{EDTA} - 0,02\text{N}$) foi usado na titulação das soluções para complexação dos cátions em solução. O EDTA é um composto orgânico que age como quelante formando complexos muito estáveis com diversos íons metálicos.

b) Na Flotação de Íons

Para os testes de flotação de íons o coletor utilizado foi o oleato de sódio, após a saponificação do ácido oléico com hidróxido de sódio (1N).

c) Na Flotação de Quartzo

Nos testes de microflotação foi utilizada uma dodecilamina comercial como coletor. A solubilidade da amina em água é muito baixa sendo necessária a solubilização da mesma com ácido clorídrico. Todos os reagentes utilizados neste estudo são de natureza analítica.

4.1.3 Equipamentos

a) Na Flotação de Íons

Nos ensaios de flotação iônica foi utilizada uma unidade de flotação por ar dissolvido (FAD – Figura 12), marca Aquafлот. O equipamento é constituído por uma célula de flotação com 2 L de capacidade conectada por uma válvula agulha, usada para despressurização, ao vaso de saturação de ar em água (capacidade de 3L de água). O vaso saturador foi alimentado por ar comprimido do compressor até a pressão desejada.



Figura 12 – Unidade de flotação por ar dissolvido em escala de bancada.

Para a análise química do produto flotado foi usado um espectrômetro de energia dispersiva de raios-x, da SHIMADZU, modelo EDX-720. Para a caracterização do precipitado flotado foi usado o difratômetro de raios-x da SHIMADZU, modelo XRD-7000. Nas medições de pH foi usado pHmetro da digital da Digimed, modelo DM-22.

As medições de tensão superficial foram em tensiômetro da marca Krüss e modelo K100, no Laboratório do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) da UFRN. As soluções foram coletadas da célula FAD resultante dos ensaios de flotação iônica com o coletor aniônico, oleato de sódio. As medições foram na água natural de Currais Novos e nos 8 níveis de pH estudados (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11,5) da flotação iônica. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas.

b) Na Flotação de Quartzo

O moinho planetário da marca PB Engenharia (modelo CB2-T) foi usado para o procedimento de cominuição de quartzo puro usado nos ensaios de microflotação. Para os testes de microflotação de quartzo foi utilizado um tubo de Hallimond, formado por três partes unidas por juntas esmerilhadas. A base do tubo é constituída por uma entrada de fluxo de ar e uma placa de cerâmica porosa por onde passa o ar na forma de bolhas intermediárias ($\phi = 500 \mu\text{m}$). O segundo segmento é uma haste cilíndrica que conecta a terceira parte do tubo onde o produto flotado é coletado.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Caracterização da água

As análises físico-químicas foram feitas com auxílio do laboratório de análises de águas, alimentos e efluentes do IFRN. Análises de dureza foram realizadas com o objetivo de determinar a concentração dos sais de cálcio e magnésio, assim como, análises de cloretos, alcalinidade, carbonatos, bicarbonatos e outros para se obter uma análise físico-química completa da água.

O método usado para análise química de dureza total foi via titulação complexométrica com EDTA. O pH foi corrigido com solução tampão ao pH 10 e acrescentada uma pequena quantidade de Negro de Eriocromo T para posterior titulação com viragem de tonalidade da solução de vermelho-vinho para azul. O ponto final de titulação ocorre quando há total complexação dos íons de cálcio e magnésio. Na determinação de dureza de cálcio foi adicionado hidróxido de sódio e uma pequena quantidade de indicador murexida e posterior titulação com EDTA até viragem da cor da solução de rosa para lilás. A

dureza de magnésio é encontrada pela diferença entre a dureza total e de cálcio ou pela Equação 14. Os resultados são expressos em $\text{mg.L}^{-1} \text{CaCO}_3$.

Os valores da dureza de cálcio, magnésio e total são expressos pelas equações abaixo:

$$\text{Dureza de cálcio (mg / L Ca}^{++}\text{)} = \frac{A \times N \times 50000}{V_a} \times 0,408 \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde,

A = volume (ml) de EDTA consumido na titulação;

N = normalidade da solução do EDTA;

V_a = volume (ml) da amostra utilizada.

0,408 = fator estequiométrico de transformação da dureza de cálcio (CaCO_3) em cálcio (Ca^{++}).

$$\text{Dureza de magnésio (mg / L Mg}^{++}\text{)} = \frac{ADT - ADC \times N \times 50000}{V_a} \times 0,241 \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde,

ADT = volume de EDTA consumido na dureza total;

ADC = volume de EDTA consumido na dureza de cálcio;

0,241 = fator estequiométrico de transformação de dureza de magnésio (CaCO_3) em magnésio (Mg^{++}).

$$\text{Dureza de total (mg / L CaCO}_3\text{)} = \frac{A \times N \times 50000}{V_a} \quad \text{Eq. (10)}$$

O pH do meio foi verificado utilizando um medidor da marca Digimed, modelo DM-22. A condutividade foi medida pelo condutímetro digital da Orion. A análise de cloreto foi determinada pelo método titulométrico de Mohr que utiliza o cromato de potássio 5% (K_2CrO_4) como solução indicadora de cor e nitrato de prata 0,0141N (AgNO_3) para titulação.

Para determinação da alcalinidade total foi utilizado o método por titulação, a partir da adição de solução indicadora de cor fenolftaleína e titulado com ácido sulfúrico até a mudança da cor rosa para incolor. Em seguida é adicionada solução indicadora mista e titulação da amostra com ácido sulfúrico 0,02N até a viragem azul para salmão. A alcalinidade total pode ser obtida pela equação:

$$\text{Alcalinidade total (mg / L CaCO}_3\text{)} = \frac{V_g \times N \times 50000}{V_a} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde,

V_g = volume gasto na titulação;

N = Normalidade do ácido sulfúrico;

V_a = volume (ml) da amostra utilizada.

Para determinar a alcalinidade em frações de carbonatos e bicarbonatos, utilizam-se as equações abaixo:

$$\text{Alcalinidade a carbonatos (mg / L CaCO}_3\text{)} = \frac{2F \times 1000}{V_a} \times F_c \quad \text{Eq. (12)}$$

$$\text{Alcalinidade a bicarbonatos (mg / L CaCO}_3\text{)} = \frac{(T - 2F) \times 1000}{V_a} \times F_c \quad \text{Eq. (13)}$$

Onde,

F = volume de ácido sulfúrico consumido na titulação com o indicador fenolftaleína;

T = volume total do ácido sulfúrico gasto na titulação;

F_c = fator de correção da solução de ácido sulfúrico.

4.2.2 Caracterização do Precipitado

A determinação da composição química e mineralógica foi realizada no Laboratório de Processamento Mineral e Resíduos (LPMR) do IRFN. A amostra para análise de FRX e DRX foi seca em estufa a 110° C por 24 horas.

A fluorescência de raios X por energia dispersiva é uma análise não destrutiva realizada na atmosfera de vácuo que permite não só a identificação como a quantificação dos óxidos presentes (análises qualitativa e quantitativa). O equipamento emite uma fonte de radiação gama na amostra que se deseja analisar deixando os átomos em estado excitado. Os elétrons são arrancados do núcleo do átomo onde ficam situados nos níveis das camadas elétricas K ou L. A energia emitida durante essas transições é única para cada elemento e são registradas pelo equipamento que faz a leitura e identificação dos componentes.

A caracterização mineralógica foi por difração de raios-x em difratômetro da Shimadzu controlado por computador com goniômetro vertical θ - θ e radiação $K\alpha$. As amostras foram analisadas seguindo procedimento experimental para análise mineralógica. As fases cristalinas foram identificadas pelas distâncias interplanares e da intensidade relativa dos picos medida no difratograma. Os picos encontrados foram comparados com as cartas do banco de dados do software para identificação das espécies existentes.

4.2.3 Testes de flotação iônica

A flotação iônica envolve a remoção de íons chamados de coligantes quando interagem com coletor adicionado no sistema. A quantidade de coletor adicionado é proporcional à quantidade de íons presentes na solução e o complexo insolúvel formado pelo coletor e coligante é chamado de sublato. Com a passagem do fluxo de ar na célula de flotação o sublato se adsorve na superfície das bolhas e é arrastado para a superfície onde ocorre a formação da espuma. A espuma é retirada da célula de flotação de forma mecânica e a água tratada é coletada na base da coluna para as análises físico-químicas.

O tratamento da água por flotação iônica foi conduzido em célula FAD (Figura 13). A flotação de íons foi estudada em 8 níveis de pH (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11,5) estudando-se, também, o efeito da variação da concentração do coletor oleato de sódio.

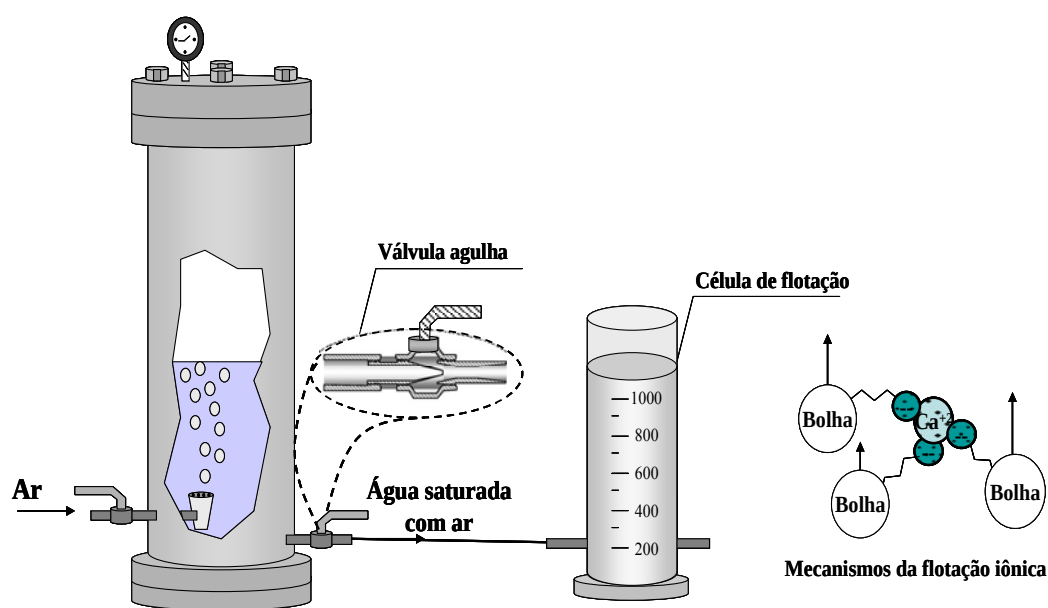


Figura 13 - Etapas da flotação iônica em célula de flotação FAD.

Outros parâmetros também foram estudados a fim de otimizar a eficiência do processo de flotação, tais como: tempo de condicionamento do surfatante (tempo para a formação e crescimento de eventuais precipitados), pressão de saturação do vaso saturador e velocidade de agitação do agitador mecânico.

A concentração final de oleato de sódio nas soluções tratadas foi analisada a partir de uma curva de referência “tensão superficial x concentração do surfatante”.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 A ÁGUA DE CURRAIS NOVOS/RN

5.1.1 Caracterização

Os resultados da análise físico-química da água proveniente da mina Brejuí (scheelita - Currais Novos / RN) são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização físico-química da água - Mina Brejuí, Currais Novos - RN

Análises	Resultados
Dureza total, mg.L ⁻¹ CaCO ₃	516
Cálcio, mg.L ⁻¹ Ca ⁺⁺	93,0
Magnésio, mg.L ⁻¹ Mg ⁺⁺	69,4
pH	8
Condutividade, µS.cm ⁻¹	2600
Cloreto, mg.L ⁻¹ Cl ⁻¹	693,3
Bicarbonatos, mg.L ⁻¹ CaCO ₃	356,3
Alcalinidade Total, mg.L ⁻¹ CaCO ₃	292,0

Observa-se que a concentração de dureza total na água da região é elevada, caracterizando águas muito duras, o que resulta na alteração das propriedades organolépticas da água (o que pode ser sentida pelos sentidos humanos, principalmente o sabor). Os altos teores de bicarbonatos caracterizam uma condição de dureza temporária (carbonatada) nas águas da região, passível de ser removida por aquecimento e conversão dos íons HCO₃⁻ em CO₃⁻². A remoção de dureza por aquecimento leva a altos custos com energia e bem como a necessidade de espaço para tanques de aquecimento. Portanto, a aplicação da flotação por ar dissolvido torna-se uma alternativa viável.

Os altos teores de cálcio e magnésio são explicados pela dissolução de sais das formações sedimentares calcíticas e dolomíticas, respectivamente, que ocorrem na Província Borborema (Sousa e Vidal, 2005). O pH da água apresentou-se alcalino devido às reações entre a água e a calcita do solo (CaCO_3).

5.1.2 Alcalinização

Para correção do pH da água foi usada uma solução de NaOH (1 M). A Figura 14 mostra a curva de alcalinização da água dura e apresenta a quantidade de base necessária para que a solução alcance o pH 11,5. A partir desses dados, pode-se avaliar os custos relacionados com a correção do pH nos processos propostos neste trabalho. Os resultados mostram que são necessários 560 g.m^{-3} de hidróxido de sódio para alcançar o pH otimizado neste estudo.

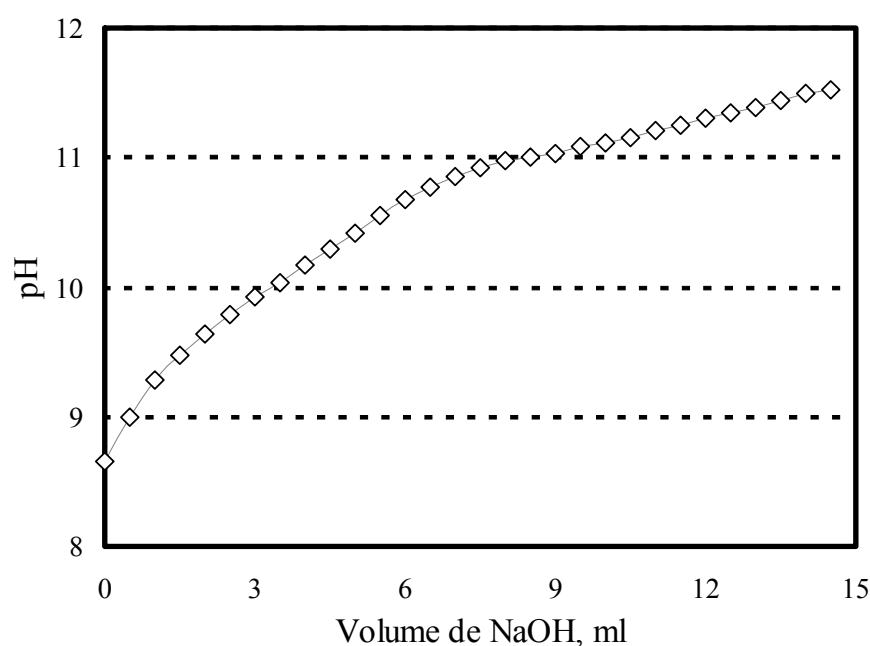


Figura 14 – Curva de alcalinização da água dura da região Seridó/RN com hidróxido de sódio (1 M), para um volume inicial da água dura de um litro.

5.2 FLOTAÇÃO DE ÍON

5.2.1 Efeito do pH e da Concentração do Coletor

A Figura 15 mostra a remoção de dureza cálcica pela técnica de flotação iônica. Os resultados indicam que a dureza de cálcio diminui progressivamente com o aumento da concentração do coletor em todos os níveis de pH estudados.

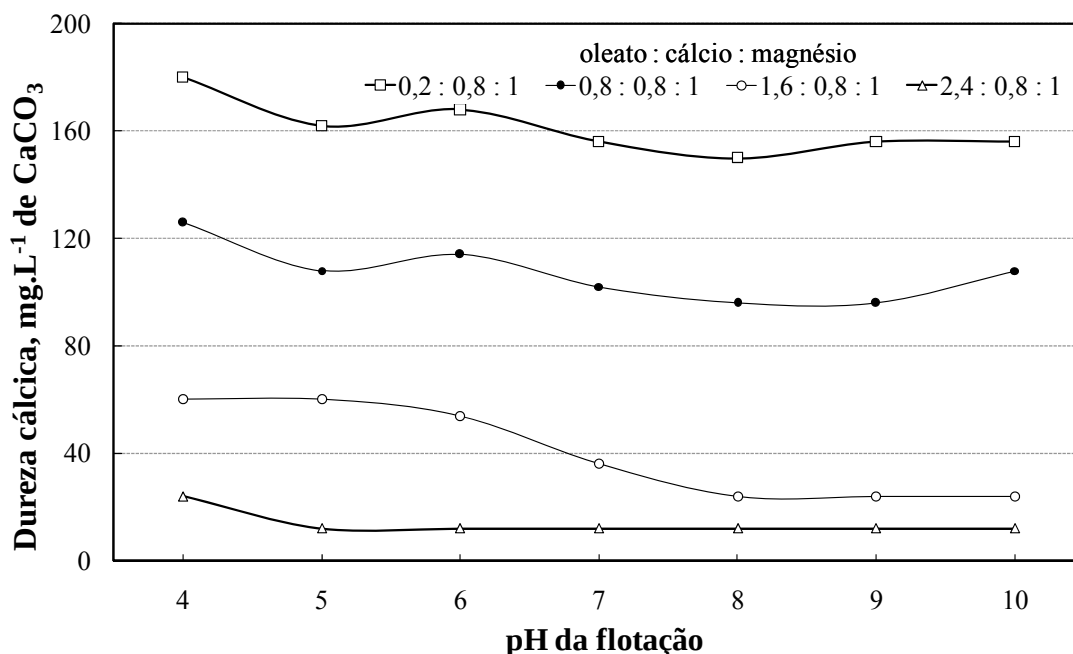


Figura 15 - Variação da dureza de cálcio com o pH da flotação em função da concentração de oleato de sódio. Dureza cálcica da água bruta = 228 mg.L⁻¹ CaCO₃ (93,02 mg.L⁻¹ Ca²⁺).

Considerando-se que a dureza de cálcio da água bruta foi 228 mg.L⁻¹ CaCO₃ (93,024 mg.L⁻¹ Ca²⁺), pode-se observar que houve uma remoção de 95% (12 mg.L⁻¹ CaCO₃ final) em pH entre 5 e 10 com concentração de oleato três vezes maior do que a de íons cálcio (relação de oleato/Ca²⁺/Mg²⁺ de 2,4 : 0,8 : 1 mols). Não houve uma influência substancial do pH na remoção de íons cálcio, havendo apenas um pequeno aumento na eficiência de remoção em pH mais alcalino. Esse fato é atribuído à formação de precipitados e à predominância da espécie aniônica do oleato.

A Figura 16 ilustra o mecanismo de interação entre os íons de cálcio e de magnésio e as moléculas de oleato (RCOO⁻), em solução, para formação do subtrato que vai aderir às microbolhas. Analisando a Figura 16, na situação descrita pelo Quadro “a” (ausência de oleato de sódio em solução), as microbolhas de ar não conseguem aderir nos íons de cálcio livre em solução e a dureza da água não pode ser reduzida. O Quadro “b” ilustra a situação da adição de oleato de sódio a uma razão molar 0,2 : 0,8 : 1 com os íons cálcio e magnésio. Nessa situação, os íons de cálcio foram deficientemente removidos (34 % de remoção) devido

à pouca disponibilidade de moléculas de oleato para formar complexos insolúveis com os íons de cálcio. O Quadro “c” demonstra a simulação do mecanismo ocorrido quando foi adicionado oleato a uma razão molar de 0,8 : 0,8 : 1 com íons cálcio. A remoção de cálcio da solução por flotação foi de 56% nessas condições, apresentando ainda uma deficiência na captura dos íons cálcio pelas moléculas de oleato, devido à necessidade de duas moléculas de oleato (RCOO^-) para compensar a carga elétrica bivalente do cátion (Ca^{+2} ou Mg^{+2}). O Quadro “d” ilustra a condição teórica ideal de captura e complexação dos íons cálcio pelas moléculas de oleato. A razão molar 2,4 : 0,8 : 1 de oleato por íons cálcio e magnésio possibilitou uma remoção de 95% dos íons cálcio pela técnica de flotação.

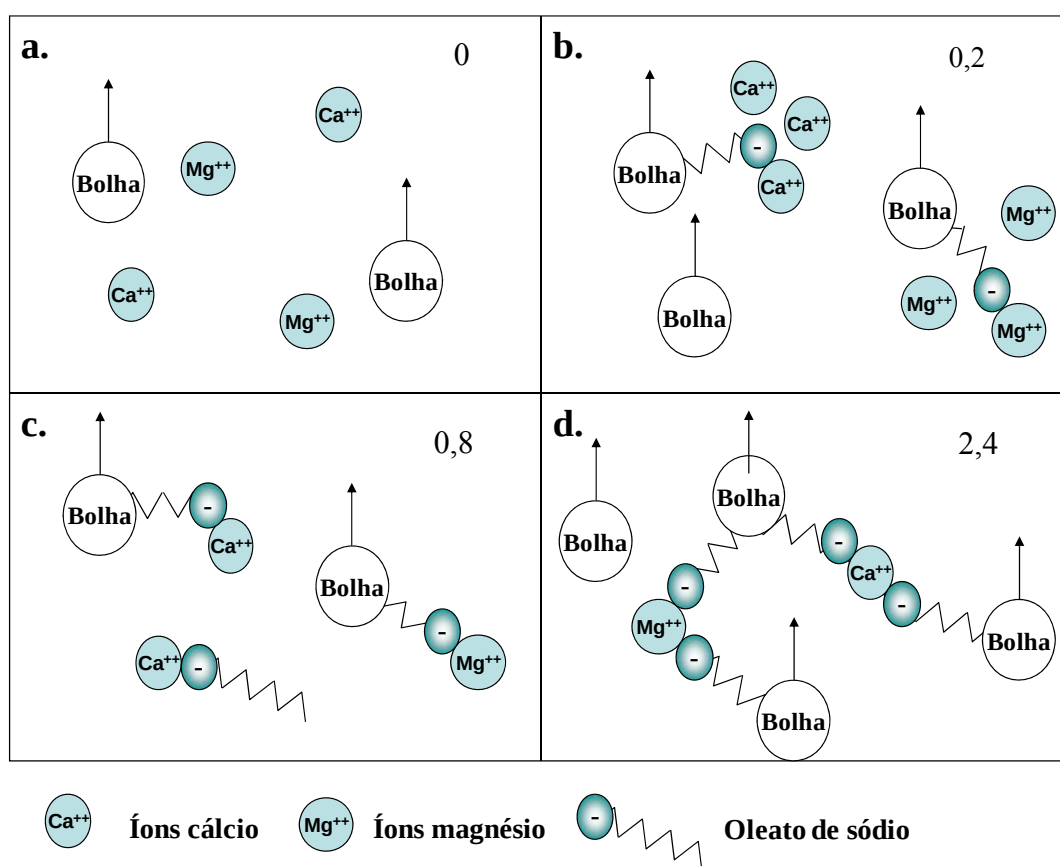


Figura 16 - Mecanismos de interação entre os íons cálcio e de magnésio em solução e o oleato de sódio na etapa de flotação iônica.

A Figura 17 apresenta o efeito da variação da dureza de magnésio em função do pH e concentração do oleato. Pode ser observado que o melhor resultado foi obtido na proporção de 2,4 : 0,8 : 1, porém o valor final de dureza de magnésio ainda manteve-se alto. O efeito do pH

na complexação/flotação de íons magnésio foi avaliado. Os resultados mostram que a adsorção é favorecida com aumento do pH.

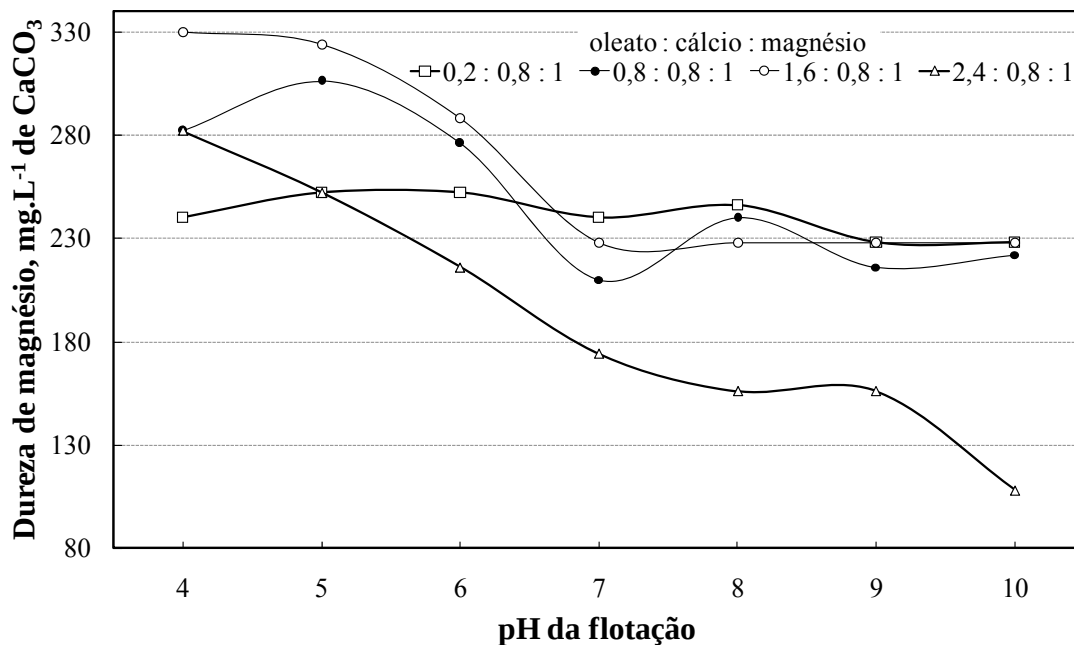


Figura 17 - Variação da dureza de magnésio e do pH em função da concentração de oleato de sódio. Dureza de magnésio da água bruta = 288 mg/CaCO₃ (69,40 mg.L⁻¹ Mg²⁺).

A soma da dureza cálcica e de magnésio final em solução, após a complexação com oleato e flotação por ar dissolvido, foi calculada. Os resultados são mostrados na Figura 18. Apesar da eficiente remoção de íons cálcio a dureza total final na melhor condição de tratamento foi superior a 100 mg.L⁻¹ de CaCO₃ indicando uma água tratada considerada ainda dura.

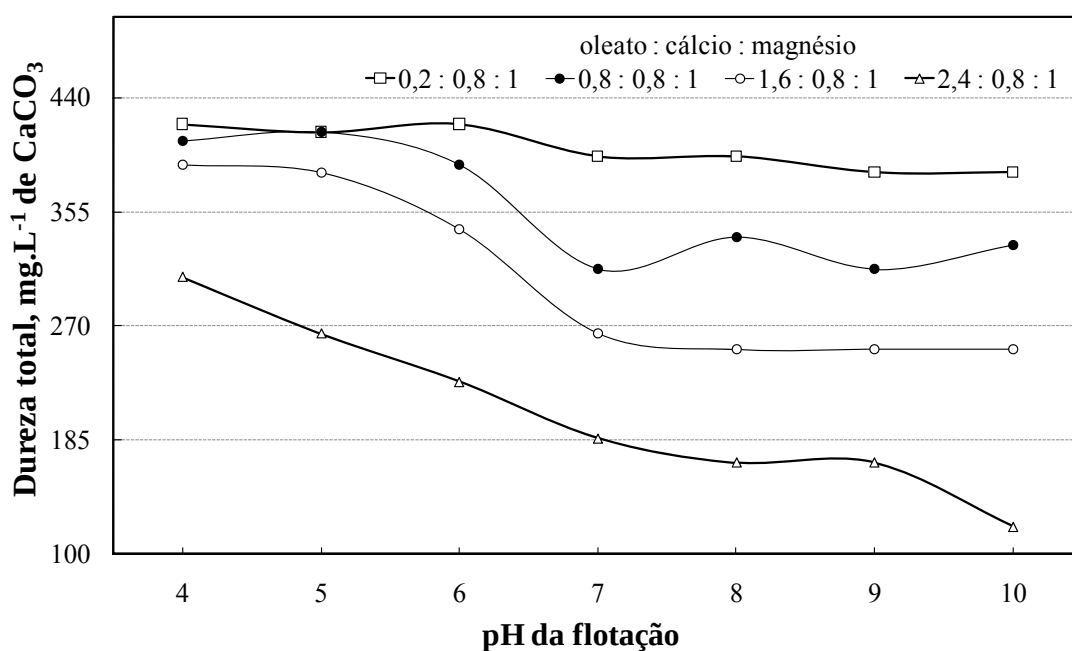


Figura 18 - Variação da dureza total e do pH em função da concentração de oleato de sódio.

Dureza total da água bruta = 516 mg.L⁻¹ de CaCO₃.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 18, a dureza total diminuiu em função da concentração do oleato de sódio, obtendo-se os melhores resultados na proporção 2,4 : 0,8 : 1 de oleato/Ca²⁺/Mg²⁺. A dureza total da água bruta, que era de 516 mg.L⁻¹ de CaCO₃, teve uma redução para 120 mg.L⁻¹ de CaCO₃ em pH 10. A dureza de cálcio diminuiu bastante enquanto que a dureza total não baixou na mesma proporção devido ao magnésio. Portanto, se faz necessário alterar a concentração de oleato e o pH da solução.

A remoção de dureza foi estudada em pH 11,5 com oleato de sódio nas concentrações de 0, 10⁻⁵, 10⁻⁴, 10⁻³ e 10⁻² mol.L⁻¹, conforme ilustra a Figura 19.

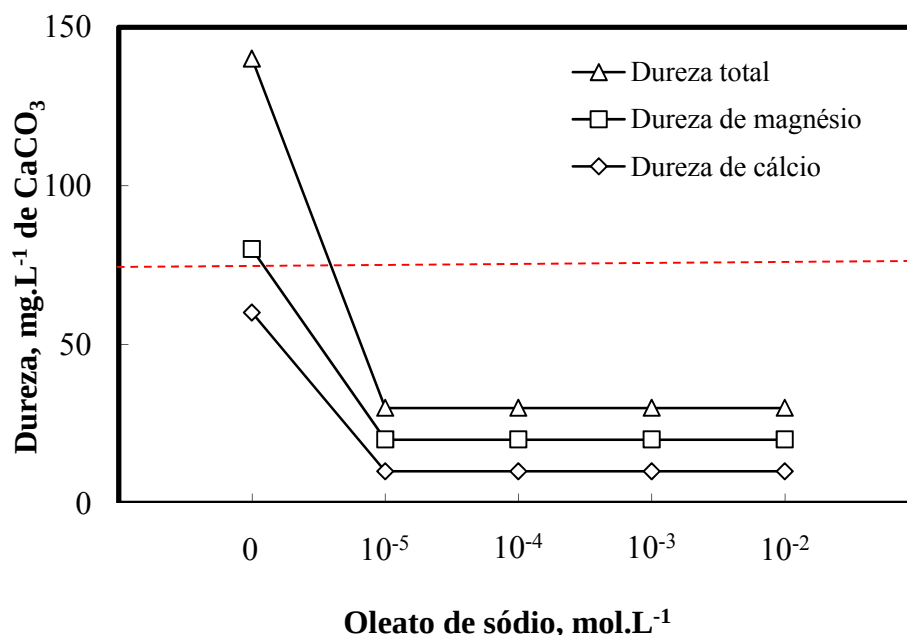


Figura 19 - Redução da dureza via FAD em função da concentração de oleato de sódio. Taxa de reciclo de 20%; pressão de saturação com 4 Kgf/cm² e pH 11,5.

Na ausência de coletor, em pH 11,5, o abrandamento ocorreu pela formação de precipitados na forma de hidróxidos e a água tratada foi classificada como “moderadamente dura” com dureza total de 80 mg.L⁻¹ CaCO₃, apesar de uma remoção de 84% em relação à dureza inicial de 516 mg.L⁻¹ CaCO₃. O abrandamento da água em níveis satisfatórios só é possível com a adição do coletor. Em todas as concentrações de oleato a água pode ser classificada como “macia ou leve”, pois apresenta níveis de dureza total inferiores a 75 mg.L⁻¹ de CaCO₃. Em concentração a partir de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ de oleato, obtiveram-se os valores de dureza total, de magnésio e cálcio com 30, 20 e 10 mg.L⁻¹ de CaCO₃, respectivamente. Isso significa que, em pH 11,5, com uma concentração baixíssima do surfatante, é possível uma remoção de 94% de sais determinantes de dureza.

Alguns parâmetros foram estudados com o objetivo de avaliar o efeito na remoção de íons determinantes de dureza. Foram observados: o tempo de condicionamento do reagente em solução, a pressão de saturação de ar em água no vaso do saturador e a velocidade de agitação do agitador mecânico.

5.2.2 Efeito do Tempo de Condicionamento

O tempo de condicionamento foi monitorado para avaliar um eventual efeito no crescimento do precipitado e a cinética de reação entre as moléculas do oleato de sódio (RCOO^-) e os íons de cálcio e de magnésio (Ca^{2+} e Mg^{2+}).

O tempo de contato foi medido em minutos e testado em 6 níveis (1, 3, 5, 8, 10 e 15 minutos). A pressão de saturação de ar em água (4 kgf.cm^{-2}), a taxa de reciclo (20%), proporção de 1,6 : 0,8 : 1 moléculas de oleato/ Ca^{2+} / Mg^{2+} e o pH 8 foram mantidos constantes. A dureza relacionada ao Ca^{2+} foi reduzida a partir de oito minutos de condicionamento, permanecendo constante para tempos mais curtos de condicionamento. Não houve influência do tempo de condicionamento na remoção de íons Mg^{2+} , conforme mostra a Figura 20.

Os resultados sugerem que a reação entre as moléculas de oleato de sódio e os íons de cálcio e magnésio é bastante rápida. Em 1 minuto os íons determinantes de dureza foram removidos a níveis de equilíbrio.

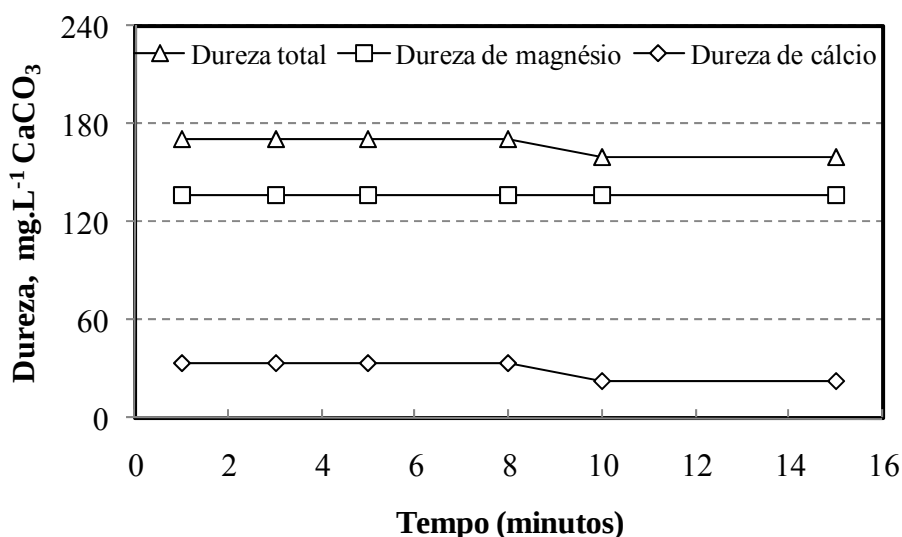


Figura 20 - Efeito do tempo de condicionamento do oleato de sódio na dureza da água tratada em pH 8.

5.2.3 Efeito da Pressão de Saturação

A pressão de saturação de ar em água no vaso de pressão atinge valores elevados. Nas pressões maiores, um maior volume de gás é saturado e, como consequência, uma maior

quantidade de bolhas é injetada na célula de flotação. O estudo da pressão de saturação tem como objetivo analisar uma possível redução dos íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} em função da pressão.

A influência da variação da pressão de saturação foi avaliada em 5 níveis (2,5; 3,0; 3,5; 4,0 e 4,5 kgf.cm^{-2}). A taxa de reciclo (20%), relação $\text{RCOO}^-/\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ de 1,6:0,8: 1, pH 8 e o tempo de condicionamento de 1 minuto foram mantidos constantes. De acordo com a Figura 21 não houve diferença na remoção de íons determinantes de dureza com a variação da pressão de saturação. Portanto, nas condições testadas, a quantidade de bolhas não diminui a dureza da água tratada. Uma pressão de 2,5 kgf.cm^{-2} é suficiente.

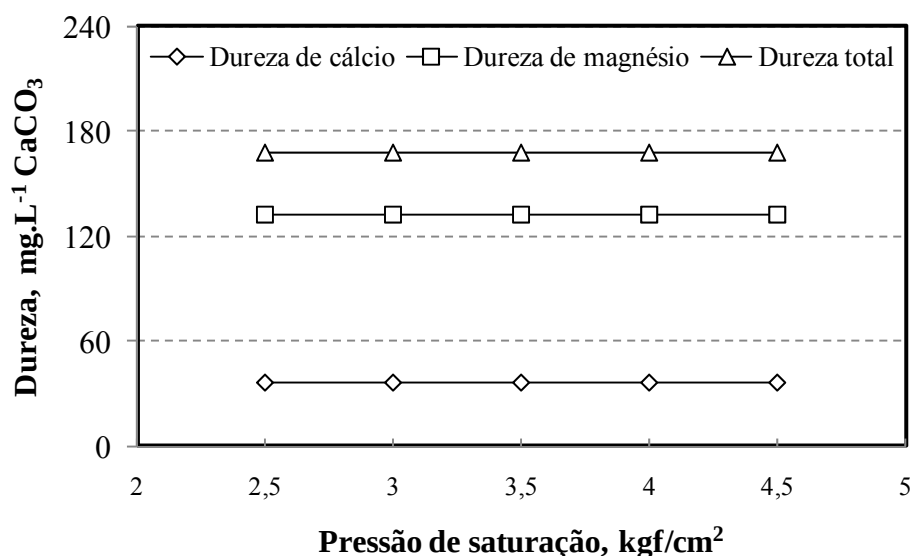


Figura 21 - Influência da pressão de saturação de ar em água na flotação de íons, com oleato de sódio, em pH 8.

5.2.4 Efeito da Velocidade de Agitação

O efeito da velocidade de agitação no reator foi avaliado. A turbulência pode ter influência na probabilidade de colisão entre as moléculas do coletor e os íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} em solução e dessa forma aumentar a remoção dos sais.

Os parâmetros fixos foram pressão de saturação (4 kgf.cm^{-2}), taxa de reciclo (20%) pH 8, tempo de flotação de 1 minuto e razão de $\text{RCOO}^-/\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ de 1,6:0,8:1. Nos testes foi variada a velocidade de 80, 210, 390, 500 e 800 rotações por minuto (rpm).

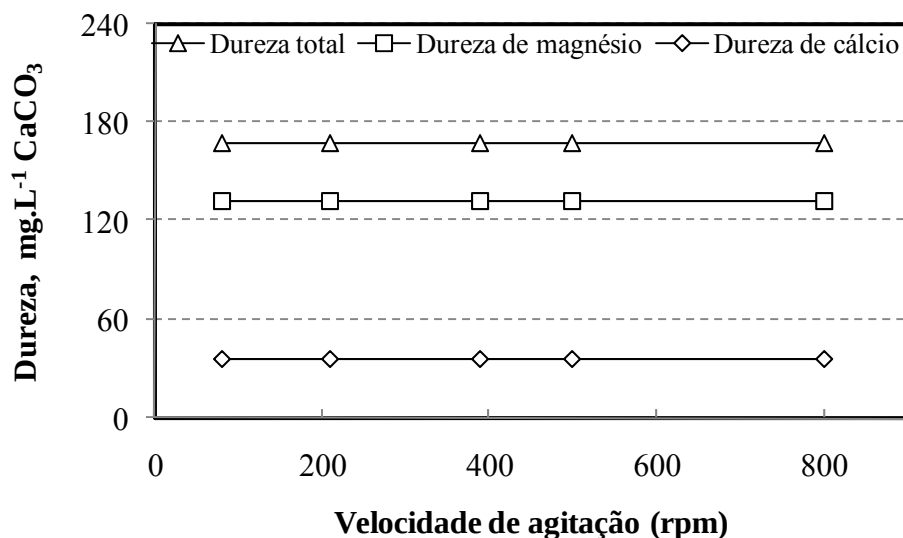


Figura 22 - Efeito da velocidade de agitação do agitador mecânico na flotação de íons.

Os resultados mostraram que a velocidade de agitação nos níveis estudados manteve os níveis de dureza constante, ou seja, não apresentou efeito no abrandamento de água (Figura 22).

5.2.5 Tensão Superficial (γ)

Os testes de tensão superficial foram realizados para obter uma medida indireta da quantidade de coletor residual na água tratada. Para isso, a tensão superficial foi medida na água tratada por FAD em diferentes níveis de pH.

A Figura 23 mostra a curva padrão de tensão superficial feita para diferentes concentrações de oleato de sódio em solução de água deionizada. A partir da curva padrão, foi encontrada a equação da reta. Pode ser observado que a concentração micelar crítica (CMC) foi alcançada em concentração de oleato de 200 mg.L⁻¹.

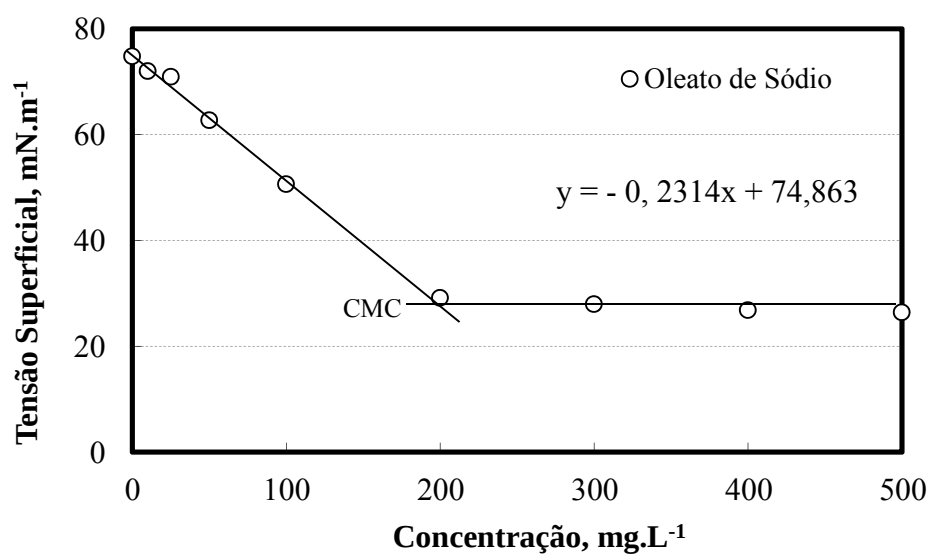


Figura 23 - Relação entre tensão superficial e concentração de oleato de sódio em meio aquoso. Identificação da Concentração Micelar Crítica (CMC).

A Figura 24 apresenta a tensão superficial de soluções de água dura após a etapa de flotação. Os resultados mostraram um aumento gradativo da tensão superficial, das águas tratadas por flotação iônica, com o aumento do pH da flotação. Isso significa que a concentração residual do oleato foi diminuindo em níveis de pH mais alcalinos e que, portanto, houve um maior consumo do oleato na formação dos sublatos. Esse resultado está de acordo com o fato de que o maior abrandamento da água ocorre em pH mais elevado pois as moléculas de oleato complexam mais intensamente os íons cálcio e são removidas pelas bolhas de ar.

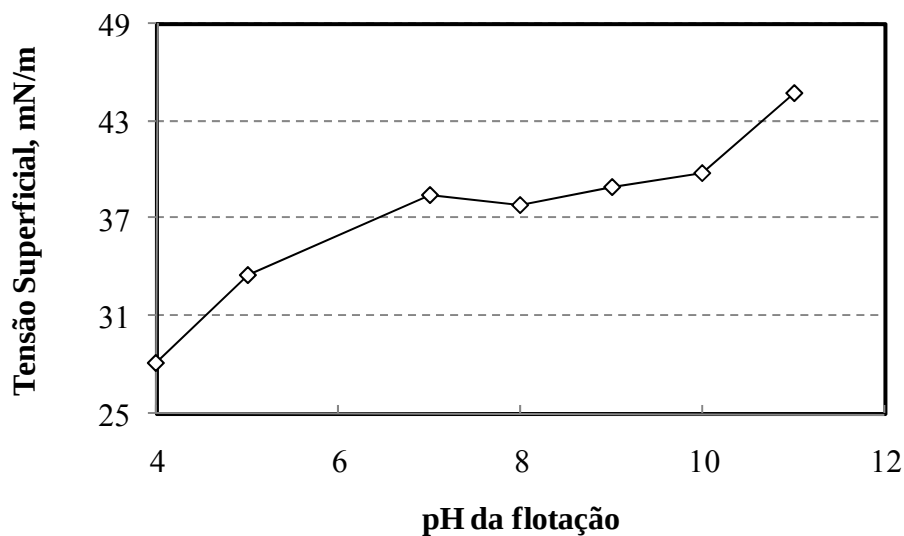


Figura 24 - Efeito do pH da flotação na tensão superficial da água tratada por flotação iônica com oleato de sódio. Concentração de $4,6 \times 10^{-3}$ mols de oleato de sódio.

A partir da equação encontrada na curva padrão (Figura 23), foi possível calcular a quantidade de oleato de sódio residual na água tratada por flotação iônica. Os resultados estão na Tabela 4. Com a concentração inicial de $4,6 \times 10^{-3}$ mols de oleato de sódio a concentração residual alcançou porcentagens entre 14,44 a 9,31 na faixa de pH estudada. Os resultados evidenciam que em pH mais alcalino a quantidade do coletor residual está em menor porcentagem.

Tabela 4 – Porcentagem residual de oleato.

pH	Residual de oleato (%)
4	14,44
5	12,76
7	11,23
8	11,45
9	11,10
10	10,81
11	9,31

5.2.6 Caracterização química e mineralógica dos sólidos flotados

Os sólidos removidos pelo processo de flotação iônica em pH 11,5 foram coletados para análise química (FRX) e mineralógica (DRX). A análise química apresentou 29,52% de óxido de cálcio (CaO), 22,92% de óxido de magnésio (MgO), 2,04% de sílica (SiO₂), 1,07% de fosfato (P₂O₅), 42,70% de perda ao fogo e os demais componentes em menor porcentagem conforme está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Análise química do sólido flotado.

Componentes	Resultados (%)
CaO	29,52
MgO	22,92
SiO ₂	2,04
P ₂ O ₅	1,07
Cl	0,51
MnO	0,32
Fe ₂ O ₃	0,31
SrO	0,22
ZnO	0,13
K ₂ O	0,10
CuO	0,09
SO ₃	0,06
Perda ao Fogo	42,70

A análise mineralógica no difratômetro de raios X detectou a presença de uma fase cristalina de carbonato de cálcio na forma de calcita, conforme mostra a Figura 25 representada pelos picos com o número 1. Em estudo de qualidade de água, realizado por Mendonça *et al.* (2008), também foi encontrado o mineral calcita na análise de DRX do sólido. Todos os resultados encontrados justificam a formação dos carbonatos e hidróxidos de cálcio e magnésio discutidos nesse trabalho.

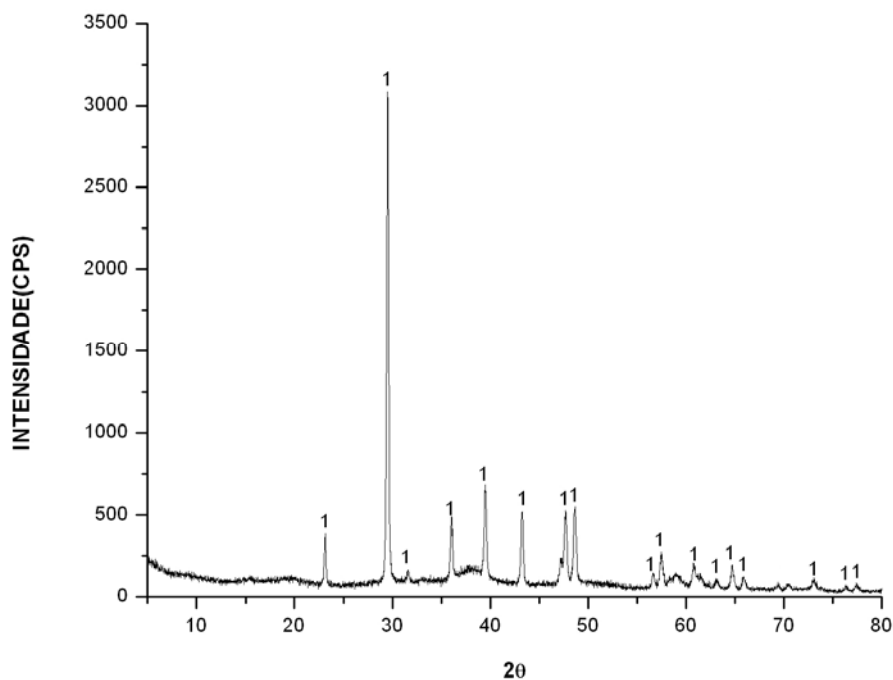


Figura 25 – Composição mineralógica do sólido flotado.

5.3 APLICAÇÃO NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO

5.3.1 Flotação de quartzo

A Figura 26 mostra o efeito do pH na flotação de quartzo em tubo de Hallimond com concentração fixa de 400 g.t^{-1} de dodecilamina e vazão de ar com 40 mL.min^{-1} . Os resultados da flotação são expressos em porcentagem de recuperação mássica de quartzo em função do pH em 5 níveis (6, 7, 8, 9 e 10). Os testes foram realizados com três tipos de água: destilada, tratada por flotação iônica e não tratada. A água tratada usada nos testes de flotação em Tubo de Hallimond foi previamente abrandada por flotação iônica com oleato de sódio em concentração de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Os resultados mostram que o pH 8 é o mais favorável para flotação de quartzo com dodecilamina para os três tipos de água, ficando com recuperações de 90,1 e 91,4% respectivamente para água destilada e tratada, e por fim 80,7% usando água dura, sem nenhum tipo de tratamento. Em elevados valores de pH ocorre a queda da recuperação. Isso se deve ao fato de em meio muito alcalino prevalece à espécie molecular RNH_2 . Esse fenômeno pode ser observado a partir do pH 9 com declínio da curva de recuperação para os três tipos de água estudados.

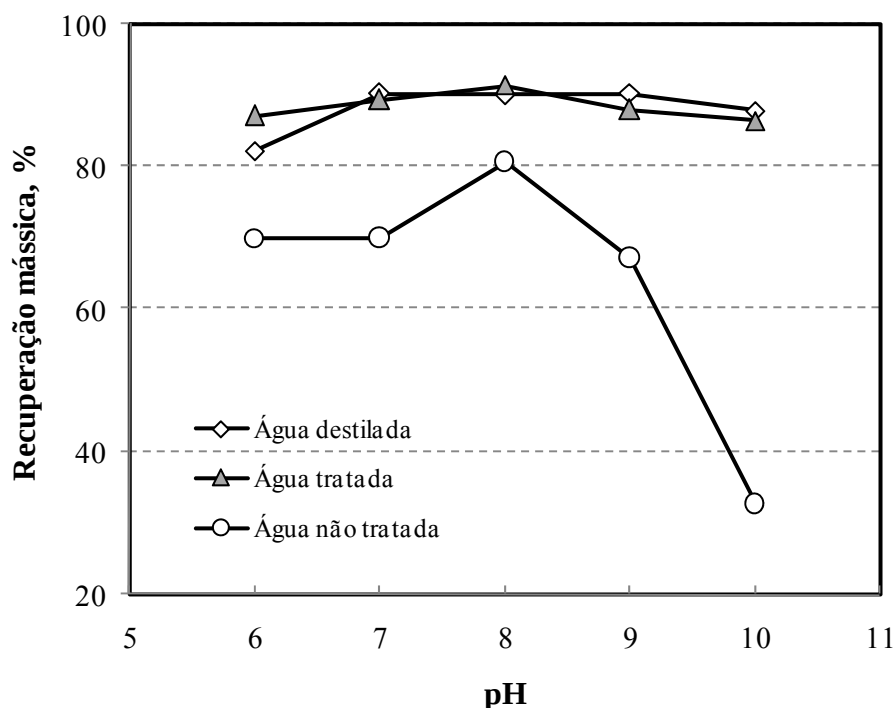


Figura 26 - Efeito do pH na flotação de quartzo com dodecilamina (400 g.t^{-1}).

Portanto, a flotação é mais intensa em torno do pH 8, região onde há uma predominância da espécie catiônica do coletor (RNH_3^+) e uma ampla disponibilidade de sítios negativos na superfície do quartzo.

Os resultados dos testes realizados com água tratada sempre foram melhores do que os testes com água não tratada. Isso ocorreu devido à competição dos íons determinantes de dureza com a dodecilamina pelos sítios negativos da superfície do quartzo. O efeito da presença de Ca^{2+} e Mg^{2+} mostrou-se negativo com depressão do quartzo em todos os níveis de pH estudados. A recuperação mássica do quartzo obtida com água tratada foi a mesma da água destilada em pH 7 e 8 com as respectivas flotabilidade de 89,4 e 91,4% (Figura 26). Portanto, os resultados indicam que nesses pontos a água tratada apresentou qualidade de água comparável a destilada.

Testes foram realizados em pH 8 e com diferentes concentrações de amina (Figura 27). A melhor recuperação ficou em torno de 82% com a água dura e 92% com a água tratada, com 500 g.t^{-1} .

Outras espécies catiônicas competem com o coletor pelos sítios disponíveis. Uma alta recuperação só é possível com a eliminação dos cátions competidores, ou com a elevação da concentração do coletor.

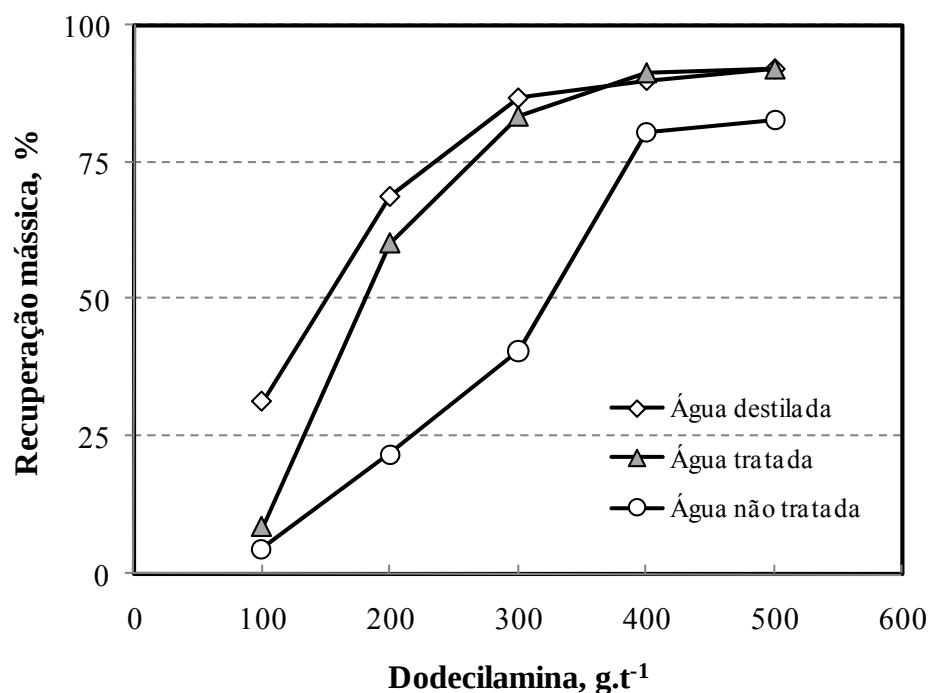


Figura 27 - Efeito da concentração de dodecilamina da flotação de quartzo (pH 8).

Os resultados mostraram que o uso da água não tratada nos testes de flotação tem recuperação mássica inferior quando comparada com uma água tratada por flotação de íons. Comparado com os testes realizados com água destilada, a água tratada apresentou um aumento na recuperação de 60,4%, 83,5%, 91,4% e 92,1%, respectivamente, para as concentrações de 200, 300, 400 e 500g.t⁻¹ de coletor. Nos testes realizados com concentração a partir de 400g.t⁻¹ a recuperação obtida com a água tratada foi igual àquela obtida com água destilada, sugerindo que os cátions residuais presentes na água tratada não mais interferem na flotação.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A água utilizada na região de Currais Novos – RN, em particular as utilizadas nos processos da mina Brejuí tem elevadas quantidades equivalentes de cálcio, de magnésio e uma elevada concentração total que comprometem a utilização do processo de flotação sem um tratamento desta água.

A otimização do pH de processo em 11,5 seguido de flotação por ar dissolvido nas condições de pressão de 4 kgf/cm² e 20% de taxa de reciclo, possibilitou obter uma água em nível de dureza total em torno de 30 mg.L⁻¹ CaCO₃, a qual representa remoção de 94%.

Foram necessários entre 14 – 14,5 ml de NaOH para correção da água para pH 11,5. Isso remete a baixos custos do processo P-FAD e água com qualidade para aplicação em atividades na usina da mina Brejuí ou para outros usos urbanos / industriais.

Diferenças de recuperação mássica entre 82 e 92 % de quartzo foram encontradas com água dura (516 mg.L⁻¹ CaCO₃) e água leve (30 mg.L⁻¹ CaCO₃), em testes com 400 g/t de coletor em pH 8.

A potencialidade do tratamento de águas duras da região Seridó do RN é devida aos resultados satisfatórios obtidos nos estudos de laboratório. Dentre as vantagens da flotação no tratamento de águas, destaca-se a elevada cinética e pequena área para sua instalação. Espera-se que estes resultados contribuam para a consolidação da técnica de flotação no tratamento de águas duras para maximizar o uso do método em regiões semi-áridas.

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem estabelecer as seguintes conclusões:

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

A remoção de íons determinantes de dureza da água de Currais Novos pela técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) mostrou-se eficiente com oleato de sódio. A água tratada pela FAD apresentou concentração residual de 9,31 % da concentração inicial de reagente, em pH 11.

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

No estudo do efeito do tempo de condicionamento, a dureza total foi reduzida de 171 para 159 mg.L⁻¹ de CaCO₃ a partir de 8 minutos.

A variação de pressão e velocidade de agitação nas faixas estudadas não apresentou efeito no abrandamento de águas.

O trabalho mostra que os íons determinantes de dureza apresentam efeitos negativos ao sistema de flotação de quartzo, mostrando que a qualidade da água é fundamental para o êxito de unidades de processamento mineral.

A partir de 200 g/ton de amina, os resultados obtidos com água tratada são equivalentes àqueles obtidos com água destilada. Com apenas 200 g.t⁻¹ de amina a recuperação aumentou de 21,8 para 60,4 % de recuperação mássica em pH 8.

A aplicação da água tratada na flotação de quartzo apresentou qualidade comparável a água destilada nas concentrações de 400 e 500 g.t⁻¹ em pH 8.

Pode-se afirmar que é necessário o tratamento da água de processo para obter sucesso e economicidade na aplicação do processo de flotação.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. **Tratamento de Minérios. Água no processamento mineral**. 5ª edição. CETEM, 2010.
- ASANO T.; BURTON, F. L.; LEVERENZ, H. L.; TSUCHIHASHI, R.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Water Reuse**. Metcalf e Eddy. McGraw Hill. 1ª ed. p. 1461. 2007.
- BALTAR, C. A. M. **Flotação no Tratamento de Minérios**. Recife: Departamento de Engenharia de Minas/UFPE. 2ª Ed., 2010.
- BASAŘOVÁ, P.; MACHOŇ, V.; HUBIČKA, M.; HORN, D. Collision processes involving a single rising bubble and a larger stationary spherical particle. **International Journal of Mineral Processing**. Vol. 94, p. 58–66, 2010.
- BRASIL. Portaria 518, Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Brasília 2004.
- BRATBY, J.; MARAIS, G.V.R. Flotation. In: Purchas, D.B. (Ed.), Solid/Liquid Separation Equipment Scale-Up. Upland Press, pp. 155–168, 1977.
- CIMINELLI, V.S.T.; SALUM, M. J. G.; RUBIO, J.; PERES, A. E. C. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. Água e mineração. 2006.
- COSTA, A. M. B.; MELO, J. G.; SILVA, F. M. Aspectos da salinização das águas do aquífero cristalino no Estado do Rio Grande do Norte, Nordeste do Brasil. **Águas Subterrâneas**. Vol. 20, p. 67-82, 2006.
- CHIRKST, D. E.; LOBACHEVA, O. L.; BERLINSKII, I. V.; SULIMOVA, M. A. Recovery and separation of Ce^{+3} and Y^{+3} ions from aqueous solution by ion flotation. **Russian Journal of Applied Chemistry**. Vol. 82, 1370-1374 p. 2009.
- CHUANG, S. H.; CHANG, T. C.; YOU, S. J.; OUYANG, C. F. Evaluation of wastewater reclamation processes in a high-tech industrial park. **Desalination**. Vol. 175, p. 143-152. 2005.
- DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. Volume 1. Editora LDiBe, 2008.
- DOYLE, F. M. Ion flotation - its potential for hydrometallurgical operations. **International Journal of Mineral Processing**. Vol. 72, p. 387 - 399, 2003.
- DRZYMALA, J. Interaction of coarse particles during oleate flotation in a mono-bubble Hallimond tube. **Minerals Engineering**, Vol. 8, p. 1023-1034, 1995.
- EI-SALMAWY, M. S.; NAKAHIROA, Y.; WAKAMATSUA, T. The role of alkaline earth cations in flotation separation of quartz from feldspar. **Minerals Engineering**. Vol. 6, p. 1231-1243, 1993.

ENGLERT, A. H.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. Dissolved air flotation (DAF) of fine quartz using an amine as collector. **International Journal of Mineral Processing**. Vol. 90, p. 27 - 34, 2009.

ESPINOSA-GOMES, R.; FINCH, J. A.; LAPLANTE, A. R. Effects of the type of water on the selective flotation of pyrochlore from Niobec. **Colloids and Surfaces**. Vol. 26, p. 333-350, 1987.

EVANS, L.; THALODY, B. P.; MORGAN, J. D.; NICOL, S. K.; NAPPER, D. H. WARR, G. G. Ion flotation using carboxylate soaps: role of surfactant structure and adsorption behavior. **Colloids and Surfaces**. Vol. 102, p. 81-89, 1995.

FUERSTENAU, M. C. **Oxide and silicate flotation**. In: Flotation Science and Engineering. Matis, K. A. Editor. P. 93, 1995.

GALVIN, K. P.; NICOL, S. K.; WATERS, A. G. Seletive ion flotation of gold. **Colloids and Surfaces**. Vol. 64. 21-33p., 1991.

GHIZELLAOUI, S.; EUVRARD, M.; LEDION, J; CHIBANI, A. Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes. **Desalination**. Vol. 206, p. 185-197. 2007.

GRAY, N. F. **Water tecnology. An introduction for environmental scientists and engineers**. Ed. Arnold, 1999.

HUNG, S-D; HO, H.; LI, Y-M, Adsorbing Colloid Flotation of Heavy Metal from Aqueous Solutions at Large Ionic Strength, **Environmental Science Technology**. Vol. 29, p. 1802-1807. 1995.

JAIN, S. J. **Ore processing**. Rotterdam, 1987.

KABAY, N.; DEMIRCIOGLU, M.; ERSOZ, Z.; KURUCAOVALI, I. Removal of calcium and magnesium hardness by electrodialysis. **Desalination**. Vol. 149, p. 343-349, 2002.

KEDEM, O.; ZALMON, G. Compact accelerated precipitation softening (CAPS) as a pretreatment for membrane desalination I. Softening by NaOH. **Desalination**. Vol. 113, p. 65-71. 1997.

KHEDR, M. G. Membrane methods in tailoring simpler, more efficient, and cost effective wastewater treatment alternatives. **Desalination**. Vol. 222, p. 135–145, 2008.

KURITA. **Handbook of Water Treatment**. Second English Edition. Kurita Water Industries Ltd., p. 2-11, 1999.

LEVAY, G.; SMART, R. St. C.; SKINNER, W. M. The impact of water quality on flotation performance. **The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**. p. 69-76, 2001.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Editora Átomo. Campinas, SP, 2005.

LIU, Z.; DOYLE, F. M. Ion flotation of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} using dodecyldiethylenetriamine (Ddien). **Langmuir**. Vol. 25(16), p. 8927-8934, 2009.

LIU, Z.; DOYLE, F. M. A thermodynamic approach to ion flotation. II. Metal ion selectivity in the SDS - Cu - Ca and SDS - Cu - Pb systems. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Vol. 178, p. 93 - 103, 2000.

LUZ, A. B. da. **A importância da água na mineração**. Informativo do Centro de Tecnologia Mineral. C&Tem, 2005.

MELIAUSKAS, M. **Flotação: o estado da arte no Brasil**. Teoria e prática do tratamento de minérios. Tratamento de águas para flotação. Arthur Pinto Chaves (editor). Signus Editora. Vol. 4. São Paulo, 2006.

MENDONÇA, L. A. R.; SANTIAGO, M. O.; FRISCHKORN, H.; SASAKI, J. M. Problemas de cálcio na água de abastecimento de Nova Olinda-CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol. 13, p. 296-305, 2008.

METCALF & EDDY INC. **Wastewater engineering – Treatment and Reuse**. 4a ed. McGraw-Hill, New York. p. 526-532; 1416-1420. 2003.

MIETTINEN, T.; RALSTON, J.; FORNASIERO, D. The limits of fine particle flotation. **Minerals Engineering**. Vol. 23, p. 420-437, 2010.

Nalco Water Handbook, Nalco Chemical Company. E-books. 2a Ed. Kemmer, F.N. (editor). McGraw-Hill. Estados Unidos. 1988.

NANTHAKUMAR, B.; GRIMM, D.; PAWLIK, M. Anionic flotation of high-iron phosphate ores - control of process chemistry and depression of iron minerals by starch and guar gum. **International Journal of Mineral Processing**. Vol. 92, p. 49-57, 2009.

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. de S. O uso de amins graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. **Holos**. Vol. 1, p. 53-75, 2006.

NICOL, S. K.; GALVIN, K. P.; ENGEL, M. D. Ion flotation – Potential applications to mineral processing. **Minerals Engineering**. Vol. 5, p. 1259-1275, 1992.

OLIVEIRA, C.; RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J. A new technique for characterizing aerated flocs in a flocculation–microbubble flotation system. **International Journal of Mineral Processing**. Vol. 96, p. 36-44, 2010.

ORHAN, E. C.; BAYRAKTAR, I. Amine-oleate interactions in feldspar flotation. **Minerals Engineering**. Vol 19, p. 48-55, 2006.

OZKAN, S. G.; ACAR, A. Investigation of water type on borate ore flotation. **Water Research**. Vol. 38, p. 1773-1778, 2004.

PICKETT, D. E.; JOE, E. G. Water recycling experience in Canadian mills. **Society of Mining Engineers, AIME**. Vol. 256, p. 230-235, 1974.

PINHEIRO, V.S.; BALTAR, C.A.M.; LEITE, J. Y. P. Aplicação de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas com elevada dureza. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Foz do Iguaçu/PR, 2010, **Anais...**Foz do Iguaçu: XVIII COBEQ, 2010-a.

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

PINHEIRO, V. S.; LEITE, J. Y. P. Qualidade da água de processo usada em mineração – Estudo de caso da mina Brejuí. In: IV CONNEPI 2009 - IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, 2009, **Anais...** Belém - PA. IV CONNEPI - 2009.

POLAT, H.; ERDOGAN, D. Heavy metal removal from waters by ion flotation. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 148. p. 276-273, 2007.

PUGH, R. J.; RUTLAND, M. W.; MANEV, E. CLAESSON, P. M. Dodecylamine collector – pH effect on mica flotation and correlation with thin aqueous foam film and surface force measurements. **International Journal of Mineral Processing**. Vol. 46. p. 245 – 262, 1995.

RALSTON, J.; DUKHIN, S. S. The interaction between particles and bubbles. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**. Vol. 151, p. 3–14, 1999.

RAO, S. R.; ESPINOSA-GOMEZ, R.; FINCH, J. A.; BISS, R. Effects of water chemistry on the flotation of pyrochlore and silicate minerals. **Minerals Engineering**. Vol. 1, p. 189 - 202, 1988.

RODRIGUES, R. F. **Desenvolvimento da Técnica LTM-BSizer para a caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação**. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2004.

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

SANTOS, M. A. **Estudo da influência de íons contaminantes na flotação de apatita em coluna**. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

SCHAEP, J.; BRUGGEN, B. V. der; UYTTERHOEVEN, S.; CROUX, R.; VANDECSATEELE, C.; WILMS, D.; HOUTTE, E. V.; VANLERBERGHE, F. Removal of hardness from ground water by nanofiltration. **Desalination**. Vol. 119, p. 295-302, 1998.

SCORZELLI, I. B.; FRAGOMENI, A. L.; TOREM, M. L. Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation. **Minerals Engineering**. Vol. 12, No. 8, p. 905-917, 1999.

SCOTT, J. L.; SMITH, R. W. Dianime flotation of quartz. **Minerals Engineering**, Vol 4, p. 141 - 150, 2003.

SCOTT, J.L.; SMITH, R.W. Calcium ion effects in amine flotation of quartz and magnetite. **Minerals Engineering**. Vol. 6, n. 12, p. 1245-1255, 1993.

SEBBA, F. **Ion flotation**. Elsevier monographs. New York, 1962.

SHAKIR, K.; ELKAFRAWY, A. F.; GHONEIMY, H. F.; BEHEIR, S. G. E.; REFAAT, M. Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation. **Water Reserch**. Vol. 44, p. 1449 - 1461, 2010.

SILVA, G. A.; KULAY, L. A. Água na indústria. Águas Doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. 3a ed. Rebouças, A.; Braga, B.; Tundisi, J. G. (editores). São Paulo, p. 372-377, 2006.

SILVA, R. D. R.; RUBIO, J. Remoção de dureza da água por precipitação dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} e Flotação por Ar Dissolvido - Processo P-FAD. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2010, 2010, **Anais...Foz do Iguaçu**. p. 407-416.

SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. **Minerals Engineering**. Vol. 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, Vol. 12. Elsevier, Amsterdam, p. 395–418, 1992.

SOUSA, J. F. de; VIDAL, J. W. H. **Rochas e minerais industriais**. In: Rochas carbonáticas. CETEM/MTC, 2005.

STOICA, L.; CATUNEANU, R.; FILIP, G. Decontamination of solutions containing radioactive substances by dissolved air flotation. **Water Research**. Vol. 29, p. 2108 – 2112, 1995.

TAGGART, A. F. **Handbook of mineral dressing. Ores and industrial minerals**. New York, 1950.

VIEIRA, A. M.; PERES, A. E. C. The effect of amine type, pH, and size range in flotation of quartz. **Minerals Engineering**. Vol. 20, p. 1008-1013, 2007.

VIERO, A. F.; MAZZAROLLO, A. Z. R.; WADA, K.; TESSARO, I. C. Removal hardness and COD from retanning treated effluent by membrane process. **Desalination**. Vol.149, 145-149, 2002.

YOON, R. H.; LUTTREL, G. H. **The effect of bubble size on fine particle flotation**. In: Frothing flotation, Laskowski, J. S. (editor), Gordon and Breach Science Publishers, p. 101 – 122, 1989.

YUAN, P. Q.; CHENG, Z. M.; ZHOU, Z. M.; YUAN, W. K.; SEMIAT, R. Zeta potential on the anti-scalant modified sub-micro calcite surface. **Colloid and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Vol. 328, p. 60-66. 2008.

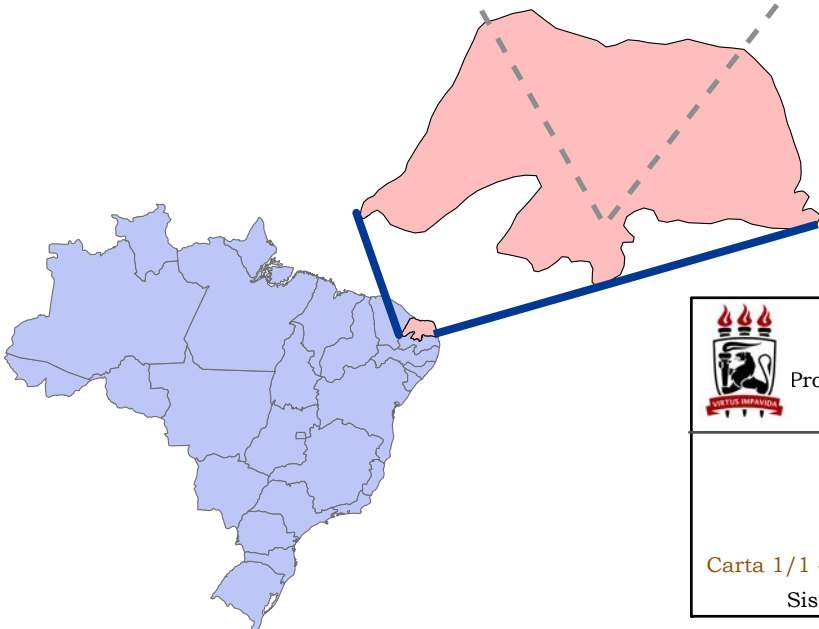
ZETA METER INC. **Zeta Potential: A complete course in 5 minutes**. Disponível em: <<http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2010.

ZOUBOULIS, A. I. Silver recovery from aqueous streams using ion flotation. **Minerals Engineering**, Vol. 8, No. 12, p. 1477-1488, 1995.

ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A. Ion flotation in environmental technology. **Chemosphere**, Vol. 16, 623-631, 1987.

ANEXOS

ANEXO 1 - Mapa de Localização da Mina Brejuí



	Universidade Federal de Pernambuco
	Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mineral - PPGEM Mapa de localização do poço de coleta de água dura
Mestrado em Engenharia Mineral	
Tratamento de água dura da região de Currais Novos/RN por Flotação Iônica	
Carta 1/1 - Mapa de localização	Data: Novembro de 2010
Sistema de coordenadas: WGS 1984-Zona 24 S-Brasil	

ANEXO 2 - Publicações associadas à dissertação

Trabalho publicado no IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica: **Qualidade da água de processo usada em mineração – estudo de caso da mina Brejuí.**

Trabalho publicado no XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química: **Aplicação de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas com elevada dureza.**

Trabalho publicado na Revista HOLOS: **Influência da Qualidade da água na flotação de quartzo com amina.**

Trabalho submetido para publicação no XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa: **Aplicação de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas duras da região Seridó/RN. (Em avaliação)**