UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

GABRIEL DUTRA DE OLIVEIRA

REMOÇÃO DOS ÍONS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NA ÁGUA DE PROCESSO UTILIZANDO PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

RIO DE JANEIRO
2024

Gabriel Dutra de Oliveira

REMOÇÃO DOS ÍONS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NA ÁGUA DE PROCESSO UTILIZANDO PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientadores: Profª Juacyara Campos, D.Sc
Hudson Jean Bianquini Couto, D.Sc

Rio de Janeiro

2024

Oliveira, Gabriel Dutra de
O48r REMOÇÃO DOS ÍONS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NA ÁGUA DE PROCESSO UTILIZANDO PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO / Gabriel Dutra de Oliveira. -- Rio de Janeiro, 2024.
51 f.

Orientadora: Juacyara Campos.
Coorientadora: Hudson Couto.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Química Industrial, 2024.

1. mineração. 2. tratamento de água. 3. Flotação. I. Campos, Juacyara , orient. II. Couto, Hudson, coorient. III. Título.

CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Gabriel Dutra de Oliveira

REMOÇÃO DOS ÍONS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NA ÁGUA DE PROCESSO UTILIZANDO PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial

Aprovado em 24 de outubro de 2024

Orientado por:

_____

Juacyara Campos, D.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro

_____

Hudson Couto, D.Sc, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)

Avaliador por:

_____

Chaline Detoni, D.Sc Universidade Federal do Rio de Janeiro

_____

Elves Matiolo, D.Sc, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)

Rio de Janeiro
2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por guiar e iluminar minha trajetória.

Também gostaria de agradecer a minha mãe, Rosenéia Dutra, por todos os ensinamentos, conselhos. Ao meu pai, Elias de Oliveira, pelos conselhos, suporte e apoio fornecido durante o período de graduação.

Agradeço a toda minha família, tios, primos e a minha irmã Raíssa, que me ajudaram a entrar na faculdade e por serem um pilar durante todo esse período.

Gostaria de agradecer ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI) pelos ensinamentos fornecidos e me ajudando a crescer pessoal e profissionalmente, além de fornecer um clima descontraído e de muitos ensinamentos. Em especial gostaria de agradecer aos amigos feitos durante essa jornada, Amanda Freitas, Elves Matiolo, Felipe Alves, Rafael Monteiro, Stephanie Sá, Thalia Souza, Thais Siqueira, Hudson Couto além de tantos outros que me auxiliaram durante esse momento.

Aos meus amigos da Escola de Química, Ana Clara Wanderlei, Giovanna Vittória, Matheus Labre, obrigado pela paciência e por estarem sempre ao meu lado, me ajudando a crescer como pessoa com seus conselhos, me distraindo e realizando memórias inesquecíveis.

Gostaria de agradecer a minha orientadora, Professora Juacyara Campos por ter confiado em mim durante a produção desse trabalho. Ao meu coorientador, Hudson Couto, por todo conhecimento e apoio desde o primeiro momento.

Gostaria de agradecer ao Centro de Tecnologia Mineral, que possibilitou a realização deste trabalho com toda sua estrutura e a acesso profissionais especialistas em suas áreas.

RESUMO

DUTRA, Gabriel. **Remoção dos íons de Cálcio e Magnésio na água de processo utilizando precipitação química e flotação por ar dissolvido.** Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de curo (Graduação em Química Industrial) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

As políticas de sustentabilidade aplicadas ao reúso de água atingiram diversos setores, entre eles, o setor mineral e em especial, a etapa de concentração. A flotação é a etapa de concentração mais utilizada no mundo, porém exige um alto consumo de água fazendo necessário realizar sua recirculação durante o processo. Essa água de processo é composta por diversos íons dissolvidos, matéria orgânica e resíduo de reagentes que podem causar efeitos deletérios à flotação. Neste contexto se faz necessário um tratamento deste efluente para diminuir seus impactos na flotação e permitir seu reúso. O presente estudo visou utilizar a flotação por ar dissolvido (FAD) alinhado à precipitação química para realizar o tratamento das águas de processo usando fosfato de sódio como agente precipitante e oleato de sódio como coletor, além de verificar os efeitos de um floculante com o objetivo de produzir um efluente com concentração dos íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} menores que 10 mg/L, para reúso na planta industrial. Os experimentos realizados demonstraram que o fosfato de sódio se mostrou um ótimo agente precipitante tendo a dosagem de 50 mg/L como a de melhor eficiência de remoção, apresentando valores de 58% para o cálcio e 54% para o magnésio, contudo tal eficiência de remoção não se mostrou satisfatória, sendo necessário o uso de um coletor para tornar hidrofóbicas as partículas e melhorar a separação. O uso do oleato de sódio, como coletor, demonstrou excelente remoção dos íons de magnésio precipitados na forma de hidróxido em pH igual a 11,5, comprovando sua atividade como reagente para hidrofobicidade. Neste contexto as condições com 50 mg/L de fósforo e 30 mg/L de coletor e com 50 mg/L de fósforo, 10 mg/L de oleato e 1 mg/L de floculante apresentaram os melhores resultados de remoção com valores de 89% para o cálcio e 91% e 83% para o cálcio e 90% para o magnésio, respectivamente. Assim ambas as condições operacionais foram capazes de produzir um efluente com baixa concentração de íons, no entanto, a condição sem agente floculante apresentou uma menor quantidade de lodo produzido, possível passivo ambiental.

Palavras-chave: Flotação por ar dissolvido. Cálcio. Magnésio. Precipitação química. Tratamento de água.

ABSTRACT

DUTRA, Gabriel. **Removal of calcium and magnesium ions from process water using chemical precipitation and dissolved air flotation**. Rio de Janeiro, 2024. Course Completion Work (Graduation in Industrial Chemistry) – School of Chemistry, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Sustainability policies applied to water reuse affect several sectors, including the mineral sector, especially the concentration phase. Flotation is the most used concentration stage in the world. Therefore, high water consumption and recirculation are required during the process. This process water is composed of several dissolved ions, organic matter and reagent residues that can cause harmful effects on the fleet. In this context, it is necessary to treat this effluent to reduce its impacts on the fleet and allow its reuse. The work intends to use dissolved air flotation (FAD) aligned with chemical precipitation to treat process water using sodium phosphate as a precipitant and sodium oleate as a collector, in addition to verifying the effects of a flocculant for producing an effluent with a concentration of two Ca^{2+} and Mg^{2+} ions below 10 mg/L and reuse it in the industrial plant. The experiments demonstrated that sodium phosphate proved to be the ideal precipitating agent, tending to have a dosage of 50 mg/L as the best removal efficiency, presenting values of 58% for calcium and 54% for magnesium. However, this removal efficiency was still not considered unsatisfactory, requiring a collector to hydrophobicize the particles and improve separation. Using sodium oleate as a collector demonstrated excellent removal of two magnesium ions precipitated in the form of hydroxide at pH 11.5, proving its activity as a hydrophobic agent. The conditions of 50 mg/L of phosphorus and 30 mg/L of collector and 50 mg/L of phosphorus, 10 mg/L of oleate and 1 mg/L of flocculant, presented as the best removal results with 89% for calcium and 91% for magnesium removals and 83% for calcium and 90% for magnesium removals, respectively. Both conditions can also produce an effluent with a low concentration of ions. However, the experiment that did not use the flocculant agent showed a smaller amount of sludge produced, possibly environmentally passive.

Keywords: Dissolved air flotation. Calcium. Magnesium. Chemistry precipitation. Water treatment

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama geral de uma usina de tratamento de minério 2
Figura 2.(a) Britador de mandíbula (b) Moinho de bolas) 6
Figura 3- Esquema de Hidrociclone 7
Figura 4 - Espiral da Mineral Technologies 8
Figura 5- Funcionamento de uma célula de flotação 10
Figura 6-Esquema do ângulo de contato entre as fases 11
Figura 7- (a) Diagrama de especiação química do Hidróxido de Magnésio e (b) diagrama do Hidróxido de Cálcio 15
Figura 8- Carga superficial em uma partícula 17
Figura 9- Mecanismo de formação de floculação 18
Figura 10- Ascensão das bolhas de ar e foto digital das microbolhas usando um LTM-BSizer 18
Figura 11- Diagrama de blocos do procedimento de tratamento realizado 21
Figura 12 - Esquema dos aparatos da FAD 22
Figura 13- Formação dos precipitados 23
Figura 14 - Representação esquemática do sistema de flotação por ar dissolvido 24
Figura 15- Procedimento de conservação de amostra 25
Figura 16- Resultados de concentração residual de íons versus concentração de fósforo após ensaios de precipitação química e flotação por FAD nos testes 1 a 3 28
Figura 17- Resultados de concentração residual de íons por dosagem de oleato de sódio após o processo de tratamento com FAD nos testes 4 a 6 29
Figura 18- Gráfico de concentração residual de íons de cálcio e magnésio variando a dosagem de floculante e aplicando 50 mg/L de fósforo após o processo de tratamento com precipitação química e FAD nos testes 7 a 9 31
Figura 19- Concentração residual de fósforo, cálcio e magnésio após o processo de tratamento por flotação aplicando as dosagens ótimas de fósforo (P), floculante (Floc.) e oleato de sódio (Ol.) nos testes 10 a 12 32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Artigos sobre os impactos ambientais causados por diferentes tipos de minas ao redor do mundo 13
Tabela 2 - Formas químicas de Fosfato de cálcio 15
Tabela 3 - Formas químicas do fosfato de magnésio 16
Tabela 4 - Experimentos visando otimizar a dosagem de reagentes 26
Tabela 5 - Caracterização da água de processo 27
Tabela 6 - Rendimentos dos experimentos realizados e suas dosagens 33
Tabela 7- Quantificação do lodo seco produzido 33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FAD Flotação por ar dissolvido

KPS Constante do produto de solubilidade

LISTA DE SÍMBOLOS

V_a	Volume teórico de ar disponível para flotação por litro de água saturada;
K	Constante de Henry (kPa.kg.mol^{-1})
P_{sat}	Pressão de saturação (atm)
Y	Tensão interfacial ar/água (mN/m)
P_a	Pressão Atmosférica (atm)
P_o	Pressão de Saturação (atm)
ΔF	Energia mínima necessária (Joules)
TR	Taxa de reciclo
V_f	Volume Final (mL)
V_I	Volume Inicial (mL)
C_f	Concentração de íons pré diluição (mg/L),
C_d	Concentração quantificada após diluição (mg/L)
V_f	Volume final no reator (mL)
V_i	Volume inicial no reator (mL).

SUMÁRIO

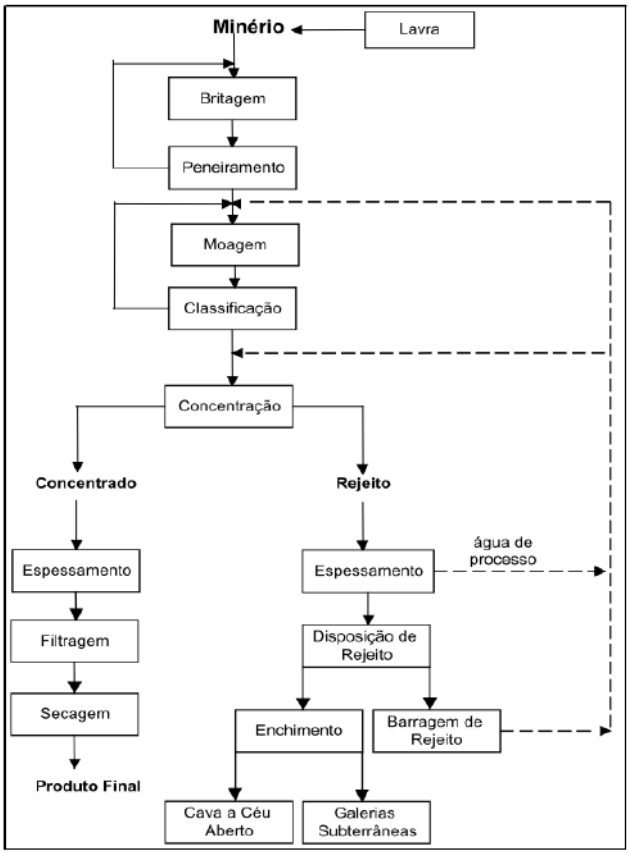
1. INTRODUÇÃO **2**
2. OBJETIVO **5**
2.1. OBJETIVO GERAL **5**
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **6**
3.1. BENEFICIAMENTO MINERAL 6
3.2 FLOTAÇÃO 9
3.2.1 Capacidade hidrofóbica das partículas minerais **10**
3.3. EFEITOS DA DUREZA DA ÁGUA NA FLOTAÇÃO 11
3.4. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES 12
3.4.1. Processo de Precipitação Química **14**
3.4.2 Processo de Coagulação e floculação **16**
3.4.2 Processo de Flotação por ar dissolvido **18**
4. MATERIAIS E MÉTODOS **21**
4.1. REAGENTES QUÍMICOS E MATERIAIS USADOS 21
4.2. PROCEDIMENTO PARA PREPARO DO OLEATO DE SÓDIO 21
4.3. ETAPAS PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA DE PROCESSO 21
4.4. PROCEDIMENTO DETALHADO PARA PRECIPITAÇÃO QUÍMICA 23
4.5. PROCEDIMENTO DETALHADO PARA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO . 24
4.5.1 Condições Aplicadas **25**
4.6. PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO LODO GERADO 26
4.7. METODOLOGIA ANALÍTICA 26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO **27**
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE PROCESSO PRÉ-TRATAMENTO 27
5.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFATO DE SÓDIO NO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E FLOTAÇÃO 27
5.3. INFLUÊNCIA DO OLEATO DE SÓDIO NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO 29
5.4. INFLUÊNCIA DE FLOCULANTE NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO 30
5.5. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO E FLOTAÇÃO 32
5.6. QUANTIFICAÇÃO DO LODO PRODUZIDO PELA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO 33
6. CONCLUSÕES **35**
7. REFERÊNCIAS **37**

1. INTRODUÇÃO

A mineração é um importante pilar na evolução econômica e no desenvolvimento dos países, devido à capacidade de fornecer matéria prima para o setor primário, secundário e terciário da economia, colaborando assim para o fornecimento de necessidades básicas como alimentação, transporte e energia (Celso; Bairão, 2021). Tal importância pôde ser comprovada em 2023, visto que, a diversidade de minerais e suas aplicações gerou um faturamento, no Brasil, de 248 bilhões de reais com destaque aos minérios de ferro e nióbio (Ibram, 2023).

O processo de beneficiamento mineral é constituído por operações unitárias que visam modificar a granulometria e a concentração das espécies minerais sem realizar modificação na identidade física ou química (Benvindo; Sampaio; França, 2010). Neste contexto, as operações unitárias de cominuição, classificação e concentração são as mais importantes para o tratamento mineral (Figura 1) (Espinosa-gomez; Finch; Laplante, 1987).

Figura 1 - Diagrama geral de uma planta de tratamento de minério



Fonte: (Benvindo; Sampaio; França, 2010)

A flotação é a etapa de concentração mais utilizada no mundo sendo comumente usada no processamento mineral e no tratamento de água residual (Rodrigues; Rubio, 2007). Contudo, sua utilização no âmbito mineral exige um grande volume de água, 3 a 7 m^3 de água por tonelada de minério produzido, dessa forma o alto consumo de água alinhados às políticas de liberação de efluentes impulsionaram a reutilização dessa água, denominada água de processo na indústria mineral (Li *et al*., 2019). Porém, a presença de sólidos em suspensão, matéria orgânica e íons dissolvidos nesta água reaproveitada possuem ação deletéria na flotação ocasionando menor seletividade e um aumento no consumo de reagentes nessa etapa de beneficiamento (Li *et al*., 2019).

A presença de íons dissolvidos pode causar uma série de problemas no âmbito industrial. Íons metálicos como Ca^{2+} e Mg^{2+}, por exemplo, conferem dureza à água de processo ocasionando a deposição de sais em membranas e incrustações em tubulações, importantes infraestruturas do processo, devido à precipitação química na forma de carbonatos com aumento do pH ou da temperatura (Silva; Rodrigues; Rubio, 2010). Além disso, quando dissolvidos em água promovem uma competição com o sítio ativo na superfície mineral resultando em efeitos danosos durante a flotação (Li *et al*., 2019).

Diversos trabalhos foram produzidos visando realizar o abrandamento das águas duras, o qual é convencionalmente realizado por técnicas de filtração, troca iônica ou precipitação química relacionando a correção do pH com a adição de fosfatos (Bekri-Abbes; Bayoudh; Baklouti, 2008; Mavrov *et al*., 1999; Nicolaisen, 2002). Entre as tecnologias não convencionais de tratamento da água de processo se destacam os diversos tipos de flotação, eletrofloculação, flotação por ar dissolvido (FAD) e flotação por ar induzido. A FAD tem recebido maior visibilidade devido à formação de pequenas bolhas (10 – 100 μm) que aumentam a área de contato da interface bolha-partícula melhorando a eficiência de separação (Couto *et al*., 2011). Com essa característica sua utilização tem sido amplamente estudada para remover contaminantes como íons dissolvidos de efluentes industriais para fins de reúso ou para liberação como efluente seguindo as normas ambientais (Filippov; Severov; Filippova, 2014; Espinoza-Gomez; Finch; Laplante, 1987; M Baltar *et al*., 2012; Rao *et al*., 1988; Wang; Peng, 2014).

Por mais que a presença de íons metálicos seja um desafio a ser superado, órgãos como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), um órgão consultivo e deliberativo cujas competências envolvem estabelecer normas e critérios para a realização de atividades potencialmente poluidoras, não os mencionam diretamente. A resolução N° 430 de 2011 do CONAMA delimita as condições e padrões de lançamento de efluentes industriais,

estabelecendo limites para diversos contaminantes, contudo íons prejudiciais ao ecossistema, como Ca^{2+}, Mg^{2+} e P, não se encontram diretamente regulamentados, sendo obrigatório a indústria responsável pela liberação, manter a qualidade e não conferir toxicidade ao corpo hídrico.

Encontrar uma finalidade para águas de processamento mineral por meio do tratamento de íons dissolvido é de grande importância, visto que além de permitir uma menor captação de água do corpo hídrico devido ao reúso, a remoção dessas espécies iônicas possibilita a redução de problemas associados ao processo e a danos quando liberado em corpos hídricos.

Este trabalho tem como objetivo utilizar a flotação por ar dissolvido (FAD) com adição de um pré-tratamento por precipitação química de íons dissolvidos, para remover os compostos iônicos e permitir o reúso da água de processo ou descarte como efluente.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho consiste em estudar a utilização da flotação por ar dissolvido (FAD) em conjunto com a precipitação química para o tratamento de água de processo proveniente de um circuito de beneficiamento mineral para fins de liberação como efluente ou para reúso.

Como objetivos específicos:

- Avaliar o efeito de diferentes dosagens de agente precipitante, coletor e floculante no desempenho do processo de tratamento;
- Verificar a composição do efluente tratado;
- Quantificar o lodo gerado no processo de tratamento.

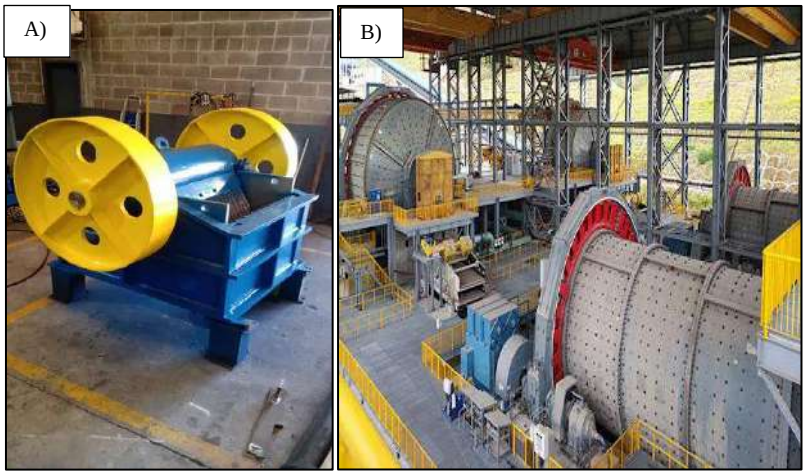
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BENEFICIAMENTO MINERAL

O beneficiamento mineral consiste em uma série de operações unitárias voltadas para o tratamento do minério bruto provindo da etapa de lavra, consistindo nas etapas de cominuição, classificação e concentração. Os grandes desenvolvimentos de tecnologias na área de beneficiamento ocorreram, majoritariamente, nos séculos XIX e XX, sendo na etapa de cominuição a invenção do britador de mandíbula (1858) e do moinho de barras (1914), na etapa de classificação o desenvolvimento de ciclones (1930) e peneiras tipo DSM (*Dutch State Mines*) e na etapa de concentração a invenção da flotação (1905) (Benvindo; Sampaio; França, 2010). Devido à importância do tratamento mineral para a economia se faz necessário uma melhor compreensão das principais etapas envolvidas em seu processo.

A cominuição agrupa diversas técnicas que visam reduzir a granulometria, por aplicação de pressão (compressão), por criação de impacto cinético entre minério e corpo moedor (impacto) ou por atrito (abrasão) geralmente sendo usado para liberar minerais valiosos dos minerais de ganga, para minerais heterogêneos, ou reduzir até as dimensões exigidas para utilização. Desta forma, quando as operações de fragmentação geram partículas com diâmetros próximos a 1 milímetro são denominadas britagem (Figura 2. (a)), caso seja requerido tamanhos menores a operação é denominada de moagem (Figura 2. (b)) com ambas as operações sendo responsáveis por cerca de metade do consumo energético de uma planta de tratamento de minérios (Benvindo; Sampaio; França, 2010).

Figura 2.(a) Britador de mandíbula (b) Moinho de bolas)

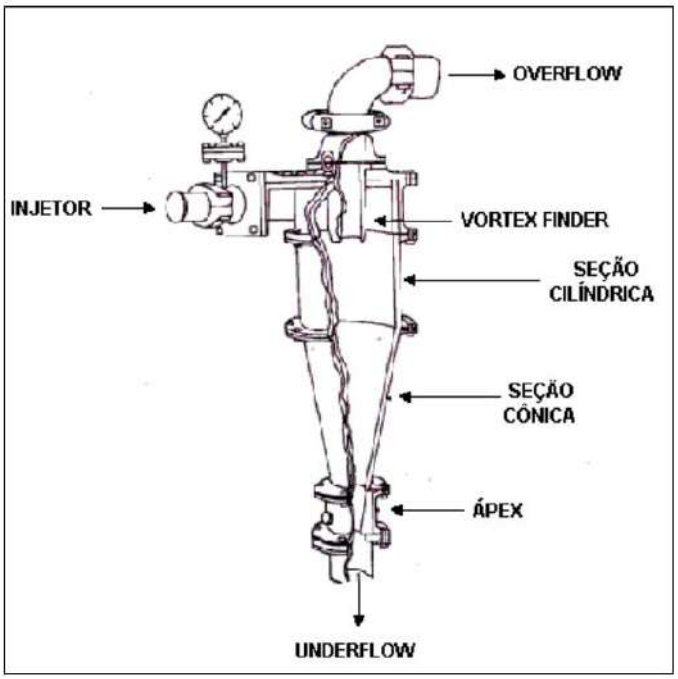


Fonte: Benvindo; Sampaio; França, 2010

A classificação é um método de separação de uma mistura mineral com base na velocidade em que as partículas permeiam por um fluido, normalmente água. Essa técnica é comumente aplicada a partículas minerais que são muito finas para serem removidas de forma eficiente por filtração. A velocidade terminal é um conceito importante neste processo a qual é atingida quando duas forças que atuam na partícula se tornam iguais, quando a partícula cai por um meio que lhe oferece uma certa resistência (Benvindo; Sampaio; França, 2010).

Entre os diversos tipos de equipamentos classificadores, se destacam os hidrociclones (Figura 3) que consistem em uma câmara cilíndrica-cônica com entrada tangencial e duas saídas onde devido à alimentação tangencial na entrada é criado um redemoinho no interior onde as partículas mais grossas e densas são arremessadas as paredes constituindo a saída *underflow*. As partículas finas, por sua vez, são direcionadas para a saída *overflow* junto com boa parte da água presente (Wills *et al*., 2006).

Figura 3- Esquema de Hidrociclone



Fonte: Benvindo; Sampaio; França, 2010

Em geral, a etapa de concentração de minérios é descrita como a capacidade de concentrar um ou mais componentes de uma mistura heterogênea graças a diferenças em suas propriedades. Pode ser aplicada de forma mais simples como a cata manual, devido a cor, forma e aparência das partículas desejadas, ou até de maneira complexa como a flotação baseando-se na característica de hidrofobicidade das partículas (Benvindo; Sampaio; França, 2010).

A concentração gravítica é uma das mais antigas formas de processamento mineral, como a espiral de *Minerals Technologies*, modelo HG -11, (Figura 4), sendo um processo no qual partículas com diferentes tamanhos, densidades e formas podem ser separadas por ação da força de gravidade ou centrífuga explorando as diferentes densidades entre o mineral e sua ganga. Tal método, possui uma vasta utilização sendo usado para a recuperação de diversos minerais como galena (sulfeto de chumbo) e carvão devido ao baixo custo de operação, sendo guiado por mecanismos como aceleração diferencial, sedimentação retardada, velocidade diferencial em escoamento laminar, consolidação intersticial e por ação de forças cisalhantes (Wills *et al*., 2006).

Figura 4 - Espiral da Mineral Technologies



Fonte: Elaboração própria

A flotação é indiscutivelmente o processo mais importante e versátil da etapa de concentração mineral, com sua aplicação crescendo ano após ano permitindo a mineração de minerais mais complexos e com baixo teor. Estima-se que mais de 60 milhões de toneladas de concentrado de minério de ferro foram produzidos via flotação sendo a commoditie mineral de

maior relevância internacional, assim entender a flotação e suas propriedades é de extrema importância para o beneficiamento mineral (Wills et al., 2006).

3.2 FLOTAÇÃO

Na tecnologia mineral, a flotação é um processo trifásico (sólido, líquido e gasoso) de separação físico-química em uma suspensão, onde as partículas percorrem o trajeto ascendente devido à diferenciação entre as propriedades superficiais de espécies minerais dadas pela capacidade de se prenderem a bolhas de ar (hidrofobicidade) (Benvindo; Sampaio; França, 2010). Caso a partícula seja capturada por um número significante de bolhas, a densidade do sistema partícula-bolha torna-se menor que a do fluido e o conjunto desloca-se até a superfície onde é separado na espuma e posteriormente retirado da célula de flotação por um sistema mecânico (Benvindo; Sampaio; França, 2010).

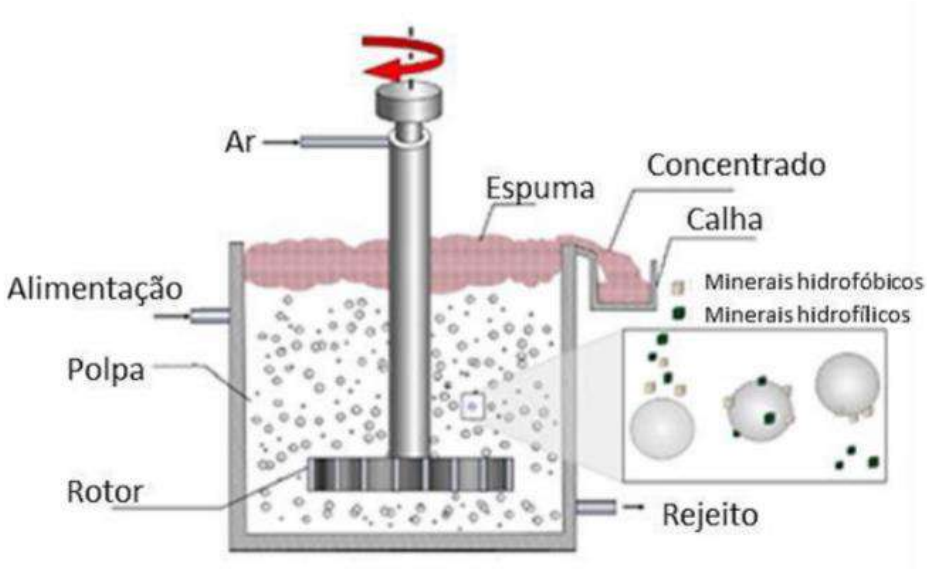
Assim, a recuperação de minério por flotação compreende três mecanismos:

- Colisão das partículas a bolha de ar;
- Adesão das partículas a bolha de ar;
- Transporte do conjunto partícula - bolha durante o processo ascendente;

Nesse contexto, existem diversas técnicas de flotação convencionais sendo elas, eletroflotação (EF) onde as bolhas são formadas pela eletrólise de um meio aquoso, flotação por espuma (FE) onde as bolhas são formadas por uma combinação de um agitador com um sistema de injeção de ar e flotação por ar dissolvido (FAD) onde as bolhas são formadas por redução da pressão da água previamente saturada com ar (Rubio; Souza; Smith, 2002). As técnicas de flotação por espuma no processamento mineral e para FAD no tratamento de efluentes merecem um maior destaque devido seu grande uso nas respectivas áreas (Rubio; Souza; Smith, 2002).

A principal técnica de flotação utilizada é a FE, no qual os minerais hidrofóbicos dispersos na polpa são coletados por bolhas de ar e arrastados até superfície sendo removidos na camada de espuma, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na fase aquosa (Benvindo; Sampaio; França, 2010). Assim, a flotação por espuma pode ser de forma direta, onde os minerais de interesse são aderidos a bolha e ascendem a superfície sendo separados na espuma e de forma reversa onde os minerais de ganga são flotados e os de interesse permanecem na polpa (Figura 5) (Wills *et al*., 2006)**.**

Figura 5- Funcionamento de uma célula de flotação



Fonte: Zanotin, 2018

Assim as diferentes características de afinidade da partícula de minério pela fase aquosa seja ela hidrofílica ou hidrofóbica, são de suma importância para o processo de flotação para garantir seletividade ao processo.

3.2.1 Capacidade hidrofóbica das partículas minerais

A característica hidrofóbica de uma particula é definida como a tendência de uma espécie de possuir menor afinidade pela fase aquosa, possuindo então maior afinidade com outras fases, como por exemplo a fase gasosa (Wills *et al*., 2006). Assim na mineração, quanto mais hidrofóbico for um mineral, menor sua afinidade por água, desta forma se caracteriza a partícula hidrofóbica com superfícies essencialmente não polar tendo mais afinidade com o ar do que com a água (Cassola; Bartalini, 2010). Contudo, muitas espécies minerais possuem características de afinidade com a água (hidrofílica), como por exemplo sulfetos, carbonatos, óxidos, silicatos e sais. Para garantir a diferença entre essas propriedades na flotação se faz necessário adicionar substâncias adequadas a polpa para induzir uma hidrofobicidade seletiva, sendo chamados de reagentes de flotação (Benvindo; Sampaio; França, 2010; Wills *et al*., 2006).

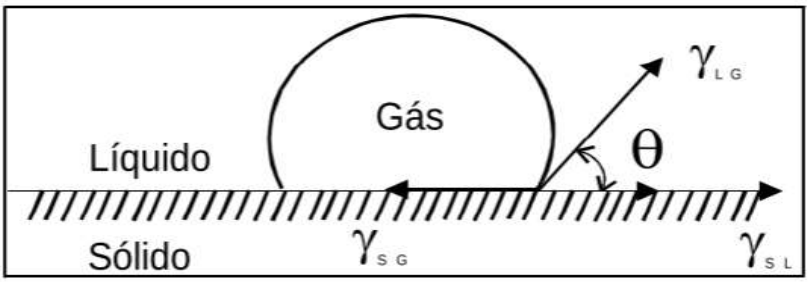
A capacidade de migração das moléculas de uma substância para a superfície mineral é definida por um mecanismo que consiste na atração das moléculas na solução para as vizinhanças da partícula e na adsorção em sua superfície para então reagir com as moléculas ou íons e penetrar na estrutura. Tal mecanismo pode acontecer de forma parcial caso ocorra apenas

a atração das moléculas para o entorno da partícula, sendo denominado um fenômeno de tipo elétrico, caso passe a ocorrer o contato efetivo das moléculas com pelo menos um ponto da superfície da partícula se diz um fenômeno do tipo físico, e quando ocorre o fenômeno completo onde a as moléculas reagem com a superfície mineral e ficam aderidas quimicamente a um ponto são denominadas de um fenômeno do tipo químico (Benvindo; Sampaio; França, 2010).

Alguns reagentes podem possuir a capacidade de adsorver na superfície mineral mudando suas propriedades físico-químicas redefinindo sua afinidade a água, como é o caso dos coletores, como o oleato de sódio, que são compostos orgânicos de longa cadeia que formam uma camada hidrofóbica na superfície de um determinado mineral fornecendo as condições necessárias para a adesão das partículas as bolhas de ar (Wills *et al*., 2006). Tais reagentes podem ser classificados quando a sua capacidade de dissociar em água, dividindo-se em aniônicos, catiônicos ou coletores não ionizantes (Nascimento *et al*., 2014).

A hidrofobicidade fornecida pelos reagentes pode ser medida diretamente pelo ângulo de contato θ formado pelas forças de tensão entre o sistema trifásico sólido, líquido e gasoso (Figura 6). Se o ângulo de contato em questão apresentar valores elevados, mais resistente é o sistema bolha-partícula a forças disruptivas e, portanto, a partícula é considerada hidrofóbica (Wills *et al*., 2006).

Figura 6-Esquema do ângulo de contato entre as fases



Onde:

γ_{SG} - tensão superficial na interface sólido-gás

γ_{SL} - tensão superficial na interface sólido-líquido

γ_{LG} - tensão superficial na interface líquido-gás

Fonte: Benvindo; Sampaio; França, 2010

3.3. EFEITOS DA DUREZA DA ÁGUA NA FLOTAÇÃO

Segundo Li *et al*. (2019), na tentativa de minimizar a quantidade de água limpa captada diretamente dos rios a recirculação da água proveniente das etapas de moagem, sedimentação e flotação tem sido cada vez mais usada. Contudo, a alta concentração de íons nessa água pode influenciar diretamente a eficiência no sistema de flotação, uma vez que, a água proveniente das mineradoras pode ter alta concentração de diversos íons entre eles, cálcio e magnésio (Cao *et al*., 2021).

A presença dos íons cálcio e magnésio em circuitos de flotação que utilizam ácido graxo, como na flotação de espodumênio (inossilicato do grupo dos piroxênios, $LiAlSi_2O_6$), pode causar grandes impactos ao gerar precipitados insolúveis, devido à reação com o ácido graxo reduzindo a concentração do mesmo durante a operação, diminuindo a recuperação do mineral de interesse (dos Santos *et al*., 2010;). Outro possível impacto está no efeito sobre a seletividade uma vez que, os íons em questão podem ativar a superfície de componentes minerais indesejados (dos Santos *et al*., 2010; Nanthkumar; Grimm; Pawlik, 2009; Ozkan; Acar, 2004).

Segundo Cao *et al.* (2021), a presença de íons de cálcio e magnésio nas concentrações de 20 mg/L e 2,2 mg/L, respectivamente, apresentaram efeitos sutis na flotação de espodumênio sendo controlados com aumento na dosagem dos reagentes. Ren *et al.* (2018) demonstraram que a presença de Ca^{2+} (20 – 60 mg/L) apresentou uma menor recuperação de silicatos, mesmo com altas dosagens de coletor, confirmando o efeito dos íons de cálcio competindo pelo sítio ativo na superfície mineral adsorvendo-se e agindo como depressor de quartzo. Um efeito similar foi encontrado por Ozkan; Acar, (2004) onde em concentrações de 50 mg/L de Ca^{2+} e Mg^{2+}, os valores de concentração e recuperação tiveram variações negativas. Rao et al. (1988) também investigaram o uso de água de processo com íons Ca^{2+} (290 mg/L) e Mg^{2+} (100 mg/L) na flotação de pirocloro (minério de nióbio), onde foi verificado que houve variações na recuperação de óxido de nióbio devido à reação dos íons de Ca^{2+} com H^{+}, aumentando o pH da polpa modificando parâmetros essenciais para a operação.

Neste contexto, a busca por processos de tratamento capazes de tratar a água de processo para permitir seu uso durante a flotação é de extrema importância para o âmbito econômico e ambiental.

3.4. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

A presença de reservas de água limpa tem se tornado um desafio em várias regiões do mundo, com isso, a utilização de processos de tratamento e purificação de água de processo para possibilitar o reúso é essencial para combater a escassez de água (Coelho *et al*., 2022). Na

mineração, são utilizados diversos processos para o tratamento do efluente gerado, entre eles, evaporação e cristalização, processos de tratamento biológicos, troca iônica, dessalinização, clarificação, precipitação química flotação por ar dissolvido e separação por membranas (Li *et al*., 2019;Santander-Munoz; Valderrama-Campusano, 2021; Matebese *et al.,* 2024). Contudo, em diversos casos, os processos utilizados não possuem a capacidade de remover alguns componentes presentes no efluente da mineração até a concentração mínima exigida para sua liberação no ambiente ou para o reúso (Matebese *et al.,* 2024). A Tabela 1 reporta alguns impactos causados pela liberação de água de processo sem o devido tratamento e processos de tratamentos comumente utilizados ao redor do mundo (Coelho *et al*., 2022; Matebese *et al.,* 2024).

Tabela 1- Artigos sobre os impactos ambientais causados por diferentes tipos de minas ao redor do mundo

Tipo de Mina	Impacto Ambiental	Método de tratamento	Referência
Ferro	Contaminação da água com íons de ferro (Mongólia)	Coagulação	Sun *et al*., 2022
Fosfato	Eutrofização devido ao teor de fósforo liberado (EUA)	Coagulação e floculação	Beck *et al*., 2022
Cobre	Poluição das águas subterrâneas (Península Bálcãs)	Biocarvão (Adsorção)	Adamovic *et al*., 2022

Ouro	Concentração de mercúrio em peixes do Rio Atrato (Colômbia)	*Wetlands* (Limnocharis flava)	Salazar *et al*., 2021)
Platina	Aumento na concentração de chumbo no rio Hex (África do Sul)	Biocarvâo (Adsorção)	Erasmus *et al*., 2020

Fonte: Adaptado de Matebese *et al.* 2024.

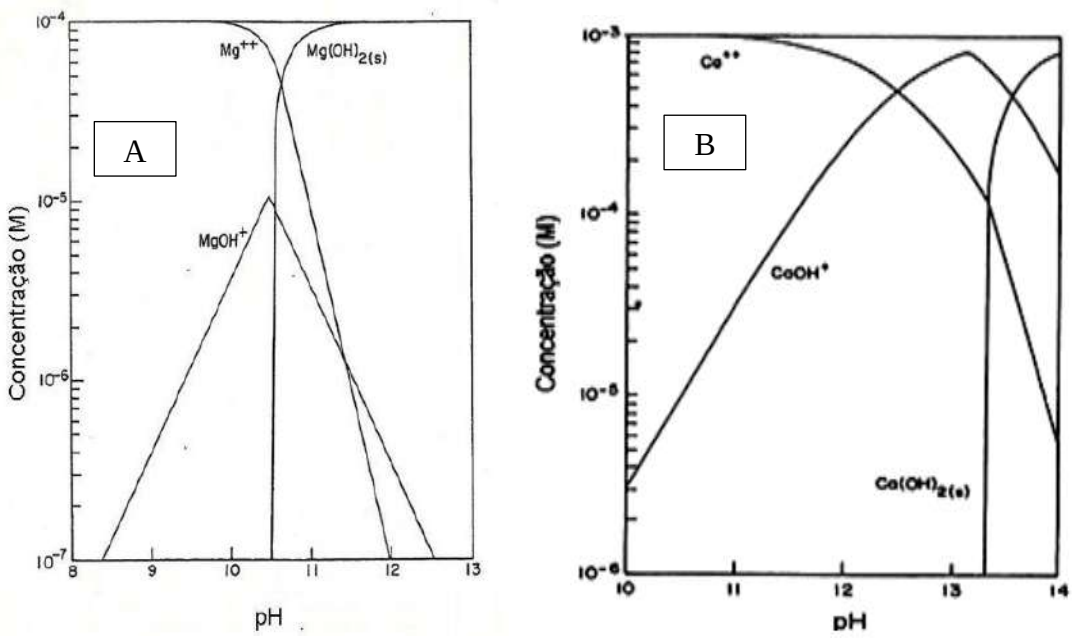
Nesse contexto, diversos trabalhos foram desenvolvidos visando ao tratamento de efluentes provenientes da mineração para adequá-lo às políticas de liberação e possibilitar sua reutilização na planta industrial sem causar malefícios à eficiência do processo. Contudo, a qualidade da água proveniente dos tratamentos depende da finalidade na reutilização dela, sendo necessário em certos casos etapas de pós-tratamento para usos mais nobres que necessitam de baixa contaminação (Li *et al*., 2019). Para o tratamento dos metais pesados e resíduos de reagentes orgânicos encontrados no efluente mineral pode ser utilizado diferentes processos de tratamento como coagulação e floculação, precipitação química e flotação por ar dissolvido (LI *et al.,* 2019; Santander-Munoz; Valderrama-Campusano, 2021).

3.4.1. Processo de Precipitação Química

A precipitação química é um método eficaz e simples para realizar a remoção de íons dissolvidos, entre eles, fosforo, cálcio, magnésio e metais pesados, onde os íons são convertidos em precipitados insolúveis por uma reação química entre o composto solúvel e o reagente precipitante (Dahman, 2017). O lodo precipitado pode ser removido ou até mesmo reutilizado, contudo, parâmetros como pH, proporção molar e a presença de íons competidores influenciam na eficiência de precipitação química *(Dahman, 2017; Melgaço et al*., 2021).

O pH é um parâmetro de grande influência, uma vez que, caso o pH não seja adequado pode ocasionar a formação de substâncias indesejadas que podem ser solúveis em água, afetando a proporção íons metálico e agente precipitante prejudicando a eficiência do processo (Nurma Wahyusi; Karunia; Satrya, 2021). A influência desse parâmetro na disponibilidade das espécies químicas foi evidenciada em estudos como de Laskowski et al. (2019) e Mare (1978), conforme as figuras 7a e 7b.

Figura 7- (a) Diagrama de especiação química do hidróxido de magnésio e (b) diagrama do hidróxido de cálcio



Fonte: Geraldo, 2015.

Entre os diversos compostos recuperados por precipitação química, o fósforo recuperado da água residual é normalmente encontrado em quatro diferentes formas, a depender da proporção molar entre Ca/P e Mg/P, sendo elas estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), K-estruvita ($KMgPO_4 \cdot 6H_2O$), hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$) e vivianita ($Fe_3(PO4)_2 \cdot 8H_2O$) (Deng; Dhar, 2023; Wilsenach; Schuurbiers; Van Loosdrecht, 2007; Wu *et al*., 2019). O fosfato de cálcio, especificamente, pode precipitar em diferentes espécies dependendo da proporção Ca/P presente na reação e do pH utilizado, tendo maior concentração das espécies de maior constante do produto de solubilidade (pKs) (Tabela 2) (Monstastruc *et al*., 2003; Rugaika *et al*., 2019):

Tabela 2 - Formas químicas de fosfato de cálcio

Nome	Fórmula	Ca/P	pH	pKs (25 ºC)
Fosfato dicalcio dihidratado	$CaHPO_4.2H_2O$	1	4,5	6,69
Fosfato dicálcio Anidrido	$CaHPO_4$	1	6-7	6,9
Fosfato Octacálcio	$Ca_4H(PO_4)_3.3H_2O$	1,33	6-7	49,6
Fosfato tricálcio	$Ca_3(PO_4)_2$	1,5	>7	26,0
Hidroxiapatita	$Ca_5(PO_4)_3OH$	1,67	>10	58,3

Fonte: Adaptado de (Deng; Dhar, 2023; Monstastruc *et al*., 2003)

Devido à baixa solubilidade, o magnésio pode precipitar como estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), bobierita ($Mg_3(PO_4)_2.8H_2O$), *newberyite* ($MgHPO_4.3H_2O$) ou como hidróxido ($Mg(OH)_2$) (Chimenos *et al*., 2006). Dependendo da disponibilidade dos íons de NH_4^{2+}, P e da razão molar encontrada entre as espécies iônicas ocorre o favorecendo de certas formas químicas do fosfato de magnésio como evidenciado na Tabela 3 (Chimenos *et al*., 2006; Warmadewanthi; Liu, 2009).

Tabela 3 - Formas químicas do fosfato de magnésio

Nome	Fórmula	Mg^{2+}/íon	pKs (25 ºC)
Estruvita	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	1:1:1	13,15
Bobierita	$Mg_3(PO_4)_2. 8H_2O$	3:2	25,2
Newberyite	$MgHPO_4.3H_2O$	1:1	5,8

Fonte: Adaptado de ((Chimenos *et al*., 2006; Warmadewanthi; Liu, 2009)

Nesse contexto, a recuperação do fósforo como fosfato de cálcio e de magnésio para a agricultura, fornece uma alternativa sustentável a esse lodo, podendo ser agregados ao processo de produção de fertilizantes assim como aplicado na indústria de cosméticos e na produção de ácido fosfórico (Deng; Dhar, 2023). Desta forma, a utilização da precipitação química para produzir precipitados de cálcio e magnésio podem ocasionar impactos positivos no âmbito ambiental e mineral (Deng; Dhar, 2023; Melgaço *et al*., 2021).

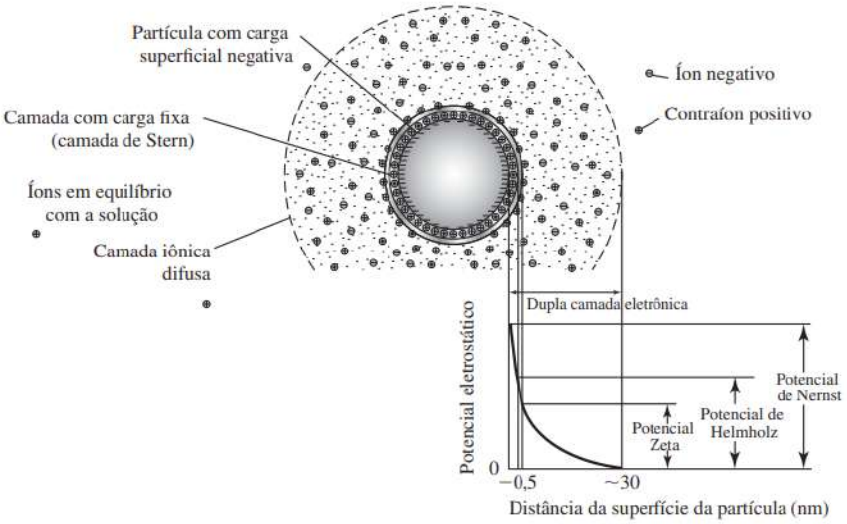
3.4.2 Processo de Coagulação e floculação

A presença de partículas coloidais na água de reúso em usinas de beneficiamento mineral, ocasiona uma série de problemas: como aumento no consumo de reagentes, contaminação do concentrado por arraste e recobrimento de partículas grossas pelo fenômeno de *slime coating* (Baltar; Freitas; França, 2016). Esses problemas ocorrem devido à carga superficial negativa dos coloides, fornecendo uma baixa velocidade de sedimentação (Baltar; Freitas; França, 2016). Neste contexto, as operações de coagulação e floculação se fazem necessária para evitar seu retorno às usinas.

A coagulação é um processo físico-químico no quais sais inorgânicos de metais multivalentes como cloreto férrico, sulfato de ferro, sulfato de alumínio e cloreto de magnésio são utilizados como coagulantes graças à hidrólise dos sais, quando solubilizados, a seus correspondentes cátion e ânions, ocasionando na adsorção da camada de cátions na superfície de uma partícula carregada negativamente sendo denominada camada de Stern, que junto à camada de *Gouy-Champman* (camada difusa), formam a dupla camada elétrica que possui carga positiva (Figura 8) (Davis; Masten, 2016; Martins *et al*., 2022).

A carga superficial positiva da partícula reduz as forças de repulsão, ocasionada pela interação de íons presentes na dupla camada, favorecendo as forças de Van der Waals, em um processo chamado de desestabilização (Martins *et al*., 2022). As partículas desestabilizadas gradualmente se agregam em coágulos pequenos, com baixa velocidade de sedimentação, necessitando de um processo de floculação ((Davis; Masten, 2016; Martins *et al*., 2022).

Figura 8- Carga superficial em uma partícula

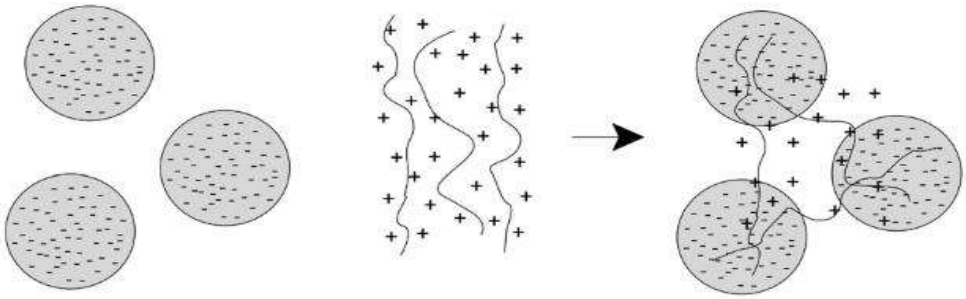


Fonte: Davis; Masten, 2016

Na floculação, as pequenas partículas desestabilizadas se aglutinam em flocos maiores, fenômeno determinado pelo equilíbrio entre a taxa de agregação, na qual as ligações se reestruturam nos pontos mais favoráveis, ou seja, pontos na qual a força atrativa é maior que a força repulsiva e a de quebra das ligações internas sobre efeito de cisalhamento, desta forma os flocos são formados e atingem um patamar estável (Russo; Pimentel; Hemsi, 2020). Tal atividade pode ser realizada pela adição de químicos de origem orgânica ou inorgânica alterando o mecanismo de floculação. Aditivos inorgânicos são costumeiramente formados por

sais multivalentes como alumínio e ferro, os floculantes orgânicos por sua vez, podem ser classificados em naturais que são compostos biodegradáveis e sintéticos composto por polímeros de longas cadeias carbônicas que necessitam de baixas concentrações (Biggs; Lant, 1999; Martins *et al*., 2022; Russo; Pimentel; Hemsi, 2020).

Figura 9- Mecanismo de formação de floculação

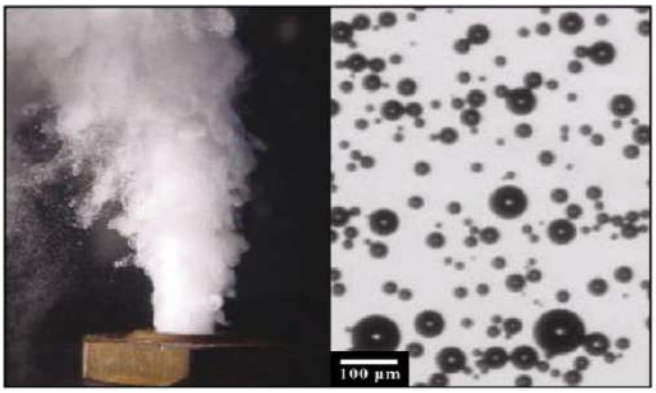


Fonte: Martins *et al*., 2022

3.4.2 Processo de Flotação por ar dissolvido

A flotação por ar dissolvido (FAD) é uma tecnologia de separação sólido/líquido baseada em propriedades físico-químicas dos minerais, tendo vantagem em relação a outros tipos de flotação devido a formação de pequenas bolhas (10 – 100 μm) ocasionar um aumento na área de contato interfacial bolha-partícula, aumentando a eficiência do processo. Tais bolhas são geradas através da saturação da água com ar, em tanques sob pressão manométrica (400 – 600 kPa), assim o líquido sofre uma descompressão rápida ao ser liberado através de uma válvula agulha ocasionando a liberação do ar supersaturada na forma de microbolhas (Figura 10), as quais aderem a fase em suspensão promovendo a flotação (Couto *et al*., 2011; Rubio; Souza; Smith, 2002).

Figura 10- Ascensão das bolhas de ar e foto digital das microbolhas usando um LTM-BSizer



Fonte: Rodrigues, 2004

O rompimento da estrutura líquida para a formação de espaços ocupados por ar devido à ação de forças externas é denominado cavitação/nucleação, mecanismo que está presente na formação das microbolhas (Couto *et al*., 2011). Tal mecanismo está intimamente ligado a quantidade teórica de gás que pode ser dissolvido na água determinado pela lei de Henry, na qual a solubilidade de um gás em líquido é proporcional à pressão parcial do gás, como identificado na Equação 1 (Rodrigues, 2004).

$$V_a = KP_{sat} \tag{1}$$

Onde:

V_a – Volume teórico de ar disponível para flotação por litro de água saturada;

K – Constante de Henry;

P_{sat} – Pressão de saturação.

A utilização de floculante e coagulantes dentro dos vasos de saturação tem sido amplamente estudado, uma vez, que a energia mínima necessária (ΔF) para formar as bolhas pelo fenômeno de cavitação (surgida da turbulência do líquido) fornecida pela Equação 2, demonstra que quanto menor a tensão superficial na interface ar/líquido menor será a energia requerida para formar bolhas (Rodrigues, 2004).

$$\Delta F = \frac{\frac{16}{3}\pi y^3}{(P_o - P_a)^2} \tag{2}$$

Onde:

y = Tensão interfacial ar/água (mN/m);

P_a = Pressão Atmosférica (atm);

P_o = Pressão de Saturação (atm);

ΔF = Energia mínima necessária (Joules).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES QUÍMICOS E MATERIAIS USADOS

Os reagentes usados neste trabalho foram fosfato de sódio hexahidratado da marca Isofar, com pureza de 98%, hidróxido de sódio 50% da marca Synth, ácido nítrico 65% da marca Hexis Científica, o floculante utilizado foi o Flonex 945 SH, da SNF Floerger de caráter aniônico e ácido oleico da marca NEON. O pH foi medido usando o pHmetro da Hanna Edge calibrado com os padrões de 2, 4, 7 e 10 fornecidos pela própria empresa.

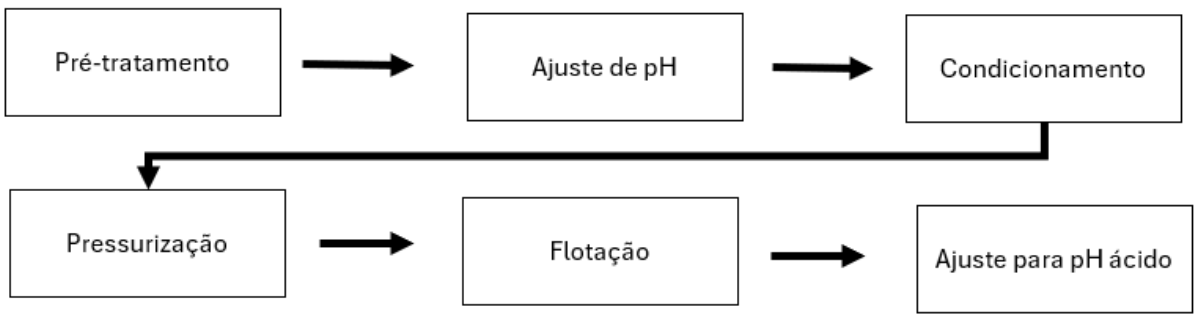
4.2. PROCEDIMENTO PARA PREPARO DO OLEATO DE SÓDIO

A solução-mãe de oleato de sódio a 2% foi obtida pela saponificação a frio do ácido oleico, sendo preparada da seguinte forma: Primeiramente, diluiu-se 2 g de ácido oleico com 20 mL de água destilada sob constante agitação, em seguida, adicionou-se 3,4 mL de NaOH a 10% (p/v) e em agitação até surgir uma solução límpida de coloração amarelada quando foi diluída a solução para 100 mL.

4.3. ETAPAS PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA DE PROCESSO

A presença de diversos poluentes na água de processo das usinas de tratamento, torna necessária a realização de diversas etapas de tratamento para sua adequação ao reúso (Matabese *et al.*, 2024). A Figura 11 apresenta a ordem dos procedimentos experimentais realizados para o tratamento da água de processo.

Figura 11- Diagrama de blocos do procedimento de tratamento realizado



Fonte: Elaboração própria

Primeiramente, foi realizado um pré-tratamento da água de processo fornecida ao CETEM, por meio de um projeto com uma mineradora, onde foi retirada resquícios de matéria orgânica e resíduos acima de 90 mm, através de uma filtração utilizando um filtro a vácuo. Após essa etapa, realizou-se o ajuste do pH desta água ao pH de 11,5, ideal para a precipitação das espécies químicas, com auxílio de hidróxido de sódio 50% (V/V) para alcalinizar a água de processo que possuía pH natural de 6,5.

O condicionamento do efluente foi realizado usando fosfato de sódio hexahidratado, como agente precipitante, oleato de sódio, como coletor e em alguns casos foi utilizado como floculante aniônico o Flonex 945 SH. Durante o tempo de condicionamento, foi realizada a pressurização do vaso saturado a 400 kPa, por 30 minutos.

Logo após, ocorreu a etapa de flotação (Figura 12) onde ocorre a separação das partículas hidrofóbicas do efluente e assim, realizando o tratamento do efluente gerado. Por fim, retirou-se uma alíquota do efluente, que foi então acidificado para manter sua conservação e então ser enviado para análise por Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

Figura 12 - Esquema dos aparatos da FAD



Fonte: Elaboração própria

4.4. PROCEDIMENTO DETALHADO PARA PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

O procedimento em questão foi baseado no realizado por Silva et al. (2020), o qual descreve um método prático para a precipitação dos íons de cálcio e magnésio ao reagir com fósforo.

Inicialmente, foram preparadas soluções-mãe de fosfato de sódio hexahidratado (0,2 mol/L) e de oleato de sódio (2% m/v) que posteriormente seriam utilizadas no tratamento da água de processo. Em seguida, foi medido o pH da amostra da água de processo e ajustado para o valor de 11,5 ± 0,1 usando hidróxido de sódio (NaOH) como regulador.

Logo após a correção do pH, as amostras foram condicionadas ao adicionar alíquotas da solução-mãe de fosfato de sódio, visando às concentrações de 30 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L na própria célula, com agitação constante por 5 minutos. A Tabela 4 demonstra os experimentos que foram realizados, detalhando os quais ocorreram a adição de oleato de sódio em concentrações de 30 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L na célula utilizando agitação. Após esse período a agitação foi reduzida permitindo a manutenção dos precipitados formados (Figura 13).

Figura 13- Formação dos precipitados

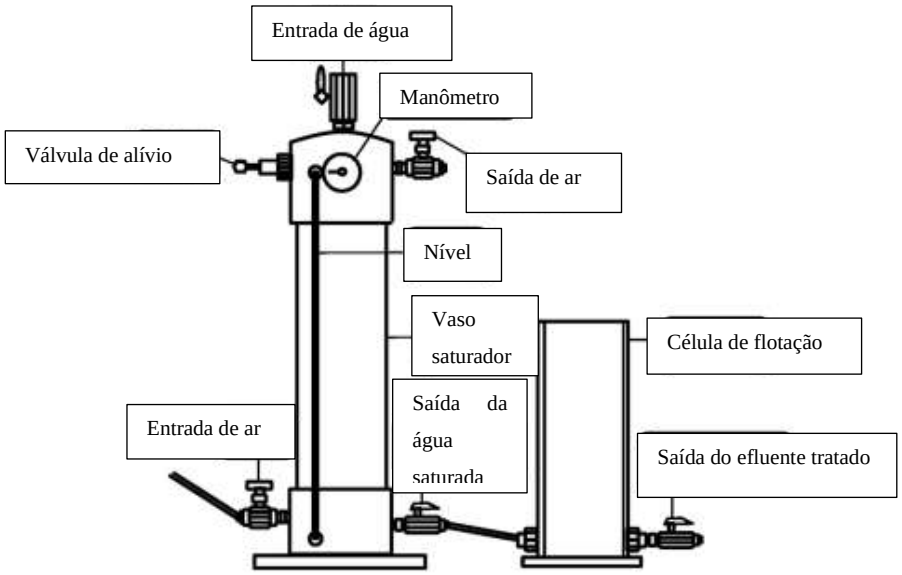


Fonte: Elaboração própria

4.5. PROCEDIMENTO DETALHADO PARA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Ao fim da precipitação química utilizou-se o aparato da FAD, no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM (Figura 14) para realizar a separação sólido/líquido. O sistema é composto por válvula de alívio, válvula globo para entrada de água, manômetro para controle de pressão, válvula par entrada de ar, válvula agulha para saída de ar, vaso saturador, medidor de nível no saturado, célula de flotação e válvula de coleta do efluente tradado, conforme a representação esquemática abaixo (Figura 14).

Figura 14 - Representação esquemática do sistema de flotação por ar dissolvido



Fonte: Adaptado de Couto et al. 2008

Na FAD, as microbolhas foram formadas na saída da válvula agulha, por meio de uma redução súbita na pressão da água no tanque pré saturado com ar em pressão de 400 kPa. Após o período de saturação de 30 minutos a água saturada foi liberada na célula de flotação a pressão atmosférica com uma razão de reciclo de 30%, conforme a equação 3.

$$RR = \frac{(V_f - V_I)}{V_I} * 100 \quad (3)$$

Onde:

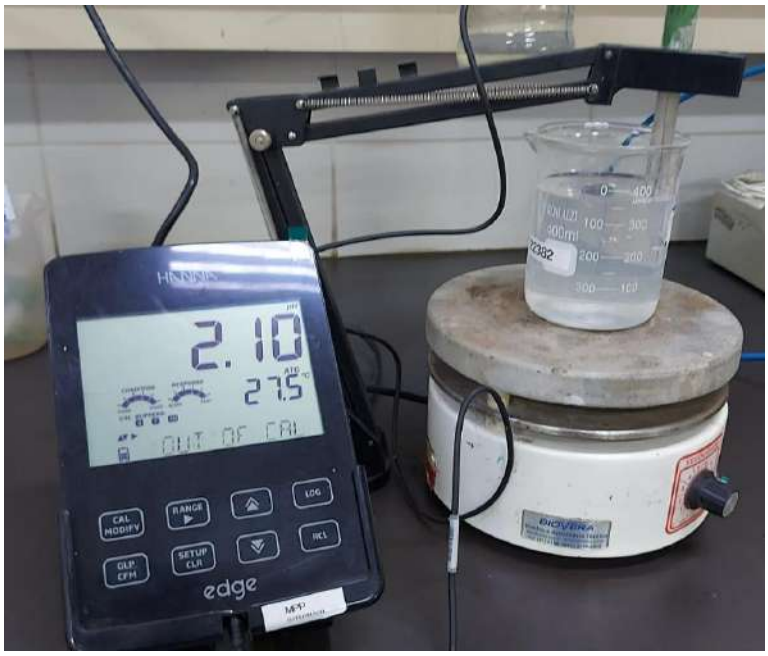
RR = Razão de Reciclo;

V_f =Volume Final;

V_I – Volume Inicial.

Os experimentos foram realizados até se atingir o volume final de 1300 mL, o qual foi usado para determinar a dosagem dos reagentes a partir da diluição da solução-mãe, conforme o procedimento 4.4, então foi retirado alíquotas de aproximadamente 500 mL que foram acidificadas com ácido nítrico para pH próximo a 2 e guardadas em refrigeração para manter sua conservação (Figura 15).

Figura 15- Procedimento de conservação de amostra



Fonte: Elaboração própria

O cálculo de eficiência de remoção foi realizado levando em conta a diluição causada pela adição de 300 mL de água saturada com ar, seguindo a equação 4, onde C_f é a concentração de íons pré diluição, C_d é a concentração quantificada por ICP-OES após diluição, V_f é o volume final no reator e V_i é o volume inicial no reator.

$$C_f = \frac{C_d x V_F}{V_i} \tag{4}$$

4.5.1 Condições avaliadas

A fim de compreender os efeitos do fósforo como agente precipitante, oleato de sódio como coletor e o Flonex 945 SH como floculante realizou-se experimentos, segundo a Tabela 4. Para otimizar a dosagem de reagentes, foram realizados experimentos variando as concentrações dos diferentes reagentes, buscando atingir uma concentração residual inferior a

10 mg/L, concentração na qual existe baixa ocorrência dos fenômenos deletérios descritos no tópico 3.3.

Tabela 4 - Experimentos visando otimizar a dosagem de reagentes

Experimentos	$NaHPO_4$ (mg/L)	Oleato (mg/L)	Floculante (mg/L)
1	30	-	-
2	50	-	-
3	100	-	-
4	-	30	-
5	-	50	-
6	-	100	-
7	50	-	0,5
8	50	-	1
9	50	-	10
11	50	30	-
12	50	10	1

Fonte: Elaboração própria

4.6. PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO LODO GERADO

Para quantificação do lodo gerado, a água tratada foi retirada com auxílio de uma válvula na região inferior da célula de flotação. Assim, permaneceram na célula o material precipitado e espuma. Esse material residual foi filtrado utilizando um sistema de filtração a vácuo Milipore, com uma membrana estéril de 0,45 μm. Após a filtração, o material retido foi seco a 100 ºC com auxílio de uma estufa, e pesado em uma balança analítica.

4.7. METODOLOGIA ANALÍTICA

As alíquotas retiradas da célula de flotação foram caracterizadas utilizando Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), que pertence à Coordenação de Análises Minerais, do Centro de Tecnologia Mineral, CETEM quantificando os íons Ca^{2+}, Mg^{2+} e P.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE PROCESSO PRÉ-TRATAMENTO

Os resultados de caracterização da água de processo, proveniente da etapa de espessamento recebida pelo CETEM, com a finalidade de simular as condições presentes na usina, estão ilustrados na Tabela 5. A partir da análise de quantificação, foi possível verificar as concentrações de cálcio e magnésio, 24,8 mg/L e 37 mg/L respectivamente, presentes no efluente recebido. A dureza da amostra, nomeada como AP-001, encontra-se com o valor de 216 mg/L, esse aspecto caracteriza a água de processo como uma água muito dura devido à concentração de carbonato de cálcio superior a 180 mg/L (Karlo; Mendonça; Flores, 2017).

Tabela 5 - Caracterização da água de processo a ser tratada

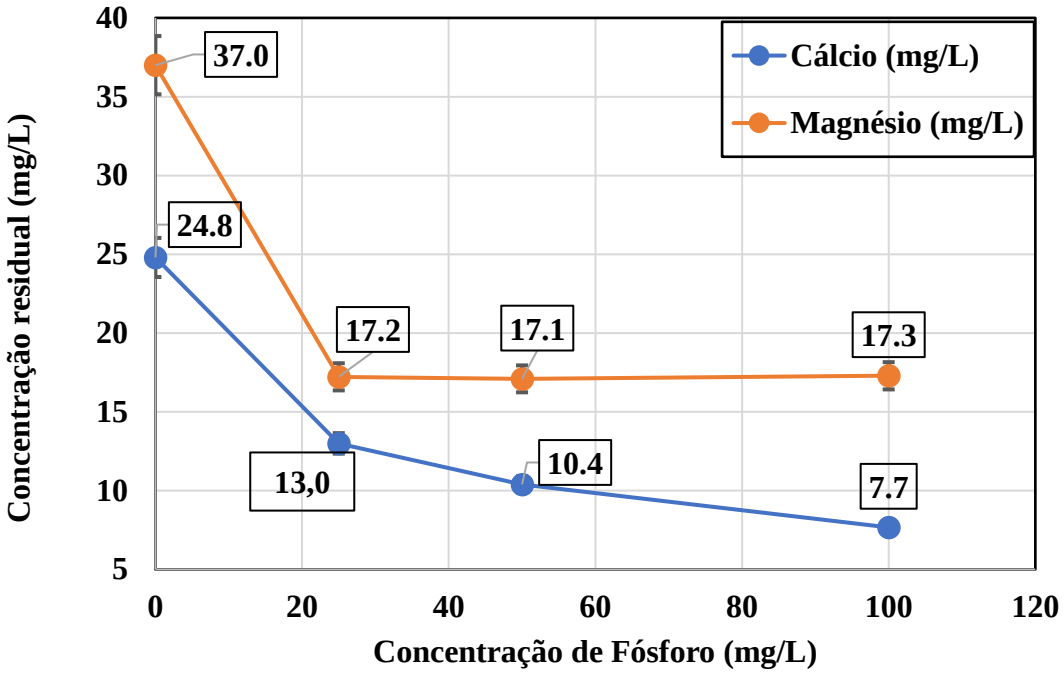
Amostra	pH natural	Dureza $CaCO_3$ (mg/L)	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)	Fósforo (mg/L)
AP - 001	6,0	(216 ± 0,1)	(24,8 ± 0,1)	(37 ± 0,1)	(0,3 ± 0,1)

A partir desta caracterização a amostra da água de processo foi utilizada nos estudos de tratamento visando realizar o abrandamento e assim, possibilitar seu reúso sem ocasionar malefícios à etapa de flotação.

5.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFATO DE SÓDIO NO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E FLOTAÇÃO

A capacidade do fósforo de formar precipitados insolúveis ao reagir os íons de cálcio e magnésio foi estudada, variando as dosagens do reagente de 30 mg/L a 100 mg/L em pH 11,5 (Tabela 4). A Figura 16, contendo os experimentos 1 a 3, retrata as concentrações residuais dos íons de cálcio e magnésio encontrados, após a etapa de precipitação química e flotação, para cada dosagem de fósforo utilizada.

Figura 16- Resultados de concentração residual de íons versus concentração de fósforo após ensaios de precipitação química e flotação por FAD nos testes 1 a 3



Verificou-se que a adição de fósforo foi capaz de precipitar os íons em sais de cálcio e magnésio, destacando-se que o constante aumento na dosagem do reagente não ocasionou uma redução considerável na concentração residual de magnésio na água de processo. Por outro lado, para os íons de cálcio é possível identificar uma tendência desses íons em interagir de forma direta com o aumento na dosagem de fósforo.

Tais resultados, estão relacionados à baixa solubilidade dos sais de fosfato formados sendo que o Kps do fosfato de cálcio é $2{,}07\ x\ 10^{-32}$ e o Kps do fosfato de magnésio é $1{,}04\ x\ 10^{-24}$. Assim, os sais de cálcio tendem a precipitar primeiro por possuírem o menor constante do produto de solubilidade (Kps) formando sais antes do que o magnésio (Rugaika *et al*., 2019; Silva *et al*., 2020; Silva; Rodrigues; Rubio, 2010).

A dosagem de 50 mg/L de fósforo se mostrou a mais promissora, pois equilibra a maior eficiência na precipitação química, reduzindo a concentração de cálcio, sem ocasionar uma sobredosagem de reagente, mantendo-se a razão molar Ca^{2+}/P de 1,5 como parâmetro ótimo para os futuros experimentos (Rugaika *et al*., 2019).

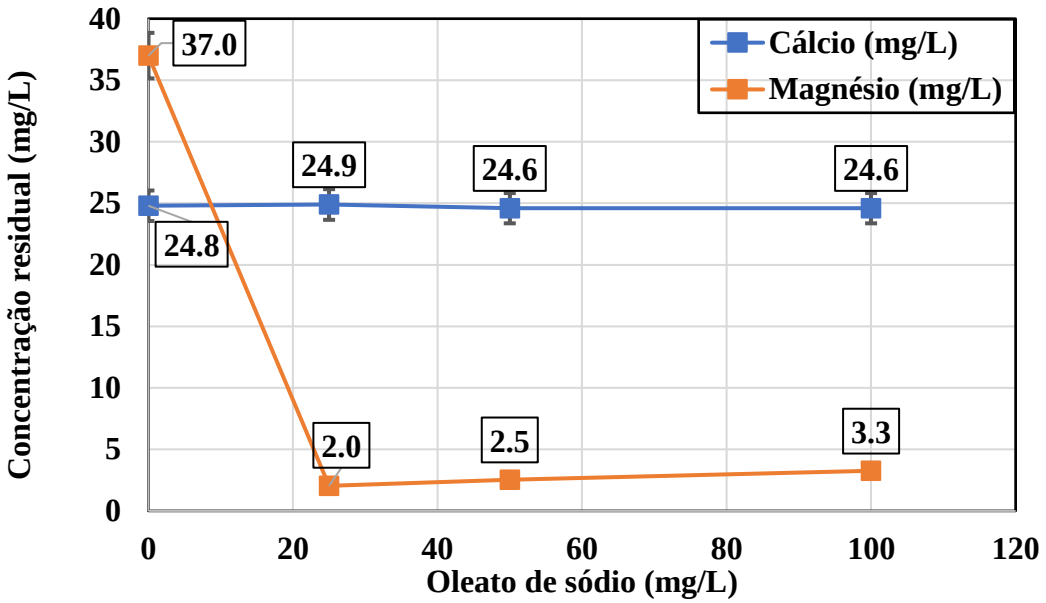
A razão molar de 1,5 alinhada com o pH de 11,5 torna propício a precipitação do cálcio, que devido as condições de pH e razão molar, indicam a precipitação na forma de hidroxiapatita e fosfato de cálcio amorfo sendo essas as espécies majoritariamente encontradas no lodo produzido (Deng; Dhar, 2023). Nessa mesma razão molar o magnésio é encontrado precipitado,

provavelmente, na forma de bobierita, devido à baixa solubilidade de seus precipitados (Chimenos *et al*., 2006; Warmadewanthi; Liu, 2009).

5.3. INFLUÊNCIA DO OLEATO DE SÓDIO NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO

A utilização do oleato de sódio como coletor para minerais portadores de fosfato tem sido objeto de inúmeros estudos, neste contexto se faz necessário compreender seu papel durante o tratamento verificando possíveis reações com os íons estudados (Moudgil; Chanchani, 1995; Pugh; Stenius Per, 1985). A Figura 17, relata os experimentos 4 a 6, sem a adição de fósforo onde se verificou o efeito da dosagem de oleato de sódio no tratamento da água de processo, na qual é possível verificar que a dosagem de 30 mg/L foi capaz de reduzir drasticamente a concentração dos íons de magnésio contidos no clarificado, contudo, não teve efeito na remoção dos íons de cálcio.

Figura 17- Resultados de concentração residual de íons por dosagem de oleato de sódio após o processo de tratamento com FAD nos testes 4 a 6 sem a realização de precipitação química



Devido à falta de um reagente de precipitação como o fósforo. É necessário entender a forma no qual o magnésio está precipitado e como sua superfície mineral é suscetível à ação do oleato de sódio.

O pH alcalino utilizado durante o procedimento é favorável para a formação do precipitado de hidróxido de magnésio segundo a reação 5, que possui um Kps

consideravelmente menor que o do hidróxido de cálcio favorecendo a precipitação do hidróxido de magnésio ($Kps_{Mg(OH)2} = 1{,}2\ x\ 10^{-11}\ e\ \ Kps_{Ca(OH)2} = 5{,}5\ x\ 10^{-6}$) que é predominante na faixa de pH acima de 11. A remoção de cálcio encontrada foi baixa devido à não formação de precipitados uma vez que, em pH 11,5, se encontra na espécie dissolvida, por isso a manutenção das concentrações encontrados para este íon.

$$Mg^{2+}{}_{(l)} + 2OH_{(l)} \rightarrow Mg(OH)_{2_{(s)}} \quad (5)$$

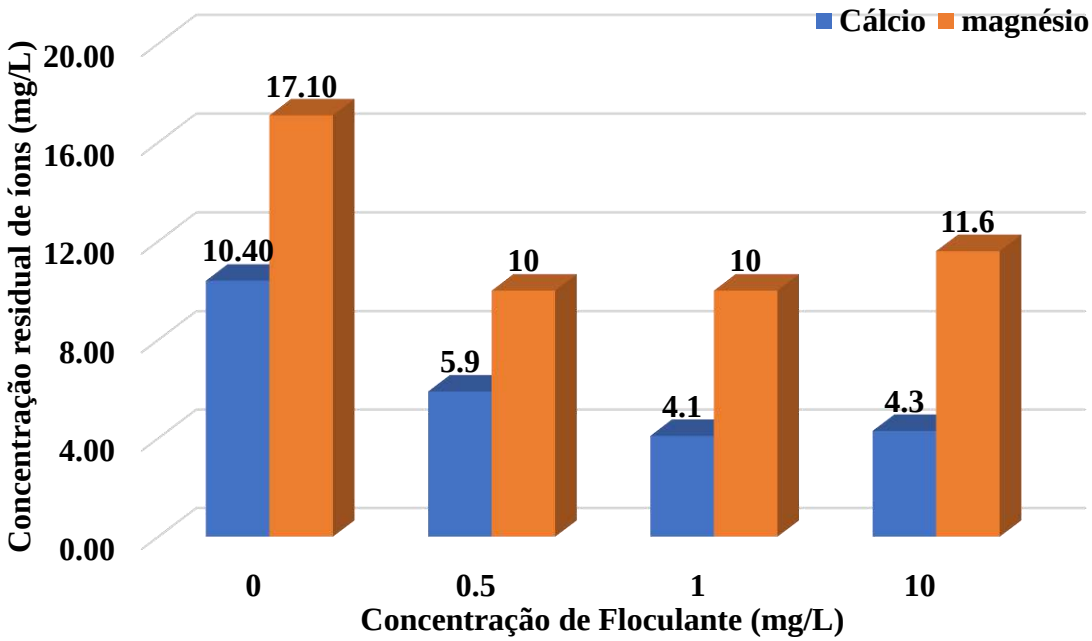
Nesse contexto, o oleato de sódio teve grandes efeitos na ativação da superfície do particulado de hidróxido de magnésio tornando sua superfície hidrofóbica e suscetível a separação. Por outro lado, o aumento da dosagem não ocasionou melhores remoções constatando que em concentrações acima de 30 mg/L é atingido a saturação do oleato de sódio aderido à superfície da partícula. Assim, a concentração de 30 mg/L apresentou o maior revestimento do reagente na superfície do hidróxido de magnésio precipitado fornecendo a eles um caráter hidrofóbico (Silva *et al*., 2020; Silva; Rodrigues; Rubio, 2010).

5.4. INFLUÊNCIA DE FLOCULANTE NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO

O tamanho das partículas sólidas formadas por precipitação pode variar de acordo com o mecanismo de sua formação, podendo ir de coloides (10^{-7} a 10^{-4} cm) que apresentam dificuldades para decantação devido ao baixo tamanho, a partículas da ordem de milímetros (Skoog; West; Holler, 2009). Partículas finas (80 a 7 µm) costumeiramente são atreladas a uma baixa recuperação mássica, uma vez que, a menor granulometria ocasiona em diversos desafios a flotação entre elas a baixa probabilidade de colisão entre partícula e bolha (Taghavi Zinenab *et al*., 2023) Assim, foi estudado a utilização de floculante para aglomerar os precipitados formados após o condicionamento do efluente.

A Figura 18, apresenta o efeito do floculante, Flonex 945 SH, como agente aglomerante das partículas precipitadas em dosagem de 50 mg/L de fósforo.

Figura 18- Gráfico de concentração residual de íons de cálcio e magnésio após o processo de tratamento com precipitação química e FAD nos testes 7 a 9 variando a dosagem de floculante e aplicando 50 mg/L de fósforo



Como observado na Figura 18, para todas as dosagens de floculante obteve-se uma melhora na remoção quando comparado aos experimentos com dosagem de fósforo há 50 mg/L, que atingiram concentrações de 17,1 mg/L de magnésio e 10,4 mg/L de cálcio. Na dosagem de 10 mg/L de Flonex 945 SH, é possível verificar que a formação dos flocos ocasionou na redução da concentração residual de ambos os íons analisados, contudo os flocos formados apresentaram alta densidade, decantando rapidamente e mantendo-se na fase líquida, impedindo assim, sua separação via flotação devido a persistência dos flocos no clarificado. A dosagem de 0,5 mg/L de floculante apresentou flocos de densidade adequada para o processo, se mantendo na camada de espuma, porém a baixa dosagem não foi suficiente para aglomerar todos os precipitados de cálcio e magnésio formados, assim apresentou concentração residual de íons cálcio ligeiramente maior que as outras dosagens. A dosagem de 1 mg/L do floculante Flonex 945 SH apresentou melhor equilíbrio entre dosagem e remoção dos íons ao apresentar flocos de densidade adequada se mantendo na camada de espuma e apresentando as menores concentrações residuais dos íons de cálcio e magnésio (Gadelha; Andrade, 2015).

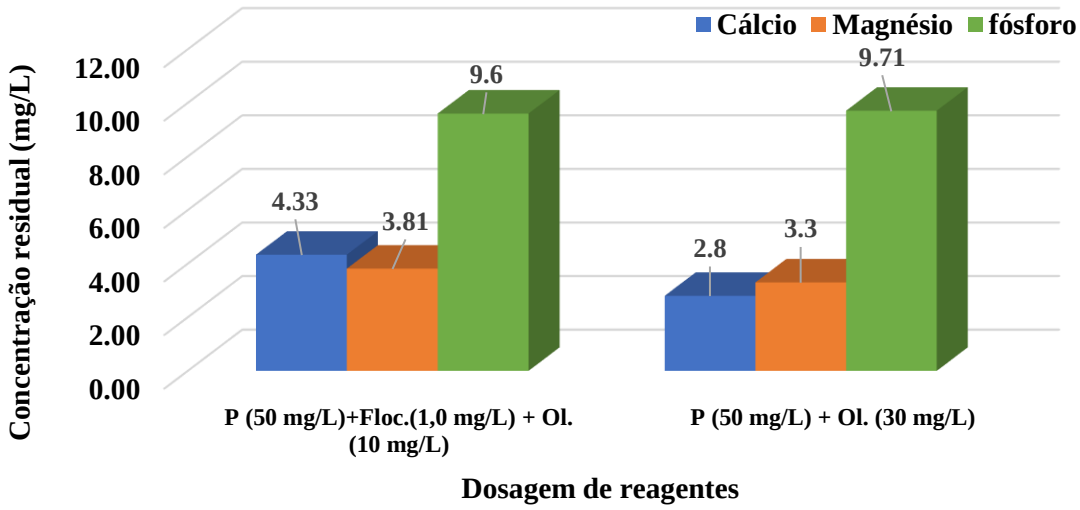
Tais resultados demonstram que o uso de floculante, somado à dosagem de fósforo, apresentou, em média, remoções de 81% de cálcio e 78% de magnésio. Contudo, a água tratada apresentou, em média, 10,4 mg/L de magnésio, concentração na qual é possível ocorrer efeitos deletérios na flotação (Cao *et al*., 2021).

5.5. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E FLOTAÇÃO

Foi realizado um estudo para condicionar a amostra utilizando fosfato de sódio hexahidratado, oleato de sódio e um floculante. O objetivo era reduzir a concentração dos íons para menos de 10 mg/L, um nível que exerce baixa influência na flotação e permite o uso desses íons nessa etapa. Também foi verificada a concentração residual de fósforo que não reagiu e permaneceu dissolvido no clarificado, pois isso pode representar um potencial risco ambiental.

A Figura 19, ilustra a concentração residual dos íons de fósforo, cálcio e magnésio nas concentrações ótimas de $NaHPO_4$ (50 mg/L), oleato de sódio (30 mg/L) e floculante aniônico (1,0 mg/L) no processo de tratamento da água de processo.

Figura 19- Concentração residual de fósforo, cálcio e magnésio após o processo de tratamento por flotação aplicando as dosagens ótimas de fósforo (P), floculante (Floc.) e oleato de sódio (Ol.) nos testes 10 a 12



Foi possível verificar que a combinação das concentrações ótimas de $NaHPO_4$ (50 mg/L) e oleato de sódio (30 mg/L) no experimento 11 atingiu as menores concentrações residual de íons, com valores de 2,8 mg/L e 3,3 mg/L para íons de cálcio e magnésio, respectivamente, com uma concentração de fósforo próxima a 9,7 mg/L. O experimento 12 usando fósforo (50 mg/L), Floculante (1,0 mg/L) e Oleato de sódio (10 mg/L) apresentou resultados semelhantes, com valores de 4,33 mg/L e 3,81 mg/L para Ca^{2+} e Mg^{2+}, respectivamente, com fósforo residual de 9,6 mg/L. Cabe destacar que o experimento 12 necessitou de uma dosagem menor de coletor para alcançar uma eficiências de remoção próximas ao encontrado no experimento 11 como evidenciado na Tabela 6.

Tabela 6 - Eficiências de remoção dos experimentos realizados e suas dosagens

Experimentos	P (mg/L)	Oleato (mg/L)	Floculante (mg/L)	Remoção (%)	
				Ca	Mg
Experimento 1	30	-	-	48	53
Experimento 2	50	-	-	58	54
Experimento 3	100	-	-	69	53
Experimento 4	-	30	-	4	94
Experimento 5	-	50	-	1	93
Experimento 6	-	100	-	1	91
Experimento 7	50	-	0,5	76	72
Experimento 8	50	-	1	83	79
Experimento 9	50	-	10	83	83
Experimento 11	50	30	-	89	91
Experimento 12	50	10	1	83	90

A Tabela 6, evidencia as eficiências alcançadas nos experimentos realizados onde os experimentos 11 e 12 apresentaram as melhores remoções dos íons de cálcio e magnésio, atingindo os valores de 89% para o cálcio e 91% para o magnésio no experimento 11 e 83% para o cálcio e 90% para o magnésio no experimento 12, demonstrando o efeito benéfico na combinação dos reagentes para o tratamento usando FAD. Entretanto, apesar da melhor eficiência de remoção do experimento 12, tanto ele quanto o experimento 11 alcançaram a remoção almejada, com resíduos de cálcio e magnésio abaixo de 10 mg/L, sendo necessário avaliar o rejeito produzido por cada um deles.

5.6. QUANTIFICAÇÃO DO LODO PRODUZIDO PELA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

A precipitação química é uma técnica de extrema importância e essencial para a recuperação de diversos elementos, contudo a produção de precipitados pode se tornar um resíduo que precisa ser quantificado e fornecido uma destinação final. No trabalho em questão o lodo produzido encontrado na fase sobrenadante dos experimentos de melhor eficiência foram quantificados obtendo-se os resultados encontrados abaixo.

Tabela 7- Quantificação do lodo seco produzido por litro de efluente tratado

Experimentos	Massa de flotado seco (g/L)

Experimento 11	0,16
Experimento 12	0,20

A Tabela 7, demonstra a produção de 0,16 e 0,2 gramas de precipitado nos experimentos 11 e 12, respectivamente, a cada 1L de efluente tratado, constatando a necessidade de oferecer uma destinação final a esse lodo produzido.

Considerando a alta demanda de P e sua característica não renovável, a recuperação de fosfato de cálcio de um efluente é uma alternativa sustentável que pode ser usado como matéria prima para a produção de fertilizantes, assim como na indústria de cosméticos e na biomedicina (Deng; Dhar, 2023). O fosfato de magnésio, por sua vez, não apresenta grandes utilizações, podendo ser usado apenas como um fertilizante de liberação lenta (Deng; Dhar, 2023). Contudo, os sais fosfatados de magnésio e cálcio somam, segundo o cálculo estequiométrico, 0,062g do lodo seco gerado, destacando, assim, a presença de outros componentes.

Desta forma, foi possível verificar que os melhores experimentos propostos ocasionaram na liberação de um lodo com cerca de 40% de fosfato de cálcio e magnésio para o experimento 11, nas condições de 50 mg/L de P e 30 mg/L de Oleato e 31% para o experimento 12, nas condições de 50 mg/L de P, 10 mg/L de Oleato e 1 mg/L de floculante, com a utilização deste flotado na cadeia de produção de fertilizantes como uma possível destinação desse passivo ambiental.

6. CONCLUSÕES

A necessidade de reutilizar a água captada de rios para fins de sustentabilidade na indústria mineral levantou uma série de adversidades, entre elas os efeitos de íons dissolvidos na operação de flotação. Neste contexto, foi sugerido utilizar a flotação por ar dissolvido para realizar a separação sólido/líquido, de uma reação química usando fosfato de sódio, e avaliar a hidrofobicidade dos particulados formados com auxílio de um coletor, neste caso, o oleato de sódio para melhorar a eficiência na remoção dos íons.

Foi possível identificar a capacidade do fosfato de sódio hexahidratado, em precipitar o cálcio, possivelmente na forma de hidroxiapatita, e de precipitar o fosfato de magnésio, provavelmente na forma de bobbierita e *Newberyite*, nas condições testadas. Contudo, o baixo rendimento do processo evidenciou a necessidade de realizar mudanças na hidrofobicidade das partículas mediante um coletor.

A utilização do oleato de sódio como coletor provou ser benéfica, uma vez que, dosando apenas oleato de sódio foi alcançado uma remoção acima de 90% de magnésio, contudo, a ausência do fósforo como agente precipitante demonstrou que no pH alcalino estudado o magnésio precipita na forma de hidróxido sendo este suscetível à ação do oleato de sódio. Porém, a remoção dos íons de cálcio foi basicamente nula, uma vez que, no pH em questão, ele se encontra em sua forma dissolvida, não havendo precipitados para reagir com o coletor. Contudo, é importante destacar que para fins de remoção do magnésio apenas a utilização do oleato se demonstrou mais eficiente, atingindo valores de 94% de remoção quando comparada aos 90% de remoção nos experimentos 11 e 12.

A combinação do agente precipitante com um floculante apresentou resultados promissores, com a dosagem de 1,0 mg/L de floculante apresentando as melhores eficiências de remoção, atingindo 83% para o cálcio e 79% para o magnésio, ao ter flocos menores que conseguem ser arrastados pelas bolhas de FAD e serem separados.

A otimização do processo combinando o uso dos reagentes, apresentou valores satisfatórios, sendo capazes de cumprir o objetivo proposto. O experimento 11, com 50 mg/L de fósforo e 30 mg/L de coletor e o experimento 12, com 50 mg/L de fósforo, 10 mg/L de oleato e 1 mg/L de floculante, apresentaram remoções acima de 80% para o cálcio e acima de 90% para o magnésio atingindo assim, concentrações residuais menores que 10 mg/L para Ca^{2+}, Mg^{2+} e P. Contudo, o experimento utilizando apenas oleato de sódio demonstrou ser mais eficiente para remoção de magnésio por apresentar recuperações acima de 90%, sugerindo uma

melhor ação do oleato sobre o precipitado de hidróxido quando comparado com o precipitado de fosfato de magnésio.

O experimento 11 apresentou uma menor quantidade de lodo gerado que eventualmente poderia se tornar um passivo ambiental, caso não seja incorporado como matéria prima para fertilizantes após um processo de purificação.

Desta forma, o trabalho conseguiu cumprir seu objetivo, realizando nos experimentos 11 e 12, a remoção dos íons de cálcio e magnésio, atingindo concentrações abaixo de 10 mg/L, que possuem baixa influência na superfície química dos minerais. Assim, segundo a literatura, há baixa probabilidade de danos ao rendimento e seletividade da flotação. Além de atingir as concentrações almejadas, foi possível fornecer um possível destino para o lodo produzido nas condições do experimento 11 e 12.

Para trabalhos futuros, se faz necessário verificar a viabilidade econômica do processo sugerido, aprofundar os estudos sobre os fenômenos de superfície envolvidos, testar outros coletores que podem ser mais efetivos na remoção dos íons, verificar o efeito do agente precipitante, coletor e do floculante no corpo hídrico, determinar a composição química do lodo gerado e comprovar que tal água tratada não causa malefícios a flotação.

7. REFERÊNCIAS

ADAMOVIC, D. et al. Geochemical characteristics and estimation of groundwater pollution in catchment areas of Timok and Pek Rivers, Eastern Serbia: Determination of early-stage groundwater pollution in mining areas. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 16, 1 fev. 2022.

BALTAR, C. A. M.; FREITAS, L. D. C.; FRANCA, S. C. A. Desestabilização de uma suspensão coloidal de dióxido de titânio. HOLOS, v. 4, p. 12–17, 9 set. 2016.

BECK, M. W. et al. Initial estuarine response to inorganic nutrient inputs from a legacy mining facility adjacent to Tampa Bay, Florida. **Marine Pollution Bulletin**, v. 178, 1 maio 2022.

BEKRI-ABBES, I.; BAYOUDH, S.; BAKLOUTI, M. The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic. **Desalination**, v. 222, n. 1–3, p. 81–86, 1 mar. 2008.

BENVINDO, A.; SAMPAIO, J.; FRANÇA, S. **Tratamento de minérios**. [s.l: s.n.].

CAO, M. et al. Impact of differing water hardness on the spodumene flotation. **Minerals Engineering**, v. 172, p. 107159, 1 out. 2021.

CASSOLA, M. S.; BARTALINI, N. M. Comportamento de coletores para o tratamento dos minérios de ferro através da flotação reversa. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 6, n. 4, p. 215–219, 2010.

CELSO, G.; BAIRÃO, A. **Importância dos minerais para a sociade moderna**. [s.l: s.n.].

CHIMENOS, J. M. et al. Optimization of phosphate removal in anodizing aluminium wastewater. **Water Research**, v. 40, n. 1, p. 137–143, 2006.

COUTO, H. J. B. et al. **The use of dissolved air flotation for recycling water in the mineral process industries**. [s.l: s.n.].

COUTO, H. J. B. et al. **Dissolved air flotation as an alternative treatment for coal wastewater**. [s.l: s.n.].

D. R. NASCIMENTO; T. F. SOUZA; R. M. F. LIMA. Flotação de minério de ferro com oleato de sódio. **HOLOS**, v. 4, p. 175–184, 2 ago. 2014.

DAHMAN, Y. Nanopolymers**By Yaser Dahman, Kevin Deonanan, Timothy Dontsos, and Andrew Iammatteo. Em: **Nanotechnology and Functional Materials for Engineers**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 121–144.

DAVIS, M. L.; MASTEN, S. J. **Principios de Engenharia Ambiental**. [s.l: s.n.]. v. 3 edição

DENG, L.; DHAR, B. R. **Phosphorus recovery from wastewater via calcium phosphate precipitation: A critical review of methods, progress, and insights**. **Chemosphere**Elsevier Ltd, , 1 jul. 2023.

DOS SANTOS, M. A. et al. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**, v. 76, n. 1, p. 15–20, 1 dez. 2010.

ERASMUS, J. H. et al. Metal accumulation in riverine macroinvertebrates from a platinum mining region. **Science of the Total Environment**, v. 703, 10 fev. 2020.

ESPINOSA-GOMEZ, R.; FINCH, J. A.; LAPLANTE, A. R. **Effects of the Type of Water on the Selective Flotation of Pyrochlore from Niobec**. [s.l.] Elsevier Science Publishers B.V, 1987.

FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V. V.; FILIPPOVA, I. V. **An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation**. **International Journal of Mineral Processing**Elsevier B.V., , 10 mar. 2014.

GABRIEL, H. et al. **Etapas de um sistema de tratamento de efluente e processos convencionais de tratamento: uma revisão de literatura. Stages of an effluent treatment system and conventional treatment processes: a review**. Paraná: [s.n.].

GADELHA, T. S.; ANDRADE, L. S. **Desempenho de floculantes no desaguamento de polpas de minério de níquel.** [s.l: s.n.].

IBRAM. mineracao-em-numero-2023 (ibram). 2023.

KARLO, J.; MENDONÇA, A.; FLORES, J. S. **Desenvolvimento de uma metodologia simples para determinação da dureza da água Development of a simple methodology for the determination of water hardness**. [s.l: s.n.].

LASKOWSKI, J. S.; CASTRO, S.; GUTIERREZ, L. **Flotation in Seawater**. **Mining, Metallurgy and Exploration**Springer, , 1 fev. 2019.

LI, Y. et al. **The Life Cycle of Water Used in Flotation: a Review**. **Mining, Metallurgy and Exploration**Springer, , 1 abr. 2019.

MACÊDO COELHO, Y. C. DE et al. Perception of environmental impacts of aggregate mining: A case study from the municipality of Ourém, Pará, Brazil. **Resources Policy**, v. 78, 1 set. 2022.

MARE, J. **262 1 Precipitation of Magnesium Hydroxide**. [s.l: s.n.].

MARTINS, G. S. et al. Application of polymers in the flocculation of kaolin waste: effects of varying concentration and type of flocculant. **Quimica Nova**, v. 45, n. 5, p. 543–549, 2022.

MATEBESE, F. et al. **Mining wastewater treatment technologies and resource recovery techniques: A review**. **Heliyon**Elsevier Ltd, , 15 fev. 2024.

MAVROV, V. et al. **DESALINATION Desalination of surface water to industrial water with lower impact on the environment Part 4: Treatment of effluents from water desalination stages for reuse and balance of the new technological concept for water desalinationDesalination**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/Iocate/desal>.

MELGAÇO, L. et al. Phosphorus recovery from liquid digestate by chemical precipitation using low-cost ion sources. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 96, n. 10, p. 2891–2900, 1 out. 2021.

MONTASTRUC, L. et al. A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 94, n. 1, p. 41–50, 15 jul. 2003.

MOUDGIL.B.M; CHANCHANI.R. **Flotation of Apatite and Dolomite Using sodium oleate as the collector**. [s.l: s.n.].

NANTHAKUMAR, B.; GRIMM, D.; PAWLIK, M. Anionic flotation of high-iron phosphate ores-Control of process water chemistry and depression of iron minerals by starch and guar gum. **International Journal of Mineral Processing**, v. 92, n. 1–2, p. 49–57, 1 jul. 2009.

NICOLAISEN, B. **DESALINATION Developments in membrane technology for water treatmentDesalination**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/desal>.

NURMA WAHYUSI, K.; KARUNIA, N.; SATRYA, M. **Precipitation Method in Calcium Phosphat Synthesis from Blood Clamshells (Anadara Granosa)**. Journal of Physics: Conference Series. **Anais**...IOP Publishing Ltd, 28 maio 2021.

OZKAN, S. G.; ACAR, A. Investigation of impact of water type on borate ore flotation. **Water Research**, v. 38, n. 7, p. 1773–1778, 2004.

PUGH, R.; STENIUS PER. Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector. 1985.

RAO, S. R. et al. Effects of water chemistry on the flotation of pyrochlore and silicate minerals. **Minerals Engineering**, v. 1, n. 3, p. 189–202, 1988.

REN, L. et al. Effects of alkyl ether amine and calcium ions on fine quartz flotation and its guidance for upgrading vanadium from stone coal. **Powder Technology**, v. 338, p. 180–189, 1 out. 2018.

RODRIGUES, R. **Desenvolvimento da técnica LTM-Bsizer para a caracterização de bolhas e avaliação de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação**. [s.l: s.n.].

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

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. **Overview of flotation as a wastewater treatment technique**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/mine>.

RUGAIKA, A. M. et al. Phosphorus recovery as calcium phosphate by a pellet reactor pre-treating domestic wastewater before entering a constructed wetland. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 7, p. 3851–3860, 1 jul. 2019.

SALAZAR-CAMACHO, C. et al. Mercury species in fish from a tropical river highly impacted by gold mining at the Colombian Pacific region. **Chemosphere**, v. 264, 1 fev. 2021.

SANTANDER-MUÑOZ, M.; VALDERRAMA-CAMPUSANO, L. Removal of Sulfate Ions by Precipitation and Flotati Eliminación de iones sulfato mediante precipitación y flotación. v. 41, n. 3, 2021.

SILVA, R. D. R. et al. Calcium and magnesium ion removal from water feeding a steam generator by chemical precipitation and flotation with micro and nanobubbles. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 41, n. 17, p. 2210–2218, 28 jul. 2020.

SILVA, R. D. R.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. **Remoção de dureza da água de dureza da água por precipitação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} e flotação por ar dissolvido**. [s.l: s.n.].

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J. QUIMICA_ANALITICA_SKOOG. 2009.

SUN, X. et al. **Quantitative estimation for the impact of mining activities on vegetation phenology and identifying its controlling factors from Sentinel-2 time series**. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**Elsevier B.V., , 1 jul. 2022.

TAGHAVI ZINJENAB, Z. et al. Nano-microbubbles and feed size interaction in lead and zinc sulfide minerals flotation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 189, 1 jul. 2023.

WARMADEWANTHI, B.; LIU, J. C. Selective separation of phosphate and fluoride from semiconductor wastewater. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 10, p. 2047–2053, 2009.

WILLS, B. A. (BARRY A. et al. **Wills' mineral processing technology : an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery**. [s.l.] Elsevier/BH, 2006.

WILSENACH, J. A.; SCHUURBIERS, C. A. H.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. **Water Research**, v. 41, n. 2, p. 458–466, 2007.

WU, Y. et al. **Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review**. **Chemosphere**Elsevier Ltd, 1 jul. 2019.

ZANOTIN, I. **Estudo do impacto de variáveis manipuláveis na flotação de willemita**. [s.l: s.n.].