

FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUA POLUÍDA POR LAMAS DE MINÉRIO DE FERRO

**FAUSTINO, L.M.¹, BRAGA², A.S., WHITAKER, W.³, MATAI, P.H.L.S.⁴, LEAL
FILHO, L.S.⁵**

^{1,4} Universidade de São Paulo (USP-SP) - Departamento de Engenharia de Minas e de
Petróleo, Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces (LFQI)

E-mails: liviamfaustino@usp.br, pmatai@usp.br

^{2,3,5} Instituto Tecnológico Vale – Mineração (ITV-MI)

E-mails: andre.soares.braga@itv.org, william.whitaker@itv.org, laurindo.leal@itv.org

RESUMO

Em novembro de 2015, o rompimento da barragem de rejeitos da Samarco resultou no despejo de ao menos 40 bilhões de litros de lamas de minério de ferro na Bacia do Rio Doce. Há quase dois anos do acidente, as águas de seus afluentes permanecem altamente turvas. Este trabalho avalia o uso da Flotação por Ar Dissolvido (FAD) na clarificação da água do Rio Gualaxo do Norte, visando obter eficiente remoção de turbidez e recuperar a qualidade do afluente. O estudo dos reagentes químicos adequados foi determinante para o sucesso dos testes de FAD, incluindo a otimização das condições de coagulação, bem como da taxa de reciclo. Amostras contendo 0,75% e 0,30% em massa de partículas finas (lamas de minério de ferro com $D_p < 20 \mu m$) e elevados valores de turbidez (3496 NTU e 1175 NTU) foram submetidas a testes de FAD após coagulação com Sulfato de Alumínio ou Cloreto Férrico, sendo este o coagulante que garantiu maior redução de turbidez com menor dosagem (50 mg/L), proporcionando turbidez residual de 25 NTU. A otimização da taxa de reciclo demonstrou que mesmo menores taxas de reciclo (17%) possibilitaram valores de turbidez abaixo de 100 NTU, indicando potencial aplicação da FAD com menor consumo de insumos.

PALAVRAS-CHAVE: Flotação por ar dissolvido; microbolhas; partículas finas.

ABSTRACT

The failure of Samarco tailings dam resulted in the leakage of at least 40 billion liters of sludge and tailings from iron ore processing to Rio Doce Basin in November 2015. Almost two years of the accident, the waters of the affluents remain highly turbid. This work aimed to evaluate the applicability of Dissolved Air Flotation (DAF) in the clarification of the Rio Gualaxo do Norte water, in order to obtain efficient turbidity removal and affluent quality recovery. The study of suitable chemical reagents was essential to promote the high performance of FAD tests, including the optimization of coagulation conditions, as well as the recycle ratio. Water samples containing 0.75% and 0.30% by mass of fine particles (iron ore slurry with $D_p < 20 \mu m$) and high turbidity (3496 NTU and 1175 NTU) were fed to FAD tests after conditioned with the coagulants Alum and Ferric Chloride, the last coagulant guaranteed a greater turbidity reduction, requiring a lower dosage (50 mg/L) to promote residual turbidity of 25 NTU. The optimization of recycle ratio showed that even lower concentrations dissolved air (17%)

allowed values of turbidity below 100 NTU, indicating potential application of FAD with lower inputs consumption.

KEYWORDS: Dissolved air flotation; microbubbles; fine particles.

1. INTRODUÇÃO

Em virtude do rompimento da barragem de Fundão da Mineradora Samarco (Mariana, MG em novembro de 2015), partículas finas de rejeito do processamento de minério de ferro das usinas de concentração do Complexo Germano encontram-se dispersas nas águas por toda a extensão da Bacia do Rio Doce. Localizado à jusante imediata da barragem, as águas do afluente Rio Gualaxo do Norte permanecem altamente turvas devido ao comportamento coloidal de partículas finas e ultrafinas em suspensão, provenientes do despejo de lamas de minério de ferro ($D_p < 20 \mu\text{m}$). O emprego da Flotação por Ar Dissolvido (FAD) na indústria de mineração não é recorrente, contudo, o progresso de pesquisas relacionadas (Rodrigues e Rubio, 2007; Al-Zoubi, Ibrahim, Abu-Sbeih, 2015; Karagüzel, 2010) indicam viabilidade de aplicação da FAD no segmento mineral, principalmente no âmbito de tratamento de rejeitos, atualmente destinados às barragens.

De acordo com Rodrigues e Rubio (2007), a FAD é uma técnica amplamente empregada no tratamento de água e efluentes e altamente eficiente na recuperação de partículas com diâmetros inferiores a 13 micrômetros, sendo, portanto, viável à flotação de partículas finas, coloides, precipitados, microrganismos, proteínas, óleos e graxas em emulsão presentes em suspensões aquosas diluídas. O processo consiste nas interações de micropartículas com microbolhas de ar, as quais, de acordo com Edzwald (2010), apresentam diâmetros entre 10 - 100 μm . Os mecanismos da FAD resultam em elevada eficiência de coleta, visto que microbolhas são mais reativas devido a suas maiores áreas superficiais, cerca de quarenta vezes maior do que na flotação convencional (diâmetro de bolha 200 – 6500 μm) (Rubio, Souza, Smith, 2002). Como a velocidade ascensional de bolhas cresce proporcionalmente ao quadrado do diâmetro destas, segundo a Lei de Stokes, bolhas de maior diâmetro poderão desligar-se mais facilmente dos flocos por apresentarem maior velocidade de ascensão e menor tempo de contato (Reali, 1991). Por outro lado, bolhas de menores diâmetros ascendem em menor velocidade, proporcionando maior tempo de contato e melhores condições hidrodinâmicas para a flotação de partículas finas, promovendo maior probabilidade de colisão, adesão e preservação do sistema bolha-partícula bem como a flotação por mecanismos de nucleação de bolhas na superfície da partícula, aprisionamento de microbolhas pelas partículas e arraste de partículas finas e até coloidais pela nuvem de microbolhas de ar (Rubio, Souza, Smith, 2002).

Pequenas bolhas de ar são formadas com a repentina redução de pressão da água previamente saturada com ar sob pressões variando de 3 a 6 bar, sendo geradas através da cavitação resultante da queda de pressão no dispositivo de constrição de fluxo. A água saturada é forçada através destes dispositivos, (como válvulas agulha e venturi), e pequenas bolhas são geradas e liberadas na base de um tanque ou coluna de flotação (Azevedo et al., 2017). Portanto, o processo depende da capacidade de ascensão das bolhas de ar em meio aos flocos ou partículas suspensas em água, suficiente para conduzir os agregados para a camada de flotação (power lifting), enquanto que a água clarificada é coletada no fundo do reator de FAD.

Pesquisas recentes revelaram a presença de nanobolhas (NBs) geradas conjuntamente com microbolhas (MBs) no processo FAD (Etchepare et al., 2016; Azevedo et al., 2016; Calgaroto et al., 2016), assim como seu desempenho e contribuição na captura de poluentes da água. A flotação assistida por microbolhas e nanobolhas revela-se uma técnica promissora para o tratamento de água potável e águas residuais, bem como para a processamento de finos na indústria mineral. A presença de NBs resultante da cavitação hidrodinâmica é capaz de promover melhores condições de agregação e hidrofobização de partículas e até macromoléculas constituintes da água bruta, aumentando a eficiência de coleta de partículas finas e precipitados orgânicos e inorgânicos (Azevedo et al., 2016; Calgaroto et al., 2016; Etchepare et al. 2016), resultando em processos de maior eficiência de flotação com menor consumo de reagentes no tratamento da água. De acordo com os estudos de Azevedo et al., 2017, com o aumento da pressão de saturação de 2,5 para 4 bar a velocidade superficial do ar teve acréscimo de 7,9 a 34 s^{-1} , o *holdup* do ar aumentou de 0,5 a 1,2% e o diâmetro de Sauter de MBs foi reduzido de 130 a 75 μm . Além disto, a concentração e os tamanhos de NBs foram 1×10^8 NBs mL^{-1} e 220 nm, respectivamente. Segundo Ahmed & Jameson (1989) o aumento do *holdup* do ar contribui para a cinética de flotação, pois o maior número de bolhas resulta no aumento da relação ar/sólidos e, portanto, aumento da área superficial de bolha disponível para a colisão e coleta de partículas.

O presente trabalho fundamenta-se no estudo da FAD em escala de laboratório, aplicada ao tratamento da água do Rio Gualaxo do Norte a fim de se avaliar a eficiência do processo na remoção de turbidez, causada por partículas finas e ultrafinas suspensas na água, e com isto obter água que atenda aos padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA (turbidez inferior a 100 NTU, (unidade nefelométrica de turbidez) para “Classe 2 – Águas Doces”, categoria na qual o Gualaxo do Norte se enquadra.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado em escala de laboratório, através de testes em batelada executados no Laboratório de Fenômenos de Transporte e Físico-Química de Interfaces (LFQI – Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da EPUSP). Os estudos para avaliação da aplicabilidade da FAD para fins de remoção dos poluentes suspensos (lamas de minério de ferro) nas águas do Rio Gualaxo do Norte foram realizados com amostras de água coletadas dois meses (Amostra 1) e quatro meses (Amostra 2) após o rompimento da barragem da Samarco.

2.1 Água de estudo

O volume de polpa vertido nos afluentes da Bacia do Rio Doce, especificamente no Rio Gualaxo do Norte, é composto pelo rejeito de minério de ferro, proveniente das barragens de Fundão e Santarém da mineradora Samarco. Sendo assim, a água amostrada do Rio Gualaxo do Norte contém *overflow* da deslamagem de minério de ferro, composto por argilominerais, quartzo e hematita. As informações referentes às características das amostras 1 e 2 estão contidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características físico-químicas das Amostras 1e 2 do Rio Gualaxo do Norte

AMOSTRAS - RIO GUALAXO DO NORTE			
Amostra 1		Amostra 2	
Coleta: 20/01/2016		Coleta: 23/03/2016	
Características	Valores	Características	Valores
% sólidos	0,75%	% sólidos	0,30%
Turbidez	3496 NTU	Turbidez	1175 NTU
pH	7,4	pH	7,4
d _{3,2}	2,707 µm	D _p	< 20 µm
d ₅₀	5,276 µm	Constituintes principais	Quartzo e argilominerais
d ₉₀	18,619 µm	Constituinte secundário	Óxido de ferro

2.2 Reagentes químicos

Nos testes exploratórios foram utilizados os coagulantes Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico preparados na concentração 1% m/V, bem como o modulador de pH Hidróxido de Sódio. A descrição dos reagentes utilizados é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes aplicados ao processo de FAD nos ensaios exploratórios

Operação	Reagente	Descrição	Fórmula
Coagulação/ Floculação	Cloreto Férrico	Coagulante (Synth)	FeCl ₃ .6H ₂ O
	Sulfato de Alumínio	Coagulante (Vetec)	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O
	Hidróxido de Sódio	Regulador de pH	NaOH

2.3 Procedimento experimental

O procedimento experimental adotado consistiu em saturar a água com ar por 10 minutos, sob pressão entre 4,0 atm (para a Amostra 1) e 4,5 atm (para a Amostra 2). Concomitante à saturação, a amostra de efluente foi condicionada com os devidos reagentes, com variação de dosagens dos coagulantes e pH, com rotação do impelidor e tempo de agitação fixos. Posteriormente, foi realizada a alimentação do efluente a ser tratado na abertura superior da coluna de FAD, simultaneamente à liberação da água com ar saturada na base da coluna, através da válvula agulha. Determinou-se o fim do ensaio de flotação por ar dissolvido no momento que observou-se a total ascensão do sistema partículas-microbolhas de ar. Assim sendo, o material flotado foi removido por um sistema de sucção e pipeta para remoção de todo o lodo de processo. A água clarificada foi amostrada através da válvula inferior da coluna de FAD para a determinação da turbidez residual. A Tabela 3 apresenta o resumo das variáveis testadas nas operações de saturação da água e condicionamento do efluente no processo de FAD para as Amostras 1 e 2.

Conforme apresentado na Tabela 3, os parâmetros analisados para os dois coagulantes foram as dosagens, o pH de coagulação, e a otimização da taxa de reciclo (R%) na coluna de FAD (apenas para os testes referentes à Amostra 2).

Tabela 3 - Variáveis investigadas nos testes de FAD para tratamento da água poluída por rejeito de minério de ferro (Rio Gualaxo do Norte)

Operações/Reagentes	Parâmetros	Descrição	Valores
Saturação da água	Tempo	Minutos	10
	Pressão	kgf/cm ²	4,0 – 4,5
	Taxa de reciclo (R%)	%	17 - 47
Condicionamento da água	Volume de água	mL	800
	Percentual de sólidos	%	0,75 e 0,30
	Rotação do impelidor	rpm	300
	Tempo de mistura	Minutos	10
Coagulantes	Dosagem Cloreto Férrico	mg/L	40 – 100
	Dosagem Sulfato de Alumínio	mg/L	50 – 80
	pH de coagulação	-	5,5 – 6,6

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Desempenho dos coagulantes testados

Os ensaios realizados com a Amostra 1, nomeados RGN-24 ao RGN-31, foram os primeiros testes realizados com aplicação de coagulantes metálicos como o Cloreto Férrico e Sulfato de Alumínio, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados referentes aos testes de FAD, com a Amostra 1

ENSAIO	Coagulante	Concentração (mg/L)	% Flotado*	Turbidez residual (NTU)
RGN-24	FeCl ₃	40	60	386
RGN-25		50	86	259
RGN-26		60	87	299
RGN-27	Al ₂ (SO ₄) ₃	50	60	214
RGN-28		70	82	168
RGN-29		80	94	87
RGN-30	FeCl ₃	90	91	84
RGN-31		100	89	148

Condições: pH: 7,4 (Natural); Turbidez inicial: 3496 NTU; Rotação do impelidor: 300 rpm; Tempo de mistura: 10 minutos; Pressão de saturação: 4,0 atm; Tempo de saturação: 10 minutos; Taxa de reciclo R%: 47%. *% Flotado: Percentual de sólidos suspensos totais que foram removidos e coletados no lodo de processo.

Avaliando-se a Tabela 4, não se observou tendência de redução de turbidez residual com o aumento da dosagem ou modificação do tipo de coagulante. Nestes testes destacados na Tabela 4, o objetivo foi verificar a potencialidade de coagulação das partículas em suspensão sem quaisquer modificações no pH da água. Ainda sob estas condições, a água altamente turva (Turbidez inicial 3496 NTU), apresentou alta redução de turbidez (até 97%) com a aplicação do coagulante Cloreto Férrico. Mesmo observando-se a dosagem de 50 mg/L, apesar de o coagulante sulfato de alumínio apresentar menor turbidez residual (214 NTU *versus* 259 NTU), o percentual flotado com o cloreto férrico foi maior (86% *versus* 60%). Portanto, o Cloreto Férrico foi selecionado como coagulante para a sequência de testes de FAD, com a nova amostra (Amostra 2) substituindo a Amostra 1 nos testes subsequentes. Sendo assim,

a Tabela 5 exibe resultados referentes aos testes de FAD realizados com a Amostra 2 e coagulante Cloreto Férrico, em pH natural.

Tabela 5 - Resultados referentes aos testes de FAD, com a Amostra 2

ENSAIO	Coagulante	Dosagem (mg/L)	% Flotado*	Turbidez residual (NTU)
RGN – 24	FeCl ₃	40	42	212
RGN – 25	FeCl ₃	50	85	132
RGN – 26	FeCl ₃	60	69	170
RGN – 27	FeCl ₃	70	87	105

Condições: Percentual de sólidos: 0,30 %; Turbidez inicial: 1175 NTU; pH: 7,4 (Natural); Rotação do impelidor: 300 rpm; Tempo de mistura: 10 minutos; Pressão de saturação: 4,5 atm; Tempo de saturação: 10 minutos; Taxa de reciclo R%: 47%. *% Flotado: Percentual de sólidos suspensos totais que foram removidos e coletados no lodo de processo.

Os resultados obtidos nos ensaios RGN-24 a RGN-27 foram parcialmente satisfatórios, com reduções de turbidez na ordem de 89% a 91%, pois considerando-se a elevada turbidez inicial da Amostra 2 (1175 NTU), o CONAMA estabelece o limite superior do parâmetro turbidez em 100 NTU. Como a adição dos sais metálicos na água de causa acidificação do meio com prejuízo de coagulação eficiente, faz-se necessário o ajuste de pH. Sendo assim, nos testes subsequentes realizou-se o condicionamento em faixas superiores de pH, observando-se empiricamente através da dosagem do regulador de pH (NaOH) até que fosse nítida a formação de flocos, encontrando-se a faixa de pH favorável à coagulação das partículas em torno de 5,5 a 6,6. Com o ajuste da faixa ótima de pH, os testes apresentaram maior remoção de turbidez por FAD, como pode ser verificado na Figura 1, a qual demonstra que todas as dosagens do coagulante Cloreto Férrico proporcionaram alta eficiência de redução de turbidez, de 95% a 98%.

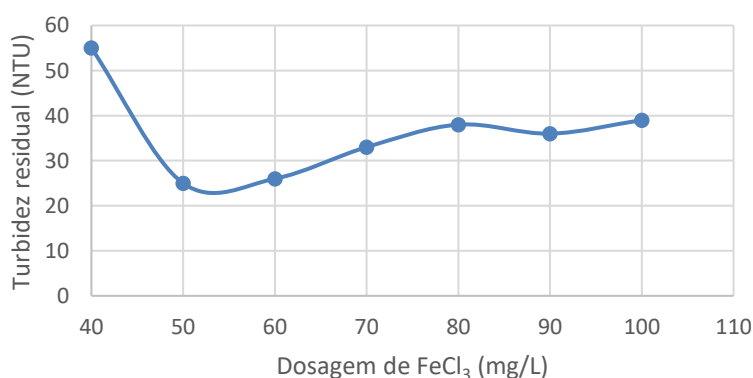


Figura 1 - Resultados referentes aos testes de FAD, com a Amostra 2

Condições: Percentual de sólidos: 0,30 %; Turbidez inicial: 1175 NTU; pH: 5,5 – 6,6; Rotação do impelidor: 300 rpm; Tempo de mistura: 10 minutos; Pressão de saturação: 4,5 atm; Tempo de saturação: 10 minutos; Taxa de reciclo R%: 47%.

3.2 Otimização da taxa de reciclo (R%)

Ao se avaliar os parâmetros de maior influência observados no processo de FAD, obteve-se que a elevação da taxa de reciclo contribui para menores valores de turbidez residual. Porém, visto que valores excessivos resultam no aumento do gasto

energético, do consumo de água e da umidade do flotado, é necessário o estudo da otimização deste parâmetro para obter qualidade satisfatória da água tratada com o menor percentual de reciclo possível. Sendo assim, o gráfico da Figura 2 exibe o valor ótimo da taxa de reciclo requerida ao tratamento da água poluída por rejeito de minério de ferro, verificando-se que mesmo ao se utilizar menores percentuais de taxa de reciclo (17%) foi possível obter água clarificada com turbidez abaixo de 100 NTU (limiar superior estabelecido pelo CONAMA).

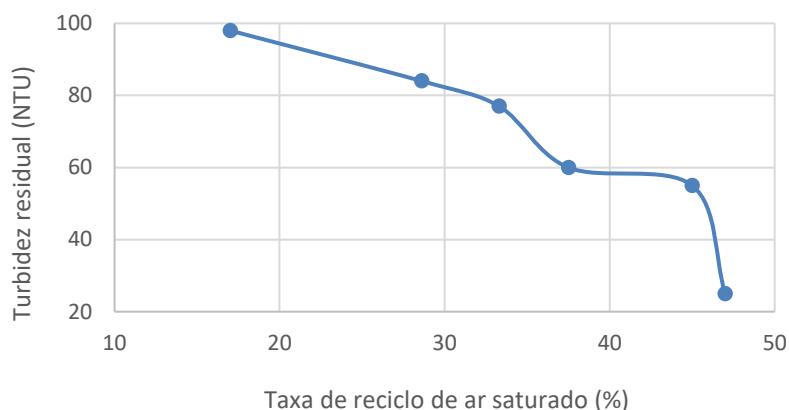


Figura 2 - Gráfico de turbidez residual em função de variadas concentrações de ar dissolvido
Condições: Percentual de sólidos: 0,30 %; Turbidez inicial: 1175 NTU; pH: 5,5 – 6,0 (pH ótimo: 5,6); Rotação do impelidor: 300 rpm; Tempo de mistura: 10 minutos; Pressão de saturação: 4,5 atm; Tempo de saturação: 10 minutos; Taxa de reciclo R%: 17% - 47%.

4. CONCLUSÕES

A redução do percentual de sólidos da amostra de 0,75% para 0,30% contribuiu para que houvesse melhores condições de colisão entre os flocos e as microbolhas de ar, visto que a razão ar/sólidos é elevada quando o percentual de sólidos é reduzido. O pH de coagulação, na faixa de 5,5 a 6,6, foi determinante e como condição fundamental para a eficácia da coagulação e clarificação da água em estudo via FAD. Mantendo o pH ótimo de coagulação o coagulante Cloreto Férrico foi o reagente que apresentou maior remoção de turbidez com a menor dosagem, considerando-se que 50 mg/L associado ao pH 5,6 resultou em turbidez residual 25 NTU, com 98% de remoção de turbidez. Pontuou-se a necessidade de se operar com maior percentual de água com ar saturado durante o estudo para a obtenção do menor valor de turbidez possível, considerando-se que variações nas condições da água, altamente turva. Porém, verificou-se que há a necessidade de redução da taxa de reciclo com a otimização das condições operacionais e de coagulação em favor da redução do consumo de insumos no tratamento da água do Rio Gualaxo do Norte via FAD, a fim de se obter um flotado com o maior percentual de sólidos possível.

Devido à elevada turbidez das amostras, é necessário aumentar o número de bolhas no intuito de se otimizar a razão ar/sólidos com redução dos custos operacionais. Para tanto, há necessidade do estudo da distribuição do tamanho de microbolhas em função da pressão de saturação e da sua influência no *holdup* do ar e na velocidade de flotação, visando diminuir o diâmetro de Sauter e consequentemente aumentar o fluxo superficial de bolhas. Assim, é necessário analisar o desempenho da população de nanobolhas em conjunto com as microbolhas de ar, bem como favorecer a agregação de partículas finas com a redução do consumo de reagentes.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer todo suporte do ITV-MI e da equipe LFQI-USP.

6. REFERÊNCIAS

Ahmed, N. & Jameson, G. J. Flotation kinetics. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 5, 77–99. doi:10.1080/08827508908952645. 1989.

Al-Zoubi, H.; Ibrahim, K. A.; Abu-Sbeih, K.A. Removal of heavy metals from wastewater by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process. *Journal of Water Process Engineering* 2015; 08; 19-27.

Azevedo, A., Etchepare, R., Calgaroto, S., Rubio, J. Aqueous dispersions of nanobubbles: Generation, properties and features. *Minerals Engineering* 2016; 94, 29.

Azevedo, A., Etchepare, R., Rubio, J. Raw water clarification by flotation with microbubbles and nanobubbles generated with a multiphase pump. *Water Science & Technology* 2017; 2342 – 2349.

Brasil, Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005: Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U. nº 053, de 18 de março de 2005.

Calgaroto, S., Azevedo, A. & Rubio, J. Separation of amine-insoluble species by flotation with nano and microbubbles. *Miner. Eng.* 2016; 24–29.

Edzwald, J.K. Dissolved air flotation and me. *Water Res.* 2010; 44; 2077–2106.

Etchepare, R., Azevedo, A., Rubio, J. Nanobubbles: their role in dissolved air flotation, in: *The 7th International Conference on Flotation for Water and Wastewater Systems, Flotation 2016*. IWA Publishing, Toulouse, France; 2016; 338–345.

Karagüzel, C. Selective separation of fine albite from feldspathic slime containing colored minerals (Fe-Min) by batch scale dissolved air flotation (DAF). *Minerals Engineering* 2010; 23; 17-24.

Reali, M. A. P. Concepção e Avaliação de um Sistema Compacto para Tratamento de Águas de Abastecimento Utilizando o Processo de Flotação por Ar Dissolvido e Filtração com Taxa Declinante. [Tese de Doutorado]. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos; 1991.

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

Rubio, J., Souza, M. L., Smith, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering* 2002; 15; 39-155.