

Estudo para remoção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da água por Magnafloc 338 e Alginato de sódio em um sistema de flotação por ar dissolvido

João Victor da Silva Alves¹ 

Natal Junio Pires¹ 

Michelly dos Santos Oliveira^{1*} 

Resumo

A água é um recurso estratégico para a mineração, principalmente no beneficiamento de minérios. Com isso, o melhor aproveitamento deste recurso, incluindo o seu reuso, é primordial dada sua escassez e restrições ambientais. No entanto, o reuso da água, principalmente na flotação, pode reduzir a sua eficiência, devido à presença de íons nela dissolvidos. Neste sentido, visou-se obter uma água de melhor qualidade através de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido (FAD), de forma a possibilitar o seu reuso. Para desenvolver este trabalho, foi realizado um planejamento fatorial para avaliar o tratamento da água de reuso, com isso, foi obtido uma água tratada de melhor qualidade podendo a mesma vir a ser utilizada na flotação de apatita. Como resultado, conseguiu-se uma remoção de 66,4% de cálcio (Ca^{2+}) e 91,6% de magnésio (Mg^{2+}), sendo uma solução técnica para o tratamento deste efluente, quer seja para o reuso na flotação de apatita quanto para a devolução aos mananciais.

Palavras-chave: Reuso de água; FAD; Flotação; Planejamento fatorial.

Study for the removal of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions from water by Magnafloc 338 and sodium Alginate in a compressed air flotation system

Abstract

Water is a strategic resource for mining, especially in the processing of ores. Thus, the best use of this resource, including its reuse, is paramount given its scarcity and environmental restrictions. However, the reuse of water, mainly in flotation, can reduce its efficiency, due to the presence of ions dissolved in it. In this sense, the aim was to obtain better quality water through coagulation, flocculation and dissolved air flotation (DAF), in order to enable its reuse. To develop this work, a factorial design was carried out to evaluate the treatment of reuse water, with this, a better quality treated water was obtained, which could be used in apatite flotation. As a result, 66.4% of calcium (Ca^{2+}) and 91.6% of magnesium (Mg^{2+}) were removed, making it a technical solution for treating this effluent, whether for reuse in apatite flotation or for the return to the sources.

Keywords: Water reuse; FAD; Flotation; Factorial design.

1 Introdução

A escassez de água aliada às restrições ambientais cada vez maiores e seu alto custo, exigem estudos para aumentar o seu reuso [1]. No cenário atual, os problemas climáticos, juntamente com o aumento do consumo e poluição demandam uma gestão eficiente dos recursos hídricos [2]. Com isso, a reutilização da água na indústria é fundamental, sendo reconhecida como um recurso estratégico, no entanto, faltam estudos e investimentos para viabilizar o seu reuso [3].

A reutilização da água na mineração, mais especificamente na flotação, pode causar efeitos negativos no processo, devido à presença de compostos inorgânicos e orgânicos dissolvidos [4]. No que se refere à flotação de apatita, esta é extremamente prejudicada com a presença de contaminantes na água, tais como magnésio (Mg^{2+}), fluoreto (F^-), fosfato (PO_4^{3-}) e cálcio (Ca^{2+}) [3].

Diante do problema mencionado, cabe o questionamento de como atingir a mesma qualidade do concentrado final na

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá, MG, Brasil.

*Autor correspondente: michelly@cefetmg.br



flotação da apatita usando água de barragem. Uma possível solução seria purificar a água da barragem através dos processos de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido e utilizá-la na flotação de apatita, visto que estes processos se mostram eficientes na remoção de íons presentes em água. A partir desta hipótese, a proposta deste trabalho consistiu na melhoria da qualidade da água de efluente mineral através da coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido (FAD), visando a sua reutilização na flotação de apatita. Este trabalho também visou determinar as condições experimentais ótimas dos processos de coagulação, floculação e do sistema FAD que possibilitem a remoção da carga iônica da água da barragem quanto aos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , usando para tal Magnafloc 338 e Alginato de sódio ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$).

2 Materiais e métodos

As amostras de efluentes foram coletadas na usina de beneficiamento de minérios, localizada no Alto Paranaíba, o efluente da barragem e a água nova (proveniente do rio que alimenta a usina), no dia 17 de junho de 2021 (período não chuvoso).

2.1 Caracterização dos efluentes

As características físico-químicas mensuradas nos efluentes estão apresentadas na Tabela 1. A turbidez foi obtida com o auxílio de um turbidímetro da marca Hanna modelo HI93703C, o valor de pH foi mensurado através de um medidor de pH da marca Hanna modelo Edge HI2002-02, as concentrações dos íons cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) foram obtidas através de titulação e a concentração do íon flúor (F^-) foi encontrada pelo método espectrofotométrico.

Os baixos valores de concentrações dos íons encontrados no efluente mineral não apresentaram perdas significativas no processo de flotação do minério fosfático. Com isso, foi questionado à empresa qual o limite máximo dos íons que são permitidos na água utilizada para flotação, a resposta foi que são permitidos até 60 mg/l para o íon cálcio (Ca^{2+}) e 60 mg/l para o íon magnésio (Mg^{2+}), os outros íons fósforo e flúor (F^-) não são controlados. Diante disto, foi utilizada uma água com 100 mg/l de cada um destes íons para representar um possível efluente de barragem em um cenário mais crítico.

2.2 Ensaios realizados: FAD 1 – potencialidade do Magnafloc

Os ensaios de tratamento do efluente foram realizados explorando as variáveis: dosagem de coagulante

(condicionado por 1 min, 1640 rpm), dosagem de floculante (condicionado por 2 min, 400 rpm), pH e vazão de reciclo. Com isso, a obtenção das condições ótimas, tendo em vista as variáveis envolvidas, pode demandar um número muito grande de experimentos. Em função disto, foi utilizado neste trabalho a técnica do planejamento fatorial de experimentos visando alcançar o resultado esperado realizando um esforço experimental compatível com o tempo de duração do projeto.

Diante do mencionado acima, foram exploradas as seguintes variáveis: dosagem do coagulante sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$) de 500 mg/L, 1000 mg/L e 1500 mg/L; dosagem do floculante PAC (Magnafloc 338, poliácridamida aniônica) de 10 mg/L, 30 mg/L e 50 mg/L; pH nos níveis 4, 6 e 8; e por fim, vazão de reciclo nos níveis 20%, 30% e 40% (sendo esta porcentagem em relação ao volume de efluente a ser tratado), compondo um planejamento fatorial 2^k (com $k = 4$) e réplicas no ponto central.

2.3 Ensaios realizados: FAD 2 – potencialidade do Alginato de sódio

No intuito de reduzir a concentração dos íons cálcio (Ca^{2+}), foi realizado um novo planejamento fatorial de experimentos para o tratamento do efluente explorando as variáveis: tempo de condicionamento do floculante (400 rpm), dosagem de floculante e pH.

Diante do mencionado acima, foram exploradas as seguintes variáveis: tempo de condicionamento de 5, 10 e 15 minutos; dosagem do floculante Alginato ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$) de 500 mg/L, 750 mg/L e 1000 mg/L; pH nos níveis 6, 8 e 10. A vazão de reciclo foi mantida constante em 20%, compondo um planejamento fatorial 2^k (com $k = 3$) e réplicas no ponto central.

Por fim, foram escolhidos os parâmetros de cada planejamento que apresentaram melhores resultados para se fazer o tratamento em uma única etapa a fim de analisar a remoção dos íons analisados nestas condições.

2.4 Planejamento fatorial para avaliação dos fatores envolvidos no processo de purificação da água pela remoção de magnésio (Mg^{2+}) (FAD1) e cálcio (Ca^{2+}) (FAD2)

Os efeitos e as interações das variáveis no tratamento do efluente foram estudadas utilizando o planejamento fatorial completo com dois níveis (2^k) e os resultados foram analisados com o auxílio do Software *Minitab 20*.

As análises fatoriais possibilitam examinar os dados obtidos para a descoberta de tendências, realizar previsões,

Tabela 1. Características físico-químicas dos efluentes

Efluentes	Turbidez (FTU - <i>Formazin Turbidity Unit</i>)	pH	[Ca^{2+}]	[Mg^{2+}]	[F^-]
Efluente da Barragem	32,71	8,1	27	9	0,04
Água nova	21,79	7,7	18	8	0

revelar interações ocultas entre variáveis e subsidiar tomadas de decisão.

Para os ensaios FAD 1 foram avaliadas quatro variáveis independentes (k = 4) foram investigadas, levando a 16 ensaios normais. Para avaliação da magnitude do erro, foram realizados 5 ensaios no ponto central, totalizando assim 21 ensaios em dois níveis (alto e baixo). Uma equação de primeira ordem foi utilizada como modelo de previsão com interação de 4 fatores (4FI), como mostrado na Equação 1.

$$Y = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_3C + \beta_4D + \beta_{12}AB + \beta_{13}AC + \beta_{14}AD + \beta_{23}BC + \beta_{24}BD + \beta_{34}CD + \beta_{123}ABC + \beta_{124}ABD + \beta_{234}BCD + \beta_{1234}ABCD \quad (1)$$

Onde “Y” é a resposta remoção de magnésio (Mg²⁺); “β₀” é a constante; “A”, “B”, “C” e “D” são variáveis independentes; “β₁”, “β₂”, “β₃” e “β₄” são coeficientes dos efeitos lineares; e as demais incógnitas são coeficientes para os efeitos de interação.

Para os ensaios FAD 2 foram utilizadas três variáveis independentes (k = 3) foram investigadas, levando a 13 ensaios com dois níveis (alto e baixo), também foram realizadas cinco réplicas adicionais no ponto central. Uma equação de primeira ordem foi utilizada como modelo de previsão com interação de 3 fatores (3FI), como mostrado na Equação 2.

$$Y = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_3C + \beta_{12}AB + \beta_{13}AC + \beta_{23}BC + \beta_{123}ABC \quad (2)$$

Onde “Y” é a resposta remoção de cálcio (Ca²⁺); “β₀” é a constante; “A”, “B” e “C” são variáveis independentes; “β₁”, “β₂” e “β₃” são coeficientes dos efeitos lineares; e as demais incógnitas são coeficientes para os efeitos de interação.

3 Resultados e discussões

3.1 Ensaios realizados: FAD 1 – potencialidade do Magnafloc

Foram realizados 21 testes de FAD com o efluente da barragem simulado, após a realização dos testes, foram obtidas as remoções dos íons magnésio (Mg²⁺) e cálcio (Ca²⁺). De acordo com o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, mostrado na Figura 1, ao nível de significância de 5%, as variáveis dosagem de coagulante, vazão de reciclo e as diversas interações cuja as barras ultrapassam a linha pontilhada são significativas na remoção de magnésio (Mg²⁺), para os níveis estudados. A remoção de cálcio (Ca²⁺) não foi possível com as variáveis e os níveis utilizados nesses testes.

Santos [3] encontrou resultados semelhantes no que diz respeito a dosagem de coagulante. Para a autora, a vazão de reciclo foi uma variável que interferiu significativamente na remoção dos íons. Quanto maior o pH, maior foi a remoção de cálcio (Ca²⁺), para pH entre 4 e 10 resulta em uma boa remoção de magnésio (Mg²⁺). A influência do floculante é maior para a remoção de turbidez, sendo que esta variável

isolada não tem influência significativa na remoção dos íons cálcio (Ca²⁺) e magnésio (Mg²⁺). A remoção da turbidez através do uso de floculante também foi comprovado no trabalho do Faustino et al. [5], Oliveira e Oliveira [6].

Pode-se observar na Figura 2 que a variável dosagem de coagulante exerce efeito positivo na remoção de magnésio (Mg²⁺) quando se sai do nível 500 mg/L para o nível 1000 mg/L. Observa-se também que para a variável vazão de reciclo ocorre o efeito negativo, ao sair do nível 20% em direção ao nível 40% há uma diminuição na remoção de magnésio (Mg²⁺).

Para maximizar a remoção de magnésio (Mg²⁺) do efluente é necessário trabalhar com as variáveis dosagem de coagulante, dosagem de floculante, pH e vazão de reciclo nos níveis 1000 mg/L, 50 mg/L, 6 e 30%, respectivamente, conforme Figura 3. Resultados estes são semelhantes aos encontrados por Santos [3], onde a melhor remoção de magnésio (Mg²⁺) foi utilizando pH igual a 6, dosagem de coagulante de 500 mg/L, vazão de reciclo de 20% e sem uso de floculante. Vale a pena ressaltar que o consumo maior de reagente pode ser explicado pela maior concentração de íons no efluente tratado nesse trabalho.

A Tabela 2 mostra a relação entre as variáveis e o Valor-P. Com isso, nota-se que as variáveis dosagem de floculante, pH e as interações onde o Valor-P são maiores que 0,05 não influenciam significativamente na resposta remoção de magnésio (Mg²⁺).

A Equação 3 apresenta a equação de regressão que é uma previsão da relação entre a remoção de magnésio (Mg²⁺) e os termos utilizados no modelo, nesta equação já foi excluído os termos que não influenciam significativamente na remoção de magnésio (Mg²⁺). A exclusão dos termos mencionados anteriormente permitiu obter um fator R² predito de 96,29%, isto significa que o modelo tem uma alta capacidade de previsão.

$$\text{Remoção de Magnésio (\%)} = 65,383 + 16,329.C - 8,013.VR - 2,043.C.F + 2,541.C.pH + 10,173.C.VR + 1,851.F.pH + 1,797.C.F.pH + 1,887.F.pH.VR \quad (3)$$

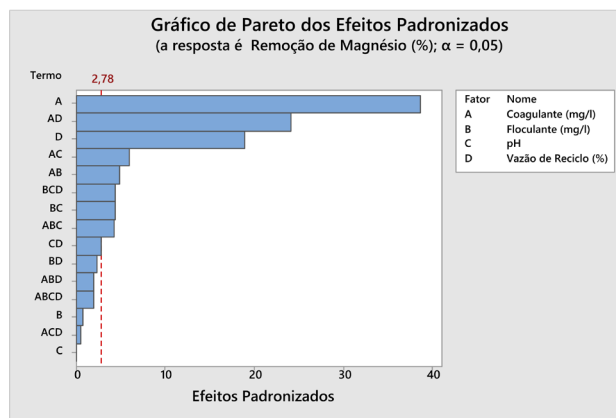


Figura 1. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.

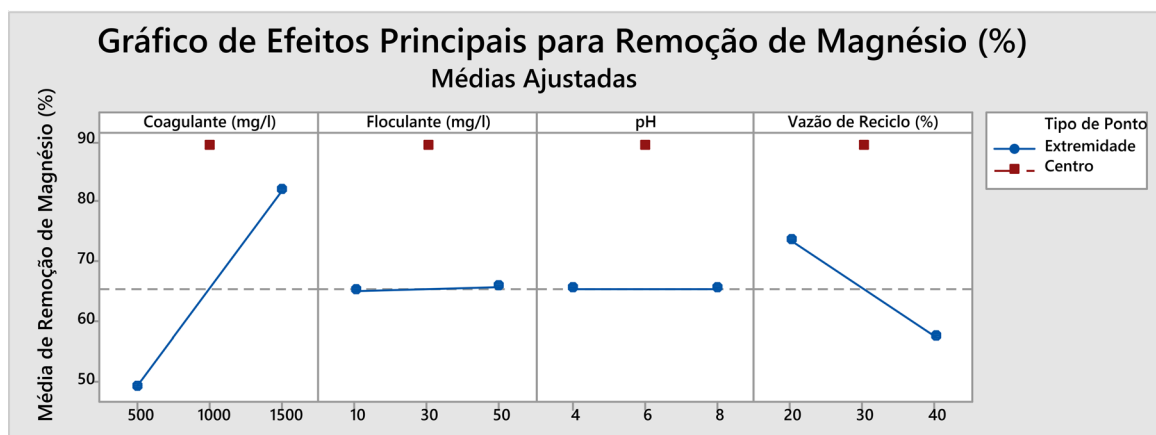


Figura 2. Gráfico dos efeitos principais.

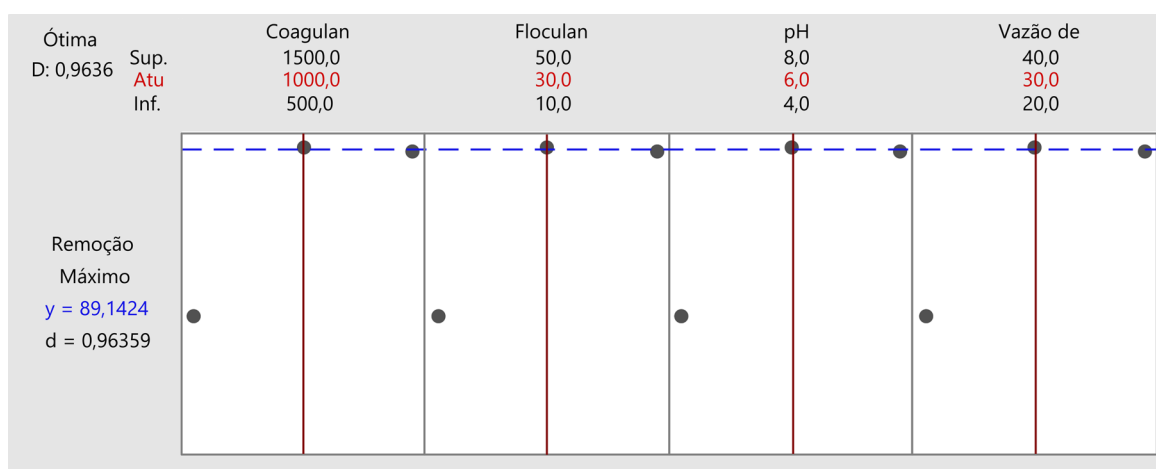


Figura 3. Gráfico de otimização.

Tabela 2. Análise de variância

Fonte	GL	Valor-P
Modelo	16	0,000
Linear	4	0,000
Coagulante (mg/l)	1	0,000
Floculante (mg/l)	1	0,452
pH	1	0,973
Vazão de Reciclo (%)	1	0,000
Interações de 2 fatores	6	0,000
Coagulante (mg/l)*Floculante (mg/l)	1	0,008
Coagulante (mg/l)*pH	1	0,004
Coagulante (mg/l)*Vazão de Reciclo (%)	1	0,000
Floculante (mg/l)*pH	1	0,012
Floculante (mg/l)*Vazão de Reciclo (%)	1	0,080
pH*Vazão de Reciclo (%)	1	0,046
Interações de 3 fatores	4	0,021
Coagulante (mg/l)*Floculante (mg/l)*pH	1	0,013
Coagulante (mg/l)*Floculante (mg/l)*Vazão de Reciclo (%)	1	0,112
Coagulante (mg/l)*pH*Vazão de Reciclo (%)	1	0,613
Floculante (mg/l)*pH*Vazão de Reciclo (%)	1	0,011
Interações de 4 fatores	1	0,120
Coagulante (mg/l)*Floculante (mg/l)*pH*Vazão de Reciclo (%)	1	0,120

GL: graus de liberdade.

Onde “C” é a dosagem de coagulante (mg/L), “F” é a dosagem de floculante (g/t), “pH” é o valor de pH e “VR” é a vazão de reciclo (%).

3.2 Ensaios realizados: FAD 2 – potencialidade do Alginato de sódio

O ensaio FAD 1 não conseguiu remover o íon cálcio (Ca^{2+}) do efluente simulado, com isso, foram realizados 13 ensaios de FAD no intuito de alcançar a remoção deste íon. De acordo com o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados mostrado na Figura 4, ao nível de significância de 5%, as variáveis dosagem de floculante, pH, tempo de condicionamento e as diversas interações cuja as barras ultrapassam a linha pontilhada são significativas na remoção de cálcio (Ca^{2+}).

Pode-se observar na Figura 5 que a variável tempo de condicionamento exerce efeito negativo na remoção de cálcio (Ca^{2+}) quando se sai do nível 10 minutos para o nível 15 minutos. Observa-se também que para a variável dosagem de floculante ocorre o efeito contrário, ao sair do nível 500 mg/L em direção ao nível 1000 mg/L há um aumento

na remoção de cálcio (Ca²⁺). Por outro lado, a remoção deste íon é prejudicada quando o pH sobe de 8 para 10.

Em seus estudos Wang et al. [7] observou que a adsorção do alginato nos íons cálcio (Ca²⁺) é de aproximadamente 95% para valores de pH entre de 5 e 9,5, no entanto, a remoção de cálcio (Ca²⁺) no presente trabalho reduziu nos testes de pH igual a 10. A remoção de cálcio (Ca²⁺) foi menor quando se elevou o tempo de condicionamento

de 10 para 15 min, resultado esse, diferente do obtido por Wang et al. [7], uma possível explicação é a descoleta dos íons cálcio (Ca²⁺) nas microbolhas com o aumento do tempo de condicionamento. Com relação a dosagem de floculante os resultados coincidiram com o esperado, quanto maior a dosagem maior a remoção de cálcio (Ca²⁺), resultados que reafirmam o obtido por Wang et al. [7]. Para maximizar a remoção de cálcio (Ca²⁺) é necessário trabalhar com as variáveis tempo de condicionamento em 5 minutos, dosagem de floculante em 1000 mg/L e pH 6, respectivamente, conforme Figura 6.

A Tabela 3 mostra a relação entre as variáveis e o Valor-P. Com isso, nota-se que apenas a interação entre as três variáveis não influencia significativamente na resposta remoção de cálcio (Ca²⁺).

A Equação 4 mostra a equação de regressão que é uma previsão da relação entre a remoção de cálcio (Ca²⁺) e os termos utilizados no modelo, nesta equação já foi excluído o termo que não influencia significativamente na remoção de cálcio (Ca²⁺). A exclusão deste termo mencionado anteriormente permitiu obter um fator R² predito de 96,77%, isto significa que o modelo tem uma alta capacidade de previsão.

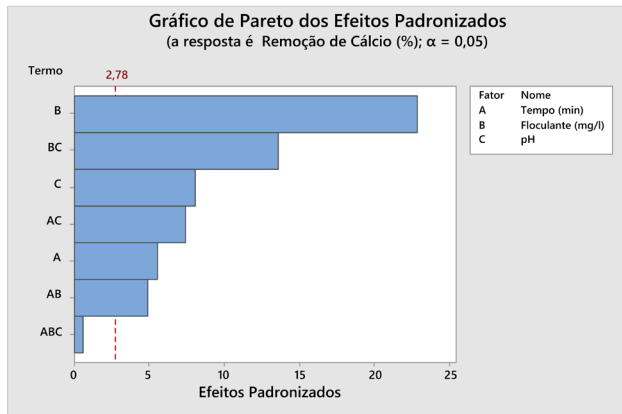


Figura 4. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.

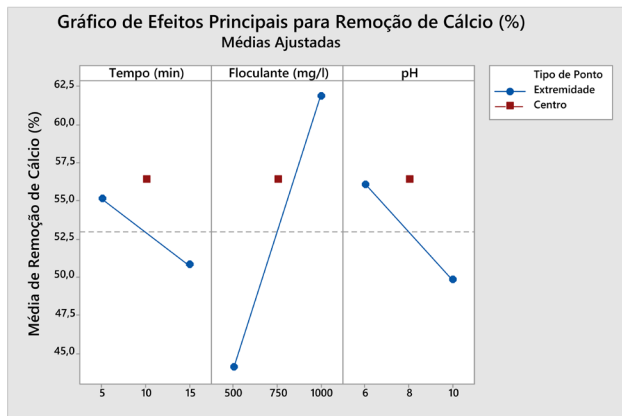


Figura 5. Gráfico dos efeitos principais.

$$\begin{aligned} \text{Remoção de Cálcio} = & 118,03 - 1,590.T - \\ & 0,03358.F - 12,360.pH - 0,001532.T.F + \\ & 0,2885.T.pH + 0,010550.F.pH \end{aligned} \quad (4)$$

Tabela 3. Análise de variância

Fonte	GL	Valor-P
Modelo	8	0,000
Tempo (min)	1	0,005
Floculante (mg/l)	1	0,000
pH	1	0,001
Tempo (min)*Floculante (mg/l)	1	0,008
Tempo (min)*pH	1	0,002
Floculante (mg/l)*pH	1	0,000
Tempo (min)*Floculante (mg/l)*pH	1	0,576

GL: grau de liberdade.

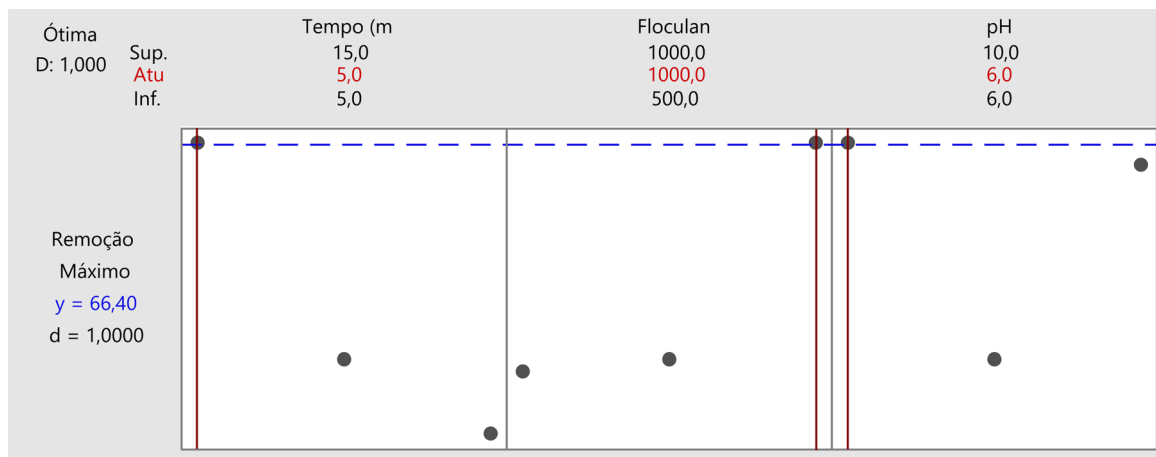


Figura 6. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.

Tabela 4. Parâmetro do ensaio único

Variáveis	Nível
Sulfato de Alumínio (mg/L)	1000
Tempo de condicionamento do Sulfato de Alumínio (min)	1
Magnafloc (mg/L)	30
Tempo de condicionamento do Magnafloc (min)	2
Alginato (mg/L)	1000
Tempo de condicionamento do Alginato (min)	5
pH	6
Vazão de Reciclo (%)	20

Onde “T” é o tempo de condicionamento (min), “F” é a dosagem de floculante (g/t) e “pH” é o valor de pH.

Por fim, foram escolhidos os parâmetros de cada planejamento que apresentaram melhores resultados de remoção dos íons para se fazer o tratamento em uma única etapa. Com isso, foi realizado um ensaio com os parâmetros da Tabela 4.

O resultado deste ensaio único foi uma remoção de 90% de magnésio (Mg^{2+}) e nenhuma remoção de cálcio (Ca^{2+}). Possivelmente, o magnésio (Mg^{2+}) foi removido devido a ação do sulfato de alumínio e do Magnafloc. Por outro lado, o Alginato pode ter interagido com os regentes anteriormente mencionados e não removeu o cálcio (Ca^{2+}).

4 Conclusão

Diante dos resultados obtidos neste trabalho de remoção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da água por Magnafloc

338 e Alginato de sódio em um sistema de flotação por ar dissolvido, pode-se concluir que:

Os ensaios realizados com o reagente Magnafloc deixou claro a influência das variáveis dosagem de coagulante, vazão de reciclo e as diversas interações cuja as barras ultrapassam a linha pontilhada da Figura 1 na remoção de magnésio (Mg^{2+}), para os níveis estudados. A remoção de cálcio (Ca^{2+}) não foi possível com as variáveis e os níveis utilizados nestes testes.

O ensaio que apresentou a maior remoção de magnésio do efluente foi o ensaio que utilizou as variáveis dosagem de coagulante, dosagem de floculante, pH e vazão de reciclo nos níveis 1000 mg/L, 50 mg/L, 6 e 30%, respectivamente, conforme Figura 3.

O planejamento fatorial 2^k com pontos centrais mostrou que as variáveis dosagem de floculante, pH, tempo de condicionamento e as diversas interações são significativas na remoção de cálcio (Ca^{2+}).

O ensaio que apresentou a maior remoção de cálcio (Ca^{2+}) do efluente foi o ensaio que utilizou as variáveis tempo de condicionamento em 5 minutos, dosagem de floculante em 1000 mg/L e pH 6, respectivamente, conforme Figura 6.

A tentativa de remover os íons em uma única etapa, combinando os melhores parâmetros de cada planejamento fatorial não se mostrou eficiente do ponto de vista técnico, neste ensaio foi obtido a remoção de 90% de magnésio e nenhuma remoção de cálcio (Ca^{2+}).

Referências

- 1 Deboer J, Linstedt KD. Advances in water reuse applications. *Water Research*. 1985;19(11):1455-1461.
- 2 Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico [página da internet]. [acesso em 20 fev. 2021]. Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/>
- 3 Santos MA. A flotação por ar dissolvido como alternativa ao tratamento de efluente mineral visando ao reuso da água e à melhoria do processo de flotação de apatita [tese]. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia; 2014.
- 4 Rao SR, Finch JA. A review of water reuse in flotation. *Minerals Engineering*. 1989;2(1):65-85.
- 5 Faustino LM, Braga AS, Whitaker W, Matai PHL, Leal LS Fo. Flotação por ar dissolvido aplicada ao tratamento de água poluída por lamas de minério de ferro. In: XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 2017 Outubro 23-27; Belém, Brasil. Belém: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará; 2017. p. 1-8.
- 6 Oliveira AL, Oliveira NF. Flotação por ar dissolvido aplicada no tratamento de efluente de leitos de drenagem. *Revista DAE*. 2019;67(218):49-64. <https://doi.org/10.4322/dae.2019.032>.
- 7 Wang Z, Feng Z, Yang L, Wang M. Effective removal of calcium and magnesium ions from water by a novel Alginate–citrate composite aerogel. *Gels*. 2021;7(3):125.

Recebido em: 28 Jun. 2022

Aceito em: 6 Mar. 2023