



## ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÍONS $Pb^{+2}$ E SÓLIDOS POR FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO OU SEDIMENTAÇÃO COM O USO DE CLORETO FÉRRICO E AMIDO DE MILHO GELATINIZADO

XIMENES, V.<sup>1</sup>, TEIXEIRA, L.<sup>2</sup>, PAIVA, M.P.<sup>3</sup>, AZEVEDO, A.<sup>4</sup>, RUBIO, J.<sup>5</sup>

<sup>1,2,3</sup>Universidade Federal do Pampa (Unipampa), Campus Caçapava do Sul,

<sup>1</sup>Engenharia Ambiental e Sanitária. e-mail: victoriaximenes\_@hotmail.com

<sup>2</sup>Curso Superior de Tecnologia em Mineração. e-mail: leonardot621@gmail.com

<sup>3</sup>Curso Superior de Tecnologia em Mineração. e-mail: meisepaiva@unipampa.edu.br

<sup>4,5</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Departamento de Engenharia de Minas,

<sup>4</sup>Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental. e-mail: andre.azevedo@ufrgs.br

<sup>5</sup>Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental. e-mail: jrubio@ufrgs.br

### RESUMO

A busca por tecnologias mais limpas e sustentáveis é um dos maiores desafios do setor de mineração. Neste contexto, este estudo avaliou a aplicação do cloreto férrico e o amido natural de milho gelatinizado como adsorvente de íons  $Pb^{+2}$  e floculante de sólidos suspensos em um efluente do tratamento de um minério sulfetado (Pb e Zn). Foram comparadas a floculação-sedimentação ou flotação por ar dissolvido, na separação sólido (flocos)/líquido e os melhores resultados foram 98 % de redução de turbidez (residual < 1 NTU) e uma remoção > 90% dos íons  $Pb^{2+}$  (concentração residual < 0,3 mg.L<sup>-1</sup>). Os mecanismos envolvidos incluem a precipitação de  $Fe(OH)_3$ , heterocoagulação das partículas e floculação com o amido. A adsorção ocorre por interação química das partículas portadoras de ferro superficial e os ânions fosfato da fração de amilopectina do amido. Os íons chumbo adsorvem ou aderem nos precipitados de ferro, que atua como “carrier” (transportador). Conclui-se que a combinação entre o sal férrico e o amido possui grande potencial de floculação das partículas e remoção de íons em efluentes que requerem reagentes sustentáveis (*eco-friendly*), minimizando impactos ambientais no tratamento de águas contaminadas no setor da mineração.

**PALAVRAS-CHAVE:** Amido, Cloreto férrico, Floculação, Sedimentação, Flotação, Efluente da mineração.

### ABSTRACT

The search for cleaner, more sustainable technologies is one of the biggest challenges facing the mining industry. In this context, this study evaluated the application of ferric chloride and natural gelatinized corn starch as adsorbent of  $Pb^{+2}$  ions and flocculant of suspended solids in an effluent from the beneficiation of a sulfide ore (Pb and Zn). The flocculation-sedimentation or dissolved air flotation were compared in the solid (flocs)/liquid separation and the best results were 98% turbidity reduction (residual <1 NTU) and > 90% removal of  $Pb^{2+}$  ions (residual concentration < 0.3 mg.L<sup>-1</sup>). Mechanisms involved include precipitation of  $Fe(OH)_3$ , heterocoagulation of the particles and flocculation with the starch. The adsorption occurs by chemical interaction of the surface iron bearing particles and the phosphate anions of the amylopectin fraction of the starch. Lead ions adsorb or adhere to precipitates of iron, which acts as a carrier. It is concluded that the combination between ferric salt and starch has great potential for particle flocculation and removal of ions in effluents that require eco-friendly reactants, minimizing environmental impacts in the treatment of contaminated water in the mining sector.

**KEYWORDS:** Starch, Ferric chloride, Flocculation, Settling, Flotation, Mining effluent.

## 1. INTRODUÇÃO

O setor minero-metalúrgico é reconhecido como um dos mais problemáticos em termos de sustentabilidade ambiental em função dos impactos negativos causados nas etapas de exploração e beneficiamento. Altos níveis de emissões poluidoras, são originadas em águas residuais ou de processo, principalmente partículas ultrafinas (lamas), íons, colóides e reagentes químicos.

A água é considerada um recurso estratégico para o desenvolvimento de uma mineração mais sustentável. Este recurso é empregado em diversas operações unitárias das minas e das usinas de tratamento de minérios e os efluentes gerados causam muitas preocupações ambientais (Gunson et al., 2012). É, portanto, importante que o setor de mineração integre e invista em práticas mais sustentáveis de exploração e beneficiamento de matérias primas minerais, especialmente nas questões referentes aos recursos hídricos. A inserção de práticas de tratamento para reuso (ou reciclo) de águas de processo é uma tendência e um desafio como forma de minimizar os impactos ambientais relacionados aos recursos hídricos (Gunson, 2012). Vários estudos têm sido realizados com o intuito de melhorar os sistemas e métodos de tratamentos já existentes, minimizando as emissões poluentes, principalmente em etapas de coagulação e floculação. Neste contexto, o desenvolvimento de novos coagulantes e floculantes com matérias-primas naturais biodegradáveis, abundantes na natureza, vem ganhando cada vez mais espaço nos centros de pesquisa como uma tecnologia que segue o conceito de materiais *eco-friendly* e os princípios da química verde (Lima e Abreu, 2018).

Recentemente Oliveira et al. (2019), reportaram uma elevada eficiência na redução de turbidez (> 99 %) das águas do Rio Gualaxo do Norte (Mariana-MG) utilizando a combinação de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), como coagulante e amido de milho como floculante. Segundo esses autores, essa combinação é uma alternativa com alto potencial para o tratamento de águas turvas, ou contaminadas com partículas de rejeitos da mineração de ferro.

No município de Caçapava do Sul-RS, a empresa Nexa Resources deve explorar uma jazida de sulfetos polimetálicos (Mina Santa Maria – Projeto Caçapava). Por exigências do órgão ambiental, a empresa deverá adotar medidas para redução da captação de água, emissão zero de efluentes no Rio Camaquã e disposição dos rejeitos em pilhas a seco, após filtragem. Esses fatores incluem uma política de gestão de água com recuperação total de águas de processo e seu tratamento para adequação ao reuso (Cézanne Pinto et al., 2018). A Figura 1 mostra um fluxograma simplificado das correntes de água de processo a serem tratadas no empreendimento.

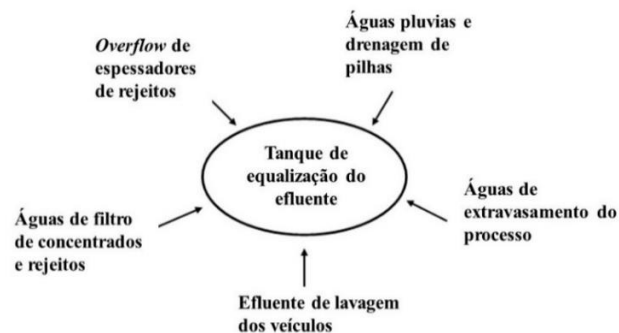


Figura 1. Diagrama das distintas correntes de águas a serem recuperadas e tratadas na planta de beneficiamento de sulfetos polimetálicos.

A remoção de  $Pb^{2+}$  é importante do ponto de vista técnico, para adequação da qualidade da água para fins de reuso no complexo mineiro de sulfetos metálicos e para a maior eficiência do tratamento do minério de  $PbS/ZnS$ . No caso de reciclar a água de processo, sem tratamento adequado, pode ocorrer a ativação inadvertida de  $ZnS$ , pelos íons  $Pb^{2+}$ , na etapa rougher de flotação de  $PbS$ . A escolha do melhor processo, portanto, deve levar em consideração aspectos técnicos e econômicos, assim como as características da água de processo.

Este trabalho visa avaliar a eficiência de remoção de sólidos suspensos (rejeito do tratamento de sulfetos polimetálicos, por flotação) e íons chumbo ( $Pb^{2+}$ ) residuais comparando a floculação-sedimentação e a flotação por ar dissolvido (FAD), usando floculante natural amido de milho gelatinizado e cloreto férrico.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Preparação de Reagentes

Para a preparação do amido gelatinizado, foram pesados 10 g de amido de milho (marca Maizena) e 1 g de soda cáustica ( $NaOH$  P.A.), correspondente a um volume de 15 mL. Após a pesagem, os reagentes foram transferidos para um becker de 250 mL, ao qual foram adicionados 100 mL de água deionizada. A solução foi agitada com bastão de vidro até a formação de um gel. Esta solução foi transferida para um becker de 1 L, com adição de 885 mL de água deionizada, aquecida (usando uma chapa) e agitada (agitador magnético) por 30 min até  $65^{\circ}C$ . Este amido gelatinizado foi resfriado e armazenado na geladeira para sua conservação.

O coagulante cloreto férrico  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  P.A. (marca Dinâmica) foi preparado com água deionizada em uma concentração mãe de  $1000 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ .

### 2.2 Preparação de Efluente Simulado

O efluente foi preparado com água deionizada com uma concentração de sólidos suspensos totais ( $0,2 \text{ g} \cdot L^{-1}$ ) utilizando um rejeito do tratamento do minério contendo sulfetos polimetálicos, obtido em estudos de concentração em bancada. Uma solução-mãe de nitrato de chumbo P.A. (marca Dinâmica) foi preparada com concentração de  $Pb^{2+}$  igual a  $1000 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ . Essa solução foi preservada em geladeira durante o estudo e usada para as diluições no preparo do efluente simulado contendo diferentes concentrações de  $Pb^{2+}$ , entre 1 e  $12 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ .

### 2.3 Estudos de Agregação das Partículas

O princípio da técnica PDA (*Photometric Dispersion Analyser*) é baseado nas flutuações locais em composição de qualquer suspensão ou emulsão. O índice de agregação (IA) permite determinar parâmetros de cinética e eficiência de floculação de suspensões. A leitura do parâmetro RMS (derivado do valor quadrático médio do sinal de flutuação) em função do tempo de mistura dá uma indicação muito útil do estado de agregação e permite a determinação de dosagens ótimas de floculantes e/ou dispersantes, assim como a determinação da cinética de agregação/desagregação de uma suspensão de sólidos em líquido ou de uma emulsão oleosa.

Para análise da eficiência de floculação, realizou-se leituras dos IA's das amostras em função do tempo com diferentes concentrações de amido ( $1, 3, 5, 7 \text{ mg.L}^{-1}$ ), até a estabilização dos valores. Para a realização dos ensaios, primeiramente, foi realizada a leitura do IA da amostra bruta (efluente sintético), logo após foi adicionado o coagulante férrico seguido de NaOH (20 % p/v) para o ajuste do pH, com agitação mecânica rápida por 3 min. Posteriormente foi adicionado o floculante (amido gelatinizado), com tempo total de floculação de 4 min (1 min de mistura rápida, seguida de 3 min de mistura lenta), tempo durante o qual o equipamento realizou as medidas de IA em intervalos de 2 s.

#### 2.4 Estudos de Flotação por Ar Dissolvido (FAD)

Para a realização dos ensaios FAD, foram realizadas etapas de coagulação-floculação com o reagente cloreto férrico, em pH 7 (ajuste com NaOH – 20 % p/v), e floculação com o amido gelatinizado. Após 3 min de precipitação para formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sob agitação rápida (400 rpm), foi adicionado o floculante, sob agitação rápida para dispersão do reagente (1 min), seguida de agitação lenta (150 rpm) durante 3 min, para crescimento dos flocos. Finalmente, a flotação foi conduzida com a injeção de micro e nanobolhas, geradas por despressurização da água saturada com ar, em vaso saturador ( $P_{\text{sat}} = 4 \text{ bar}$  por 30 min) seguida de cavitação hidrodinâmica em uma válvula de agulha. O tempo total de flotação foi de 5 min e as amostras para análises de turbidez e  $\text{Pb}^{2+}$  foram coletadas no fundo da célula de flotação (ver o sistema experimental na Figura 2).

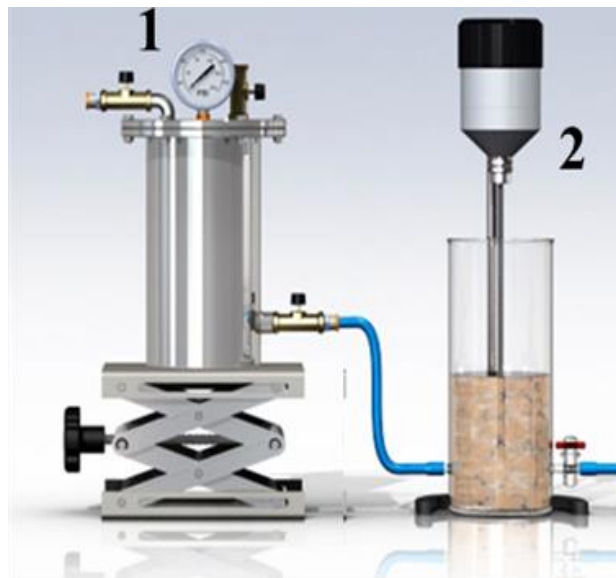


Figura 2. Unidade de tratamento de efluente de mineração (simulado) por Flotação por ar dissolvido (FAD) em escala de bancada. 1: Vaso saturador para geração de micro e nanobolhas. 2: Agitador mecânico e célula de flotação.

#### 2.5 Estudos de Sedimentação

Os estudos foram realizados em uma célula de sedimentação (*jarteste*) e um agitador mecânico e as etapas incluíram a coagulação-floculação, com o coagulante (cloreto férrico), pH 7 (com NaOH 20 % p/v), e floculação com o amido gelatinizado, nas mesmas condições

hidrodinâmicas empregadas nos estudos de FAD e com um tempo de decantação de 5 min. As amostras do efluente tratado, para as análises de turbidez e  $Pb^{2+}$ , foram coletadas com uso de seringa (50 mL) na parte superior da célula.

## 2.6 Avaliação da Turbidez Residual

As análises da turbidez do efluente simulado bruto e da água tratada foram realizadas em triplicata e medidas pelo método Nefelométrico, com uso de um turbidímetro de bancada (marca HACH, modelo 2100N) para avaliação dos processos de floculação e separação sólido-líquido empregados. Foram analisadas amostras dos ensaios de FAD e de sedimentação variando a concentração de amido de milho gelatinizado (1, 3, 5, 7  $mg.L^{-1}$ ).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Estudo de Agregação das Partículas

A Figura 3 apresenta os valores de IA em função do tempo para diferentes concentrações do amido gelatinizado na qual observa-se dois picos de agregação, o primeiro corresponde à adição de cloreto férrico (etapa de coagulação) e o outro ocorreu após a floculação com o amido gelatinizado. É possível observar que o índice de agregação aumenta com o aumento da concentração do floculante, com dosagens até 7  $mg.L^{-1}$ , importante para entender o funcionamento do amido como floculante natural. Os mecanismos envolvidos, reportados na literatura envolvem interações químicas entre os grupos fosfato, presentes na estrutura da fração de amilopectina do amido, e o ferro na superfície das partículas, neste caso dos precipitados de  $Fe(OH)_3$  (Pavlovic e Brandão, 2003; Phillipov et al., 2013). Por esta razão o amido utiliza-se muito na floculação seletiva no tratamento de minérios de ferros, onde o amido atua como depressor, floculando as partículas portadoras de ferro, fundamental na flotação reversa da ganga (quartzo e silicatos) utilizando amina como coletor (Peres e Correa, 1996). Apesar do grande sucesso do amido na indústria mineral, muito pouco tem se explorado desse reagente como floculante, combinado com coagulantes férricos, para o tratamento de água. Estudos recentes demonstraram o sucesso do amido no tratamento de águas turvas contendo rejeitos da mineração de ferro e na remoção de nanopartículas de  $TiO_2$  de águas (Oliveira et al., 2019a,b).

### 3.2 Estudo Comparativo de Remoção de Turbidez entre FAD e Sedimentação

A Figura 4 mostra a variação da turbidez residual após a remoção de sólidos suspensos nos processos de FAD e sedimentação, em função da concentração do floculante –amido. Em ambos os processos, a remoção foi elevada, porém a eficiência de separação sólido-líquido foi maior com a sedimentação, que alcançou os menores valores de turbidez residual (98 % comparada com 93 % da FAD).

A formação de flocos grandes e densos, pelo aprisionamento das partículas de rejeito de minérios sulfetados na matriz dos precipitados de  $Fe(OH)_3$  por mecanismos de heterocoagulação, seguido do crescimento dos flocos com uso de amido gelatinizado, favoreceu a remoção dos mesmos por sedimentação (Figura 5).

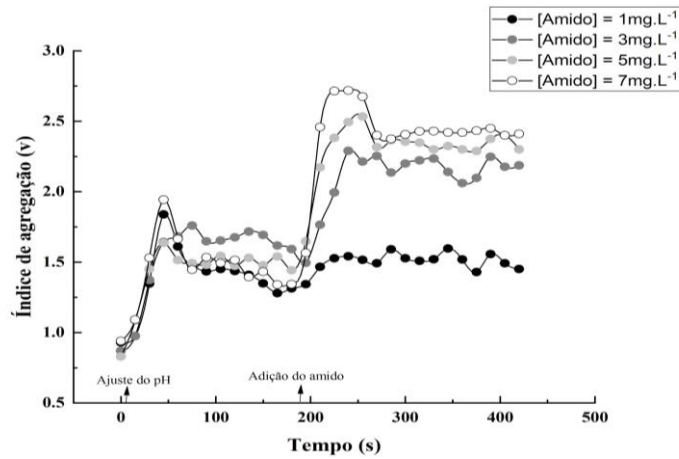


Figura 3. Coagulação-floculação de partículas de rejeito. Índice de agregação em função do tempo com diferentes concentrações de amido. Condições: [SST] = 0,2 g.L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>3+</sup>] = 30 mg.L<sup>-1</sup>; pH = 7; Tempo de coagulação (mistura rápida) = 3 min; Tempo de floculação = 4 min (1 min de mistura rápida + 3 min de mistura lenta).

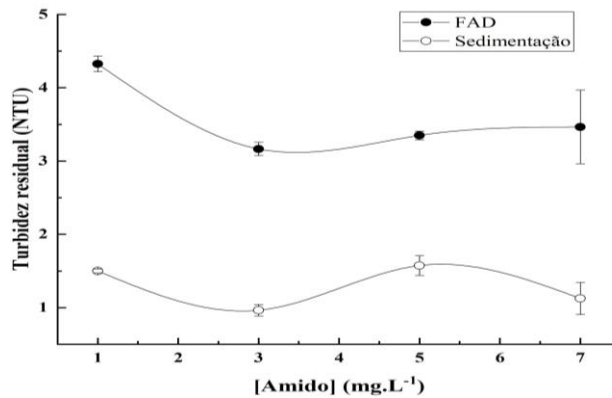


Figura 4. Estudos de remoção de sólidos suspensos por precipitação-floculação por FAD e sedimentação: Turbidez residual em função da concentração de amido de milho. Condições: [Fe<sup>3+</sup>] = 30 mg.L<sup>-1</sup>; [SST] = 0,2 g.L<sup>-1</sup>; pH = 7; Turbidez inicial = 48 NTU; Tempo de floculação = 4 min (1 min agitação rápida – 400 rpm + 3 min agitação lenta – 150 rpm); Psat (FAD) = 4 bar; Taxa de reciclo (FAD) = 30 %; Tempo de separação (flotação ou sedimentação) = 5 min.

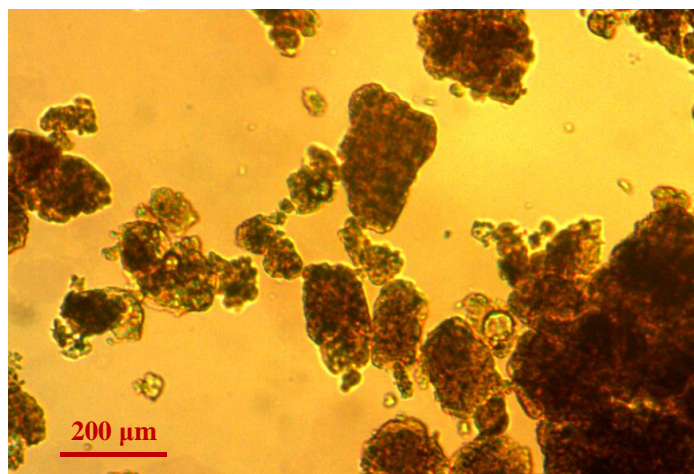


Figura 5. Fotografia dos flocos de precipitados de Fe(OH)<sub>3</sub>, sólidos suspensos (0,2 g.L<sup>-1</sup>) e amido gelatinizado (7 mg.L<sup>-1</sup>), em pH 7.

Apesar da menor eficiência observada com uso da FAD, esse processo apresentou uma vantagem na caracterização do lodo gerado no processo de separação sólido-líquido, que teve um teor de sólidos (3,1 %, medidos em peso seco) maior que sedimentação (2 %). O maior espessamento do lodo de processo gerado na FAD é uma vantagem consagrada desse processo (Edzwald e Haarhoff, 2011) e pode representar ganhos econômicos nas operações de tratamento e disposição final do lodo.

### 3.3 Estudos de remoção de $Pb^{2+}$ por FAD e sedimentação

A remoção de  $Pb^{2+}$  ocorre por mecanismos que incluem a adsorção e a co-precipitação, entre os hidróxidos de Fe e Pb que se formam em pH 7. Portanto, esses mecanismos dependem da concentração necessária para alcançar os produtos de solubilidade (Kps), a este valor de pH. Assim, em concentrações baixas, a remoção dependerá da adsorção de íons Pb com os precipitados coloidais de ferro o que é menos eficiente que a co-precipitação. Em qualquer dos dois mecanismos, os precipitados de ferro agem como partículas transportadoras (carrier) dos íons  $Pb^{2+}$  (Brown e Ekberg, 2016; He et al., 2018).

A Figura 6, mostra que, após floculação, a remoção em função da concentração inicial de íons  $Pb^{2+}$ , foram muito similares para ambos processos, FAD e sedimentação. Os valores variaram entre 78 a 99%, a remoção diminuindo drasticamente para concentrações de alimentação menores do que  $4 \text{ mg.L}^{-1}$ . Porém, os valores das concentrações residuais, em todos os casos, foram pequenas variando entre 0,02 e  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ .

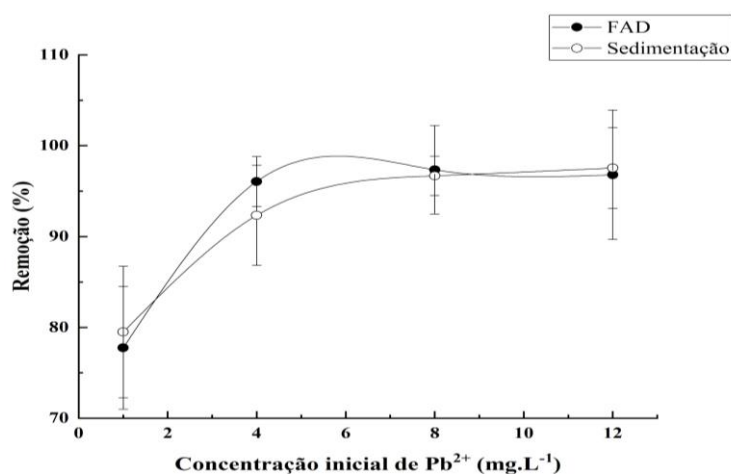


Figura 6. Remoção de chumbo por precipitação- floculação, seguido de FAD ou sedimentação: porcentagem de  $Pb^{2+}$  removido em função da concentração inicial  $Pb^{2+}$ . Condições:  $[Fe^{3+}] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Amido] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ ; pH = 7; tempo de floculação = 4 min (1 min mistura rápida – 400 rpm + 3 min de mistura lenta – 150 rpm);  $P_{sat}$  (FAD) = 4 bar; taxa de reciclo (FAD) = 30%; tempo de separação (flotação ou sedimentação) = 5 min.

## 4. CONCLUSÕES

A floculação de precipitados de hidróxidos de ferro foi muito eficiente utilizando um amido de milho gelatinizado. Esta combinação permitiu que os sólidos que causam a turbidez (de um efluente de tratamento de sulfeto de chumbo e zinco) fossem eficientemente removidos por sedimentação ou flotação dos flocos. Os valores de diminuição da turbidez variaram entre 98 % (sedimentação) e 93 % com a FAD). Ainda, a remoção de  $Pb^{2+}$  foi elevada com ambos processos (concentrações residuais baixas ( $< 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ), mas depende da

concentração inicial de íons  $Pb^{+2}$  (menor para valores  $< 4 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Destaca-se a que esta combinação de reagentes é uma alternativa sustentável (*eco-friendly*), que deveria ser estudada em outros sistemas, além de efluentes da mineração. Os resultados obtidos permitem concluir que o amido de milho gelatinizado, combinado com coagulantes férricos, possui grande potencial na floculação de partículas e remoção de íons por carregamento.

## 5. AGRADECIMENTOS

À Capes pelo apoio em termos do projeto Prêmio Pesquisador Emérito de Tecnologia e Inovação (Jorge Rubio) VALE-CAPES, Edição 2017. Área: Ecologia e conservação da natureza, inclusive tecnologias socioambientais. Agradecimentos especiais a todos os envolvidos- Unipampa, UFRGS e Nexa Resources.

## 6. REFERÊNCIAS

- Brown PL, Ekberg C. Hydrolysis of Metal Ions. 1a ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; 2016.
- Cézanne, P., Azevedo, A., Oliveira, H., Rubio, J. Planta inovadora para o tratamento e reuso de águas do beneficiamento de sulfetos metálicos. *Brasil Mineral* 2018; 381; 30-32.
- Edzwald, J., Haarhoff, J. Dissolved air flotation for water clarification, 1st ed. Denver (USA): McGraw Hill Professional; 2011.
- Filippov LO, Severov VV, Filippov IV. Mechanism of starch adsorption on Fe–Mg–Al-bearing amphiboles. *International Journal of Mineral Processing* 2013; 123; 120–128.
- Gunson AJ, Klein B, Veiga M, Dunbar S. Reducing mine water requirements. *Journal of Cleaner Production* 2012; 21(1); 71–82.
- He X, Qiu X, Hu C, Liu Y. Treatment of heavy metal ions in wastewater using layered double hydroxides: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2018; 39; 792–801.
- Lima J, Abreu FOMS. Produtos Naturais Utilizados como Coagulantes e Floculantes para Tratamento de Águas: Uma Revisão sobre Benefícios e Potencialidades. *Revista Virtual de Química* 2018; 10 (3); no prelo.
- Oliveira H, Azevedo A, Rubio J. Innovative Precipitation-Flocculation Process for Treating Turbid Waters from Gualaxo do Norte River, Brazil. *Mining, Metallurgy & Exploration* 2019; 36(4); 851-856.
- Oliveira H, Azevedo A, Rubio J. Removal of flocculated  $TiO_2$  nanoparticles by settling or dissolved air flotation. *Environmental Technology* 2019; no prelo; disponível online em: [www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2019.1650123](http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2019.1650123)
- Pavlovic S, Brandao PRG. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. *Minerals Engineering* 2003; 16; 1117–1122.
- Peres AEC, Correa MI. Depression of iron oxides with corn starches. *Minerals Engineering* 1996; 9(12); 1227–1234.