

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Departamento de Engenharia de Minas
Especialização em Engenharia de Recursos Minerais

Lorena Guimarães e Silva Diniz

**OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE FLUORETO E ALUMÍNIO DE EFLUENTE DE
BARRAGEM DE MINA DE COBRE**

Belo Horizonte

2022

Lorena Guimarães e Silva Diniz

**OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE FLUORETO E ALUMÍNIO DE EFLUENTE DE
BARRAGEM DE MINA DE COBRE**

Versão Final

Monografia de especialização apresentada ao Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do título de Especialista em Engenharia de Recursos Minerais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE RECURSOS MINERAIS

UFMG

ATA DA DEFESA DA MONOGRAFIA DA ALUNA LORENA GUIMARÃES E SILVA DINIZ

Realizou-se, no dia 25 de agosto de 2022, às 15:00 horas, na Plataforma MEET, da Universidade Federal de Minas Gerais, a defesa da Monografia, intitulada "Otimização da remoção de fluoreto e alumínio de efluente de barragem de mina de cobre", apresentada por LORENA GUIMARÃES E SILVA DINIZ, número de registro 2020720064, graduada no curso de ENGENHARIA QUÍMICA, como requisito parcial para a obtenção do certificado de Especialista em ENGENHARIA DE RECURSOS MINERAIS, à seguinte Comissão Examinadora: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão - Orientador, Profa. Andréia Bicalho Henriques (Universidade Federal de Minas Gerais), Dr. Ruberlan Gomes da Silva (Vale S.A.).

A Comissão considerou a defesa da monografia:

(X) Aprovada

() Reprovada

Nota: 97 (noventa e sete)

Finalizados os trabalhos, lavrei a presente ata que, lida e aprovada, vai assinada por mim e pelos membros da Comissão.

Belo Horizonte, 25 de agosto de 2022


 Documento assinado digitalmente
PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO
Data: 25/08/2022 às 16:04:00
Verifique em: <https://certificados.ufmg.br>


Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão (Doutor)

 Documento assinado digitalmente
ANDRÉIA BICALHO HENRIQUES
Data: 25/08/2022 às 16:04:00
Verifique em: <https://certificados.ufmg.br>

Profa. Andréia Bicalho Henriques (Doutora)


Sr. Ruberlan Gomes da Silva (Doutor)


Márcio Magriotto Pappas
Coordenador do Curso de Especialização
em Engenharia de Recursos Minerais


Márcio Domingos
Secretaria do Curso de Especialização
em Engenharia de Recursos Minerais

*Dedico este trabalho ao meu esposo e à minha
filha.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão, meu orientador, pela sua atenção, pelo auxílio no direcionamento e desenvolvimento do trabalho e pelas preciosas sugestões fornecidas.

Agradeço aos meus colegas de trabalho pelo incentivo, pelas trocas de conhecimento e pela execução dos ensaios que geraram os resultados analisados nesta monografia.

Agradeço também aos participantes da banca por aceitarem o convite e pela disponibilidade em ler e contribuir com o trabalho.

RESUMO

Este trabalho compreende o estudo da metodologia de tratamento físico-químico do efluente líquido bruto de uma barragem de uma mina de cobre da região de Carajás (Pará), para verter este efluente tratado em um corpo hídrico que passa na área da mina. As concentrações de fluoreto total e alumínio dissolvido no efluente da barragem estão acima dos limites máximos permitidos pela norma aplicável (Resolução CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2, com limite máximo para fluoreto total de 1,4 mg/L e para alumínio dissolvido de 0,1 mg/L). Concentrações elevadas de fluoreto e alumínio em águas que possam ser utilizadas para consumo humano, representam riscos à saúde. O processo de tratamento do efluente contempla as etapas de complexação do fluoreto com sal de alumínio, coagulação, floculação, decantação e filtração. A operação da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) indicou que o efluente líquido bruto frequentemente estava sendo alimentado com turbidez abaixo da condição mínima de projeto de 2 NTU e o efluente líquido tratado continuava não atendendo à norma aplicável para fluoreto total e alumínio dissolvido. Verificado que a ineficácia do processo poderia ser devida à grande quantidade de flocos suspensos no decantador que estavam sendo carregados para os filtros, colmatando-os e prejudicando a remoção dos contaminantes. A solução proposta foi aumentar a turbidez inicial do efluente líquido bruto com o uso de bentonita (argila composta por minerais esmectíticos) para que os flocos pudessem ter mais peso e sedimentação mais eficiente. Ensaios de bancada em *Jar Test* foram realizados para avaliar o comportamento do efluente com adição de bentonita e otimizar a dosagem dos reagentes utilizados, bem como para tentar compreender melhor o mecanismo de remoção do fluoreto e do alumínio. Os ensaios em *Jar Test* mostraram que a rota de processo de tratamento de efluente da ETE é eficaz quando se utiliza a bentonita combinada com um polímero aniônico em pó (polímero B). As concentrações de fluoreto total (1,01 mg/L) e alumínio dissolvido (0,08 mg/L) no efluente tratado ficaram abaixo dos valores máximos permitidos. A concentração de fluoreto total no efluente após a etapa de decantação foi de 1,65 mg/L, acima do limite, mas próximo a ele. Quanto menor a concentração de fluoreto total no efluente após a etapa de decantação melhor é para o processo, pois indica que a sedimentação está eficiente e não estão sendo carregados flocos em excesso para os filtros. Utilizando o mesmo polímero aniônico em emulsão (polímero A) que é utilizado na ETE industrial, não se conseguiu a mesma eficiência. Importante ressaltar que a concentração máxima de alumínio prevista na norma é muito baixa e há risco de o alumínio residual do processo ultrapassá-la, mesmo com o polímero B.

O mecanismo previsto de remoção do fluoreto e do alumínio é a coagulação com complexação, no qual o fluoreto é primeiro complexado com o sulfato de alumínio e o complexo Al-F atua como precursor da coagulação gerando o coprecipitado Al-F-OH, e promovendo a remoção dos elementos desejados, que ficam retidos nas etapas de decantação e filtração.

Palavras-chave: Efluente de barragem. Fluoreto. Alumínio. Coagulação. Complexo Al-F. Coprecipitação.

ABSTRACT

This work comprises the study of the methodology for treating the raw liquid effluent from a dam of a copper mine in the region of Carajás (Pará) to discharge this treated effluent into a water stream that passes in the mine area. The levels of total fluoride and dissolved aluminum were above the maximum limit allowed by the applicable standard (CONAMA Resolution No. 357/05 - Fresh Water - Class 2 with maximum limit for total fluoride of 1.4 mg/L and for dissolved aluminum of 0.1 mg/L). The presence of fluoride and aluminum in high levels, and in water that can be used for human consumption, represent health risks. The effluent treatment process includes the steps of fluoride complexation with an aluminum salt, coagulation, flocculation, sedimentation and filtration. The Effluent Treatment Station (ETE) operation indicated that the raw liquid effluent was frequently arriving for treatment with turbidity below the minimum design condition of 2 NTU and the treated liquid effluent was not meeting the applicable standard for total fluoride and aluminum dissolved. It was verified that the inefficiency of the process could be due to the large number of flocs suspended in the decanter that were being carried to the filters, clogging them and impairing the removal of contaminants. The proposed solution was to increase the initial turbidity of the raw liquid effluent with the use of bentonite (a clay composed by smectite minerals) so that the flakes could have more weight and better sedimentation. Bench tests in Jar Test were carried out to evaluate the behavior of the effluent with the bentonite and to optimize the dosage of the reagents, as well as to try to better understand the mechanism of fluoride and aluminum removal. Bench tests in Jar Test showed that the ETE methodology for treating the dam effluent to remove fluoride and aluminum is effective when using bentonite combined with an anionic polymer powder (polymer B). The levels of total fluoride (1.01 mg/L) and dissolved aluminum (0.08 mg/L) in the treated and filtered effluent were below the maximum allowed values. The fluoride content in the treated and decanted effluent was 1.65 mg/L, above the limit, but close to it. The lower the fluoride content in the decanted effluent, the better it is for the process, as it indicates that the sedimentation is efficient and not many flocs are being carried to the filters. Using the same anionic polymer in emulsion (polymer A) that is used in the industrial ETE, the same efficiency was not achieved. It is important to note that the maximum aluminum content allowed for in the standard is very low and there is a risk that the residual aluminum from the process will exceed it, even with polymer B.

The predicted mechanism of fluoride and aluminum removal is coagulation with complexation, in which fluoride is first complexed with aluminum sulfate and the Al-F complex acts as a precursor to coagulation, generating the Al-F-OH coprecipitate, and promoting the removal of the desired elements, which are retained in the sedimentation and filtration stages.

Keywords: Dam effluent. Fluoride. Aluminum. Coagulation. Al-F complex. Coprecipitation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVO E RELEVÂNCIA.....	13
3. DESENVOLVIMENTO.....	14
3.1. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	18
4. CONCLUSÕES.....	34
REFERÊNCIAS.....	36

1. INTRODUÇÃO

Uma mina de cobre da região de Carajás (Pará, Brasil) produz concentrado de cobre a partir de minério de cobre sulfetado. O processo de concentração de cobre utilizado é a flotação de sulfetos, que gera grande quantidade de rejeitos. Para cada 1000 kg de minério de cobre sulfetado processado, são gerados aproximadamente 950 kg a 980 kg de rejeitos na etapa de flotação. Estes rejeitos, na forma de polpa, são descartados na barragem da mina. O efluente líquido formado na barragem após a sedimentação da polpa pode ser reutilizado em algum outro processo do beneficiamento do minério e parte dele deve também ser vertido em um corpo hídrico que passa na área da mina.

Estudos sobre o efluente líquido bruto da barragem demonstraram que as concentrações de fluoreto total e alumínio dissolvido estavam acima do limite máximo da norma de meio ambiente aplicável do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) para lançamento de efluentes. Para lançar o efluente líquido da barragem em um corpo hídrico da mina, portanto, seria necessário tratar este efluente.

O efluente líquido tratado deveria atender aos limites de concentração estabelecidos pelas Resoluções CONAMA nº 430/11 (que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes) e CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2 (que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento). Para o corpo hídrico em questão, a Resolução CONAMA nº 357/05 deveria ser atendida já no lançamento do efluente tratado, uma vez que o igarapé não possui vazão suficiente para diluição. O valor máximo previsto na resolução CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2 para fluoreto total é de 1,4 mg/L e para alumínio dissolvido é 0,1 mg/L.

Uma ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) da barragem da mina de cobre foi projetada e construída para tratar o efluente líquido bruto seguindo as etapas de complexação dos íons fluoreto (F^-) com os íons alumínio (Al^{3+}) pelo uso do sulfato de alumínio e coagulação pelo ajuste do pH para a faixa 6-7 com hidróxido de cálcio (cal hidratada). Na sequência, floculação pelo uso de floculante aniônico, decantação em decantadores construídos com sistema de módulos tubulares (lamelas), além de dispositivos mecanizados para a remoção de lodo e filtração em filtros de areia e antracito, que operam com taxa declinante de vazão. No dimensionamento da ETE foi considerada uma turbidez do efluente líquido bruto de

alimentação na condição mínima de 2 NTU (*Nefelometric Turbidity Unit* - Unidade de Turbidez Nefelométrica) e condição máxima de 200 NTU.

Ao iniciar a operação da ETE, foi verificado que o efluente líquido bruto frequentemente estava chegando para o tratamento com turbidez abaixo da condição mínima de 2 NTU e o efluente líquido tratado continuava não atendendo à Resolução CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2 para o fluoreto total e o alumínio dissolvido, ou seja, o tratamento físico-químico não estava sendo eficaz. Ao avaliar as condições de operação da ETE, foram percebidos muitos flocos suspensos no efluente do *overflow* do decantador que estavam sendo carregados para os filtros, colmatando-os e prejudicando a remoção dos contaminantes. A solução proposta foi aumentar a turbidez inicial do efluente líquido bruto com a adição de bentonita (uma argila composta por minerais esmectíticos) para que os flocos pudessem ter mais peso e sedimentação mais eficiente e reavaliar a metodologia de tratamento utilizada na ETE.

2. OBJETIVO E RELEVÂNCIA

Este estudo visa compreender e reavaliar a metodologia de tratamento físico-químico do efluente líquido bruto de uma barragem de uma mina de cobre da região de Carajás (Pará, Brasil), em termos de remoção de fluoreto e alumínio para atender à norma aplicável (Resolução CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2) e utilizando a bentonita para ajuste da turbidez inicial deste efluente à faixa de condição estabelecida para operação da Estação de Tratamento de Efluentes.

Para ser vertido em um corpo hídrico que passa na área da mina, o efluente líquido bruto da barragem precisa ser tratado já que a presença de fluoreto e alumínio, em níveis elevados em águas que possam ser utilizadas para consumo humano, representam riscos à saúde.

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. Revisão da Literatura

As operações de mineração e de metalurgia manuseiam volumes muito grandes de água (LUZ et al, 2004). Devido ao impacto das atividades mineiras e metalúrgicas no meio ambiente, o uso racional dos recursos hídricos e o tratamento das águas residuais do processo de beneficiamento mineral têm sido temas muito relevantes.

Os efluentes líquidos gerados na mineração são compostos, em sua grande maioria, por sólidos em suspensão e diversificados tipos de reagentes que são utilizados principalmente nos processos de tratamento de minérios e, na sequência, no processamento metalúrgico dos concentrados obtidos (LUZ et al, 2004).

Em geral, os efluentes líquidos são descartados em barragens de rejeitos e este efluente deve ser tratado previamente, para remoção de contaminantes, nos casos em que a água possa ser reutilizada em alguma etapa do processo de beneficiamento do minério ou ser vertida em algum corpo hídrico, se aplicável.

Minerações de cobre na região de Carajás (Pará, Brasil) possuem grandes barragens para a disposição dos rejeitos provenientes do processo de concentração do minério de cobre, a flotação de sulfetos. Os principais minerais-minério de cobre presentes nos depósitos minerais desta região são os sulfetos calcopirita e bornita, gerados pela percolação de fluidos hidrotermais em rochas graníticas e vulcânicas (TAVARES et al, 2011). Este processo formou também minerais de ganga como anfibólios, fluorita e biotita, enriquecidos em flúor e cloro que são considerados impurezas no concentrado de cobre (TAVARES et al, 2011). A fluorita (fluoreto de cálcio, CaF_2) e a biotita (um filossilicato com fórmula química aproximada $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$) são os principais minerais que contêm flúor (TAVARES et al, 2011). A dissolução da fluorita e da biotita pode liberar o flúor (EARLY, 1999). O alumínio também pode ser liberado devido à lixiviação de rochas (SIQUEIRA, 2009). Devido à potencial liberação do flúor e do alumínio em determinadas condições de pH, estes elementos, na forma de íons F^- e Al^{3+} , podem ser encontrados no efluente líquido das barragens de minas de cobre. Em águas de abastecimento e residuárias, o alumínio também pode aparecer como resultado de processos de coagulação nos quais se utilizam sais de alumínio (SIQUEIRA, 2009).

A presença de fluoreto e alumínio em águas para consumo humano pode representar perigos à saúde. Em baixas concentrações, o fluoreto é benéfico à saúde, sendo utilizado na prevenção de cáries dentárias e para fortalecimento dos ossos. Entretanto, o consumo de fluoreto em água potável acima do limite permitido (1,5 mg/L) e por tempo prolongado pode causar doenças graves, como a fluorose dentária (DUBEY et al, 2018) e a fluorose óssea, uma doença metabólica crônica que afeta os ossos. Já espécies de alumínio presentes na água apresentam maior biodisponibilidade, sendo mais facilmente absorvidas no trato gastrointestinal, e suspeita-se que estejam ligadas a doenças do sistema nervoso como a doença de Parkinson, a esclerose lateral amiotrófica e o Alzheimer (ROSALINO, 2011). Daí a importância de se tratar efluentes antes de lançá-los na natureza.

Existem muitas tecnologias disponíveis de tratamento de efluentes e a escolha deve envolver os custos e a eficiência requerida (LUZ et al, 2004).

A remoção de flúor pode ser realizada por vários processos, incluindo adsorção, separação por membranas, eletrocoagulação e coagulação (DUBEY et al, 2018). Entre as técnicas mencionadas, a coagulação tem sido vastamente utilizada devido à sua simplicidade e alta eficácia, sendo o sulfato de alumínio e o cloreto de polialumínio (PAC), os coagulantes mais comumente empregados (DUBEY et al, 2018).

Frequentemente os processos de coagulação usam altas doses de sais de alumínio que, por suas características, geram a diminuição do pH (GONG et al, 2012). O ajuste do pH com bases se torna então necessário, já que a remoção do fluoreto é altamente dependente deste parâmetro (GONG et al, 2012). Desta forma, na coagulação, sais de alumínio e base são coadicionados, promovendo a hidrólise do Al^{3+} e a formação de partículas de precipitado de hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) que removem o fluoreto por adsorção, ou seja, o fluoreto é removido por ligação aos precipitados de hidróxido de alumínio. Entretanto, se o alumínio reage com o fluoreto antes da hidrólise do Al^{3+} , acontece primeiro a formação de complexos de fluoreto de alumínio, sendo o fluoreto removido na coprecipitação subsequente (GONG et al, 2012). A principal limitação da técnica de coagulação está relacionada à grande quantidade de alumínio residual que pode ficar na água tratada (DUBEY et al, 2018).

Neste processo de remoção do fluoreto, o alumínio dissolvido (íon Al^{3+}) presente no efluente líquido bruto e proveniente da dissociação iônica do sal de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) adicionado é também removido com o uso da base para ajuste do pH, neste caso, o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). O $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ao aumentar o pH, promove a precipitação química do Al^{3+} , pela formação de precipitado gelatinoso de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (QUEIROZ et al, 2016).

3.2. Materiais e Métodos

O efluente líquido da barragem foi coletado em bombonas de 50 litros. As bombonas recebidas foram misturadas de acordo com os recipientes disponíveis. Foram gerados três efluentes compostos (Composição I, II e III) que foram utilizados nos ensaios. A turbidez, o pH e as concentrações de alumínio e fluoreto nesses três efluentes são apresentados na (Tabela 1).

Tabela 1 – Caracterização das composições do efluente líquido bruto da barragem.

	Turbidez (NTU)	pH	Al dissolvido (mg/L)	Fluoreto (mg/L)
Efluente da Barragem Composição I	0,89	8,17	1,16	6,54
Efluente da Barragem Composição II	2,83	7,83	0,59	7,50
Efluente da Barragem Composição III	2,65	7,82	0,37	7,26

Os reagentes utilizados eram de grau analítico (para evitar contaminação com elementos químicos indesejáveis) e foram os mesmos utilizados na operação industrial da ETE.

A suspensão de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ a } 18 \text{ H}_2\text{O}$) foi preparada na concentração de 100 g/L e, após filtrada, foi analisada no ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) (Modelo 5110, Agilent) para determinação da concentração de Al no filtrado.

A suspensão de cal hidratada (hidróxido de cálcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2$) utilizada nos ensaios para ajuste de pH também foi preparada na concentração de 100 g/L. Foi considerada nos ensaios a faixa de pH entre 6 e 7 para a etapa de coagulação.

O floculante dosado na ETE e nos ensaios iniciais foi um polímero aniônico em emulsão (polímero A), com densidade de carga média, aproximadamente 30% de matéria ativa e alta massa molecular. De acordo com o andamento dos ensaios, a suspensão de polímero aniônico em emulsão foi substituída por uma solução de polímero aniônico em pó (polímero B), de densidade de carga média, aproximadamente 99% de matéria ativa e altíssima massa molecular. No preparo dos floculantes, foi considerada a concentração de 2 g/L. Posteriormente, foi verificado que a concentração de 0,5 g/L e o preparo imediatamente antes da realização dos ensaios favoreciam a dosagem dos polímeros e permitiam obter resultados mais reprodutivos e com maior confiabilidade.

Para ajuste da turbidez inicial do efluente líquido bruto foi utilizada uma bentonita cálcica natural composta por mais de 99% de aluminossilicatos. A suspensão de bentonita foi preparada a 45 g/L e deixada por duas horas em agitação, para hidratação.

Os ensaios de coagulação/floculação/decantação foram executados em equipamento de reatores estáticos de laboratório *Jar Test* (modelo 218-6, Ethik Technology), com 6 jarros com capacidade de 2 L cada, providos de eixos com paletas e rotações de variação programável entre 20 e 600 rpm. Foram usados filtros de laboratório de areia, que permitem a avaliação da qualidade do efluente filtrado (qualitativa). A programação do *Jar Test* e a dosagem dos produtos químicos foram realizadas de acordo com a

Figura 1.

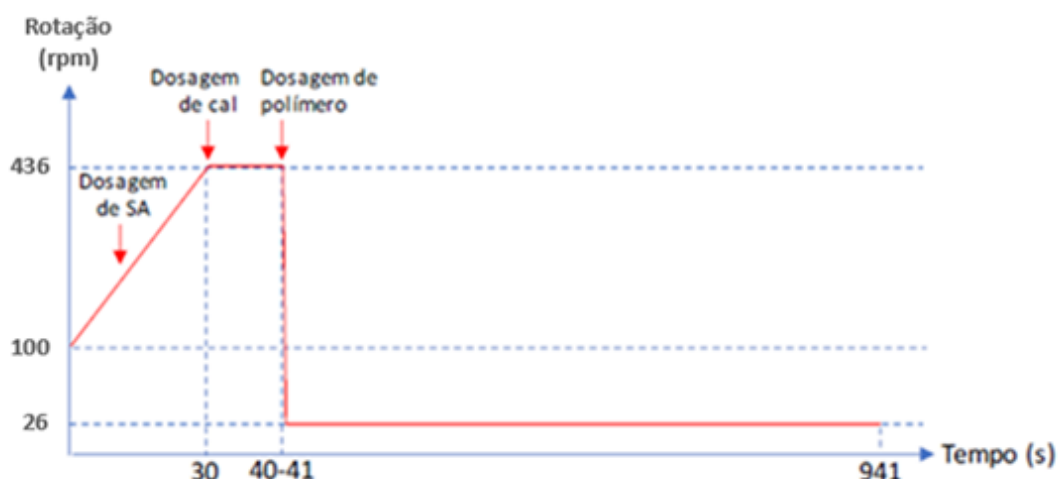


Figura 1 - Programação do *Jar Test* e tempos de dosagens de produtos químicos, sendo “SA” o sulfato de alumínio.

O tempo de floculação foi ajustado para 15 minutos. Na etapa de avaliação da sedimentação no *Jar Test*, a coleta do sobrenadante foi realizada em abertura frontal a 7 cm da base do jarro e obedecendo ao tempo de 1 min e 45 s. O tempo citado corresponde a uma velocidade de decantação de 4,0 cm/min, que leva em consideração o tempo médio de coleta da amostra e a altura do lodo, já considerando em escala industrial. Após aproximadamente 5 minutos de decantação foi iniciada a filtração em filtro de areia de laboratório.

As concentrações de fluoreto e alumínio foram medidas nos efluentes decantados e filtrados, sempre que pertinente. As análises de fluoreto foram realizadas imediatamente após os ensaios em equipamento de eletrodo de íon seletivo (modelo EA940, Orion), localizado próximo ao *Jar Test*. As análises de alumínio foram realizadas em ICP-OES (modelo 5110, Agilent), localizado em laboratório vizinho, portanto com maior tempo de resposta. Em algumas situações as análises de fluoreto foram utilizadas individualmente para escolha de condições e prosseguimento dos testes.

As análises de turbidez foram realizadas em turbidímetro (modelo DM-TU, Digimed) e as análises de pH em pHmetro (modelo M400, Mettler Toledo).

Após verificação da remoção de fluoreto e alumínio no efluente líquido tratado e otimizações de dosagens de bentonita e polímeros, testes qualitativos para verificar adensamento do lodo na sedimentação foram realizados em proveta. Para isto, imediatamente após a floculação, o conteúdo de cada jarro do *Jar Test* foi despejado cuidadosamente em provetas até atingir o volume máximo de 1 L. As provetas continham uma régua adaptada e as alturas do lodo eram anotadas de 1 em 1 min até 2 h de sedimentação, para efluentes floculados com os polímeros aniônicos em emulsão e em pó (A e B), sem e com bentonita.

3.3. Resultados e Discussões

A primeira batelada de ensaios em *Jar Test* permitiu verificar o comportamento da remoção de fluoreto e alumínio do efluente líquido bruto com baixa turbidez (sem bentonita) e utilizando como referência as dosagens de reagentes previstas no projeto e dosadas na operação da ETE. As dosagens da suspensão de sulfato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ a } 18 \text{ H}_2\text{O}$) foram de 500 mg/L e 550 mg/L, com variações da dosagem de cal hidratada, mas respeitando a faixa ótima de pH da coagulação entre 6 e 7. A solução de sulfato de alumínio hidratado de 100 g/L

foi analisada no ICP-OES e apresentou resultado de aproximadamente 10 g/L de alumínio, indicando que as dosagens de alumínio no *Jar Test* foram de aproximadamente 50 mg/L e 55 mg/L, respectivamente. A dosagem da suspensão do polímero aniônico em emulsão (polímero A) foi de 2 mg/L em todos os ensaios. Para avaliação nos ensaios iniciais foram consideradas apenas as concentrações de fluoreto dos efluentes decantados e filtrados, mostrados na **Figura 2**. O efluente líquido bruto utilizado nos testes foi o da composição I, com 6,54 mg/L de fluoreto total.

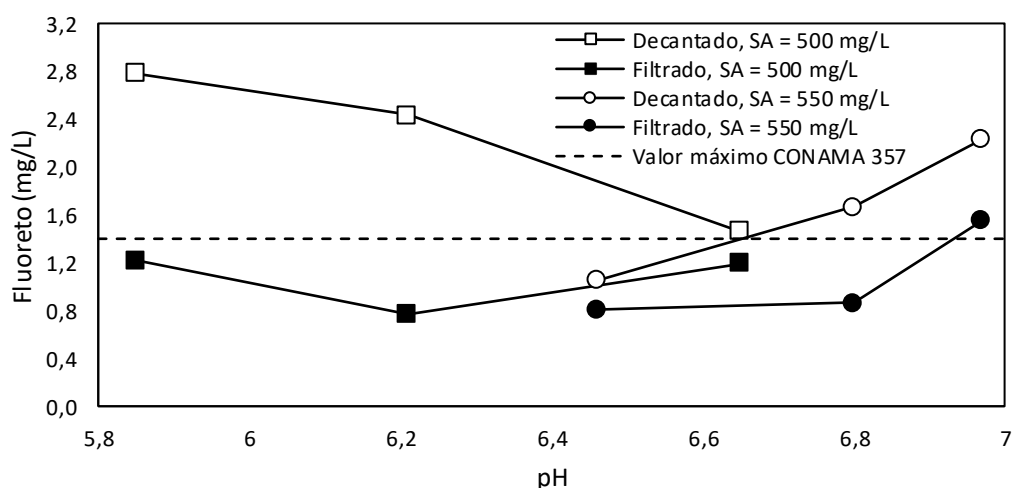


Figura 2 – Concentrações de fluoreto total nos efluentes decantados e filtrados com dosagens de sulfato de alumínio (SA) de 500 mg/L e 550 mg/L. O efluente líquido bruto continha 6,54 mg/L de fluoreto. O valor máximo permitido na CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2 para fluoreto total (1,4 mg/L) está indicado no gráfico.

A **Figura 2** mostra que houve remoção de fluoreto com concentrações satisfatórias no efluente filtrado (abaixo de 1,4 mg/L) em praticamente todos os ensaios, com exceção do ensaio realizado com pH 7,0. Isso indica que a rota de processo de tratamento físico-químico da ETE pode atingir os limites estabelecidos pelo CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2 para a concentração de fluoreto no efluente tratado. Entretanto, o efluente decantado é o principal parâmetro a ser avaliado, já que o problema da ETE são os flocos que ressuspendem no decantador e são carregados para os filtros, colmatando-os e prejudicando a remoção efetiva do fluoreto e alumínio. Os filtros devem servir apenas como um polimento final, ou seja, devem reter apenas alguns poucos flocos remanescentes. Neste caso, as concentrações de fluoreto no efluente decantado com a dosagem de sulfato de alumínio hidratado de 550 mg/L foram menores, com um dos valores atendendo à norma. Dessa forma, a dosagem de 550 mg/L de sulfato de alumínio hidratado foi a dosagem adotada para os próximos ensaios. Foi verificado também que, quanto mais próximo do pH de 6,5, mais baixas são as concentrações de fluoreto,

demonstrando a importância de manter o pH da coagulação dentro da faixa de 6 a 7, buscando o meio-termo. Para a dosagem de sulfato de alumínio hidratado de 550 mg/L, a dosagem de cal hidratada de 160 mg/L apresentou o pH mais próximo de 6,5. A remoção de fluoreto do efluente líquido bruto é muito dependente do pH.

Na segunda batelada de ensaios, foi considerado avaliar a dosagem de bentonita que forneceria um efluente da barragem com turbidez inicial dentro dos parâmetros do projeto da ETE (entre 2 NTU e 200 NTU). Dosagens de 90 mg/L a 360 mg/L de bentonita a partir da suspensão de 45 g/L foram realizadas no efluente da barragem. O efluente líquido bruto utilizado também foi o da composição I, com 0,89 NTU de turbidez. Os resultados são visualizados na **Figura 3** abaixo.

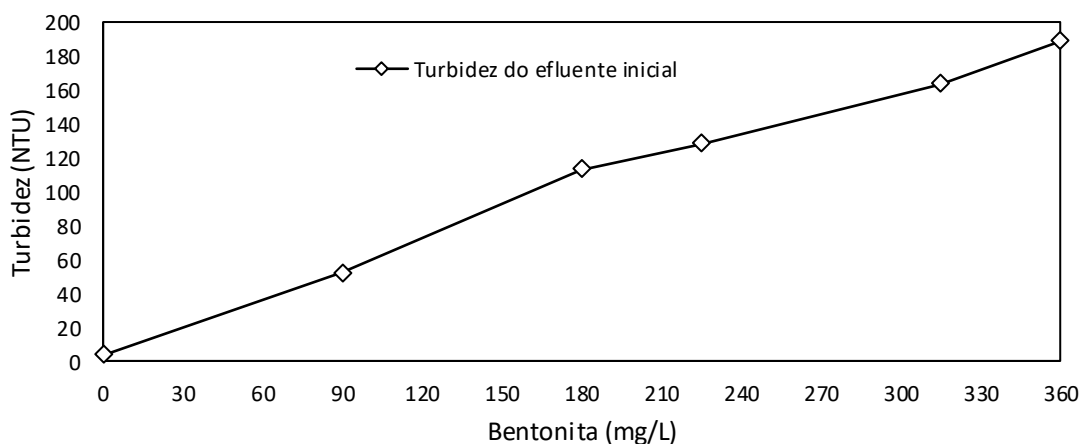


Figura 3 – Variações da dosagem de bentonita no efluente da barragem e valores de turbidez obtidos. O efluente líquido bruto apresentava turbidez de 0,89 NTU.

Na **Figura 3** percebe-se que, para todas as dosagens de bentonita, foram obtidos valores de turbidez dentro da faixa desejada de 2 NTU a 200 NTU. Foi escolhida então a dosagem de 180 mg/L de bentonita, com valor intermediário de turbidez de 113 NTU, para continuidade dos ensaios.

Na terceira batelada de ensaios, foram mantidas as melhores condições obtidas nos ensaios anteriores para a dosagem de sulfato de alumínio hidratado, cal hidratada e bentonita, de 550 mg/L, 160 mg/L e 180 mg/L, respectivamente. O efluente líquido bruto utilizado continuou sendo o de composição I, com 6,54 mg/L de fluoreto. Variou-se então as dosagens da suspensão

do polímero aniônico em emulsão (polímero A) de 0 mg/L a 2,5 mg/L. Apenas as análises de fluoreto foram utilizadas para avaliação dos resultados, mostrados na **Figura 4**.

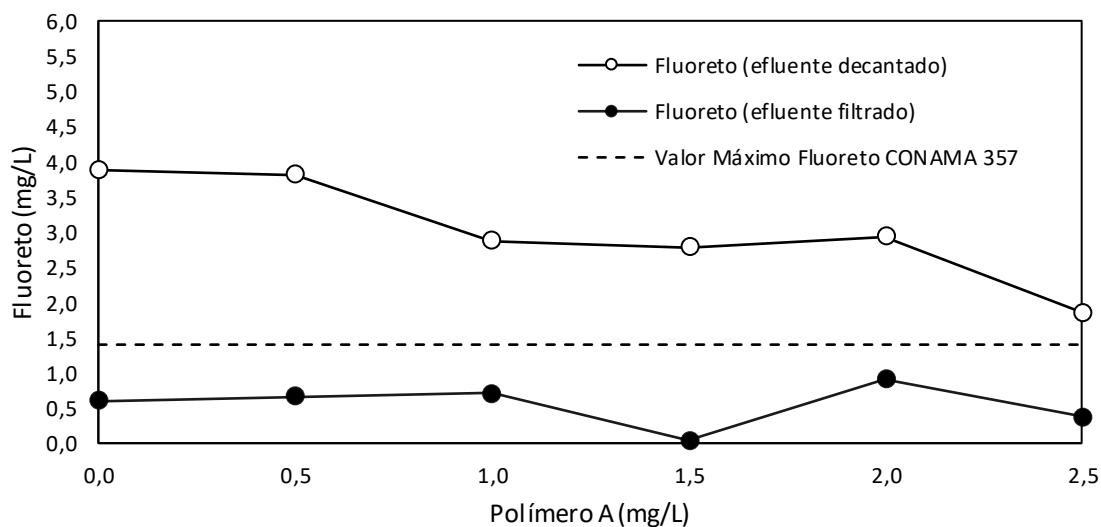


Figura 4 – Concentrações de fluoreto total nos efluentes decantados e filtrados para valores fixos de dosagens de sulfato de alumínio (550 mg/L), cal (160 mg/L), bentonita (180 mg/L) e variações nas dosagens do polímero A de 0 a 2,5 mg/L. O efluente líquido bruto continha 6,54 mg/L de fluoreto. O valor máximo permitido na CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2 para fluoreto total (1,4 mg/L) está indicado no gráfico.

Na **Figura 4** percebe-se que as concentrações de fluoreto no efluente filtrado ficaram abaixo do valor máximo permitido, entretanto, as concentrações ficaram acima no efluente decantado. Observa-se também que quanto maior a dosagem de polímero, menores são as concentrações de fluoreto, indicando que dosagens superiores a 2,5 mg/L podem gerar efluentes decantados com concentrações de fluoreto atendendo à especificação da norma aplicável.

Desta forma, na quarta batelada de ensaios, repetiram-se as condições do ensaio anterior, aumentando a dosagem de polímero A para valores entre 3,5 e 12,0 mg/L. Os ensaios começaram a apresentar resultados inconsistentes. Verificou-se que a concentração inicial do polímero de 2,0 g/L estava prejudicando a dosagem e que a preparação muito antecipada da suspensão do polímero também estava influenciando no resultado. Assim, foi otimizada a preparação do polímero para ser realizada próxima à realização dos ensaios e em concentração de 0,5 g/L. Também foi otimizada a dosagem de bentonita para 90 mg/L, que diminuiu pela metade o consumo deste insumo, sem prejudicar o ensaio e forneceu uma turbidez ao efluente inicial de aproximadamente 60 NTU. Os resultados dos ensaios com as otimizações são mostrados na **Figura 5**. O efluente líquido bruto utilizado foi o da composição II, com 7,5 mg/L

de fluoreto. Todo o efluente líquido da composição I já tinha sido consumido nos ensaios anteriores.

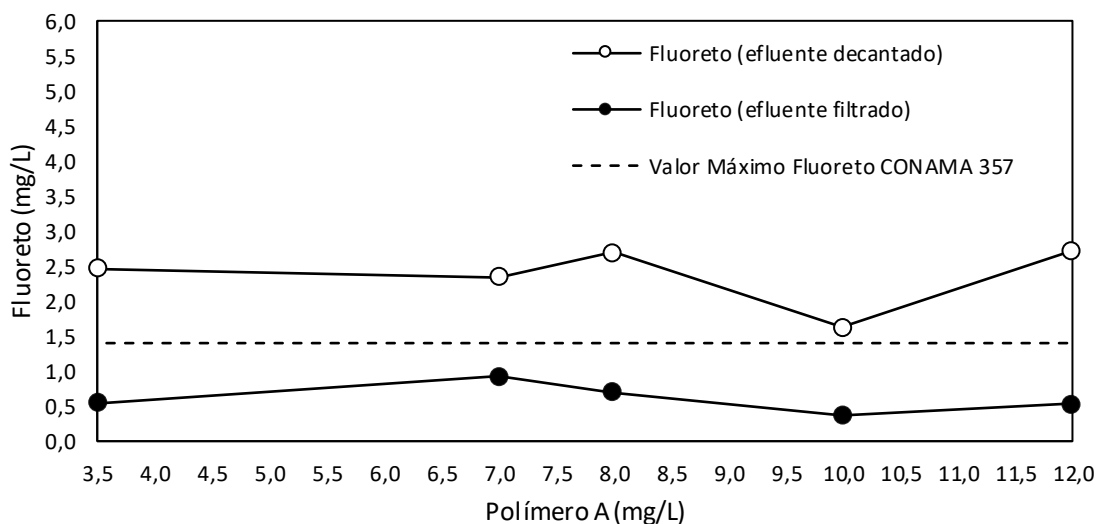


Figura 5 – Concentrações de fluoreto total nos efluentes decantados e filtrados para valores fixos de dosagens de sulfato de alumínio (550 mg/L), cal (160 mg/L), bentonita (90 mg/L) e variações nas dosagens do polímero A de 3,5 mg/L a 12,0 mg/L. O efluente líquido bruto continha 7,5 mg/L de fluoreto. O valor máximo permitido na CONAMA n° 357/05 – Água Doce – Classe 2 para fluoreto total (1,4 mg/L) está indicado no gráfico.

Foi verificado na **Figura 5** que a dosagem de polímero A, que forneceu a concentração de fluoreto mais baixa, foi a de 10 mg/L. Dosagens altas de polímero também podem representar problemas de colmatção dos filtros. Desta forma optou-se por testar outro polímero aniônico (polímero B, fornecido em pó) que possui maior massa ativa e, portanto, necessitaria de menor dosagem.

A quinta batelada de ensaios foi realizada, portanto, com as melhores condições obtidas nos ensaios anteriores para a dosagem de sulfato de alumínio, cal e bentonita, de 550 mg/L, 160 mg/L e 90 mg/L, respectivamente, variando-se as dosagens da solução do polímero B entre 1,0 mg/L e 3,0 mg/L. Os resultados obtidos indicam que a melhor dosagem do polímero B, com resultados mais baixos de fluoreto no efluente decantado, é 2,0 mg/L, conforme **Figura 6**.

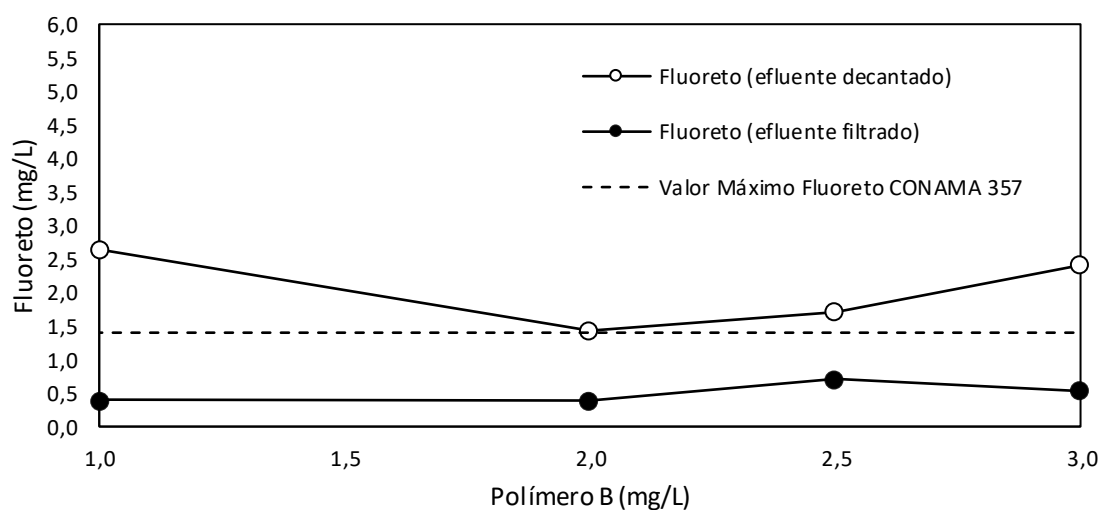


Figura 6 – Concentrações de fluoreto total nos efluentes decantados e filtrados para valores fixos de dosagens de sulfato de alumínio (550 mg/L), cal (160 mg/L), bentonita (90 mg/L) e variações nas dosagens do polímero B de 1,0 mg/L a 3,0 mg/L. O efluente líquido bruto continha 7,5 mg/L de fluoreto. O valor máximo permitido na CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2 para fluoreto total (1,4 mg/L) está indicado no gráfico.

Verificou-se que o uso do polímero B proporcionou menor teor de fluoreto no efluente decantado (1,4 mg/L) com menor dosagem (2,0 mg/L) enquanto o uso do polímero A proporcionou maior teor de fluoreto no efluente decantado (1,6 mg/L) e a dosagem foi bem maior (10,0 mg/L).

Após verificar as melhores dosagens dos polímeros A e B para a remoção de fluoreto, passou-se a investigar a remoção também do alumínio, de resposta analítica mais demorada.

Na sexta batelada de ensaios manteve-se as melhores dosagens de sulfato de alumínio, cal e polímero A, de 550 mg/L, 160 mg/L e 10 mg/L, respectivamente, definidas na quarta batelada de ensaios e variou-se as dosagens de bentonita de 22,5 mg/L até 225 mg/L (turbidez de 6,5 NTU a 133 NTU). Utilizou-se o efluente inicial da composição II, com 7,5 mg/L para fluoreto total e 0,59 mg/L para alumínio dissolvido. As concentrações de fluoreto total foram medidas nos efluentes decantados e filtrados e as concentrações de alumínio dissolvido foram medidas nos efluente filtrados. Os resultados são mostrados na **Figura 7**.

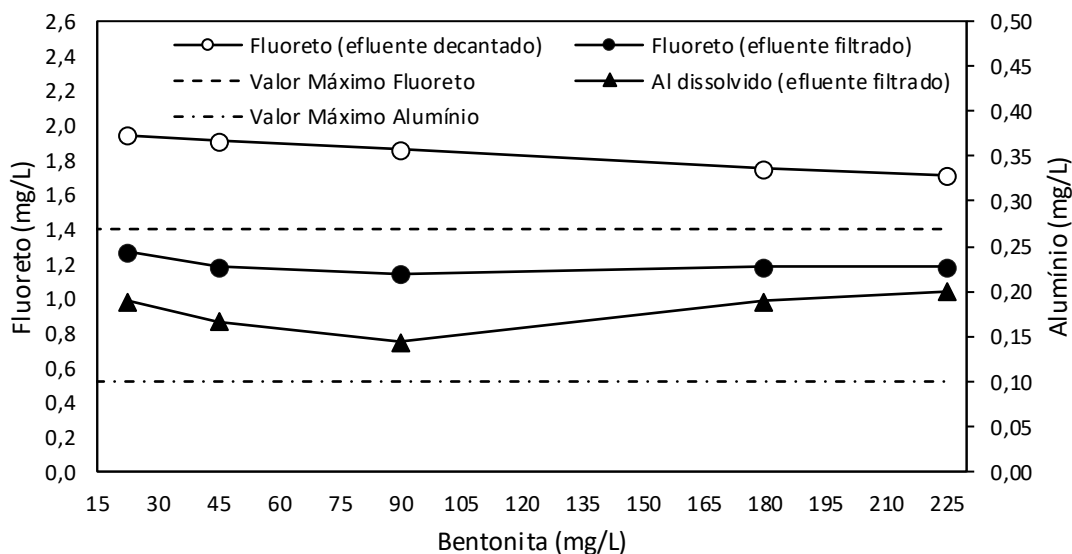


Figura 7 – Concentrações de fluoreto total nos efluentes decantados e filtrados e de alumínio dissolvido nos efluentes filtrados para valores fixos de dosagens de sulfato de alumínio (550 mg/L), cal (160 mg/L) e polímero A (10 mg/L) e variações nas dosagens de bentonita de 22,5 mg/L a 225 mg/L. O efluente líquido bruto continha 7,5 mg/L de fluoreto total e 0,59 mg/L de alumínio dissolvido. Os valores máximos permitidos na CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2 para fluoreto total (1,4 mg/L) e alumínio dissolvido (0,1 mg/L) estão indicados no gráfico.

Verificou-se que as concentrações de fluoreto no efluente filtrado ficaram todas abaixo do valor máximo permitido na norma aplicável, mas para o fluoreto do efluente decantado e o alumínio do efluente filtrado, os valores ficaram acima. O melhor resultado foi obtido para a dosagem de 90 mg/L de bentonita (~60 NTU).

Definida a melhor dosagem de bentonita (90 mg/L), foi então realizada a sétima batelada de ensaios, nas mesmas condições anteriores para dosagem de sulfato de alumínio e cal e com o mesmo efluente inicial (composição II), variando-se agora as dosagens do polímero A entre 4,0 mg/L e 14,0 mg/L. As concentrações de fluoreto total foram medidas nos efluentes decantados e filtrados e as concentrações de alumínio dissolvido foram medidas nos efluentes filtrados. Os resultados são mostrados na **Figura 8**.

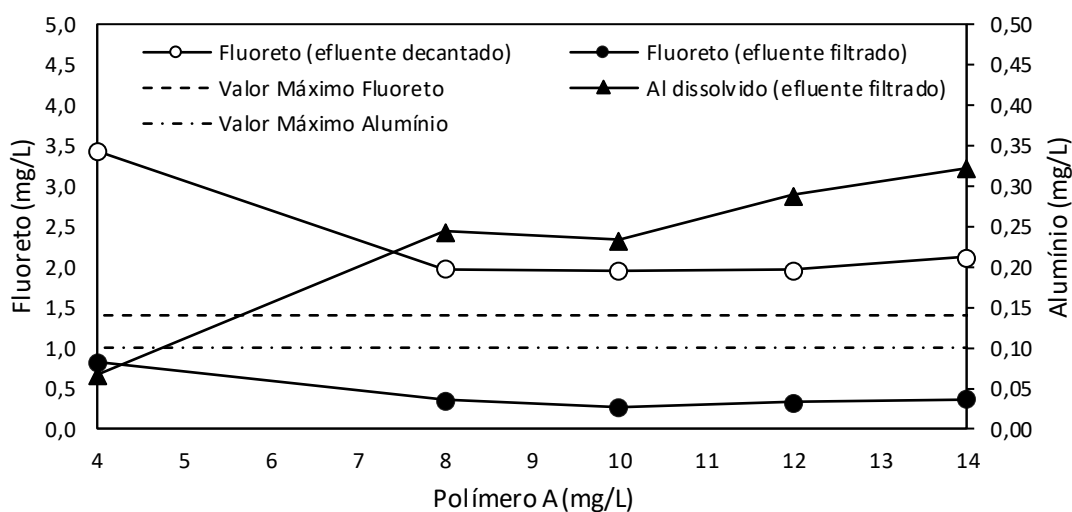


Figura 8 – Concentrações de fluoreto total nos efluentes decantados e filtrados e de alumínio dissolvido nos efluentes filtrados para valores fixos de dosagens de sulfato de alumínio (550 mg/L), cal (160 mg/L) e bentonita (90 mg/L) e variações nas dosagens de polímero A de 4,0 mg/L a 14,0 mg/L. O efluente líquido bruto continha 7,5 mg/L de fluoreto total e 0,59 mg/L de alumínio dissolvido. Os valores máximos permitidos pela CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2 para fluoreto total (1,4 mg/L) e alumínio dissolvido (0,1 mg/L) estão indicados no gráfico.

Analisando os dados da **Figura 8** percebe-se que a dosagem de polímero A de 4 mg/L garantiu o atingimento das concentrações de fluoreto total e alumínio dissolvido aos limites estabelecidos na norma aplicável, mas a concentração de fluoreto no efluente decantado ficou muito alta. Para as demais dosagens do polímero A novamente o fluoreto dos efluentes decantados e o alumínio dissolvido dos efluentes filtrados não atenderam à norma aplicável e a melhor dosagem do polímero A foi de 10 mg/L, obtendo-se 1,95 mg/L de fluoreto total no efluente decantado, 0,26 mg/L de fluoreto total no efluente filtrado e 0,23 mg/L de alumínio dissolvido no efluente filtrado. Com estes últimos resultados, percebe-se que com a adição do polímero A não será possível atingir os teores desejados de alumínio dissolvido no efluente filtrado ($< 0,1$ mg/L) e de fluoreto total no efluente decantado ($< 1,4$ mg/L).

Na oitava batelada de ensaios manteve-se as melhores dosagens de sulfato de alumínio, cal e polímero B, de 550 mg/L, 160 mg/L e 2,0 mg/L, respectivamente, definidas na quinta batelada e variou-se as dosagens de bentonita de 22,5 mg/L até 225 mg/L (turbidez de 6,8 NTU a 143 NTU). Utilizou-se o efluente inicial da composição III, com 7,26 mg/L para fluoreto total e 0,37 mg/L para alumínio dissolvido. As concentrações de fluoreto total foram medidas nos efluentes decantados e filtrados e as concentrações de alumínio dissolvido foram medidas nos efluentes filtrados. Os resultados são mostrados na **Figura 9**.

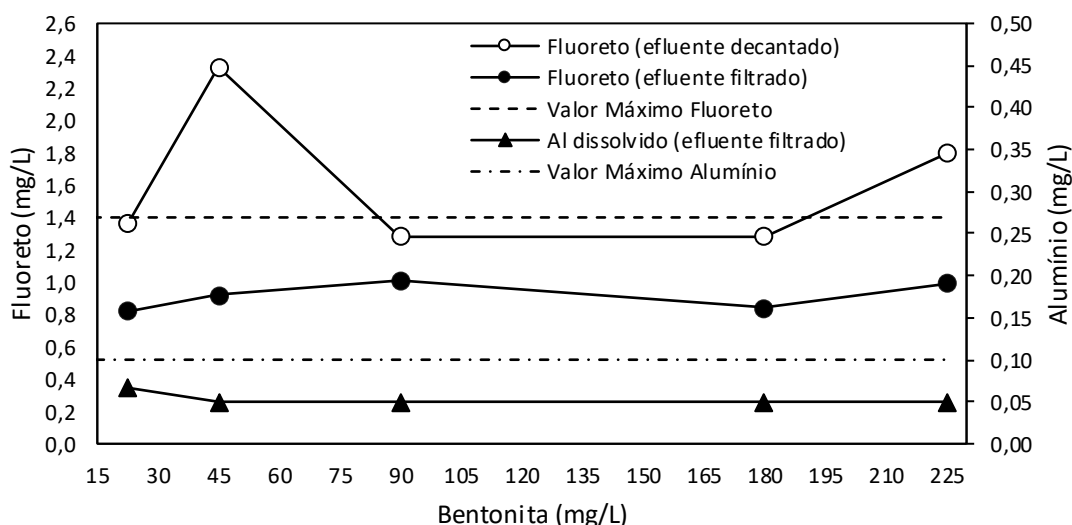


Figura 9 – Concentrações de fluoreto total nos efluentes decantados e filtrados e de alumínio dissolvido nos efluentes filtrados para valores fixos de dosagens de sulfato de alumínio (550 mg/L), cal (160 mg/L) e polímero B (2,0 mg/L) e variações nas dosagens de bentonita de 22,5 mg/L a 225 mg/L. O efluente líquido bruto continha 7,26 mg/L de fluoreto total e 0,37 mg/L de alumínio dissolvido. Os valores máximos permitidos pela CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2 para fluoreto total (1,4 mg/L) e alumínio dissolvido (0,1 mg/L) estão indicados no gráfico.

Observa-se na **Figura 9**, que com o uso do polímero B as concentrações de fluoreto total e alumínio dissolvido nos efluentes filtrados atenderam à norma aplicável para todas as dosagens de bentonita. Para o fluoreto total dos efluentes decantados, verifica-se um valor anômalo na dosagem de 45 mg/L de bentonita, mas para as dosagens de 90 mg/L e 180 mg/L, os valores foram satisfatórios, atendendo à CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2. Assim, foi escolhida a dosagem de 90 mg/L de bentonita, por ser a mais baixa, com concentrações finais de 1,01 mg/L de fluoreto total e <0,05 mg/L de alumínio dissolvido no efluente filtrado e 1,28 mg/L de fluoreto total no efluente decantado.

Na nona batelada de ensaios otimizou-se a dosagem do polímero B, no intuito de verificar a menor dosagem possível com a melhor resposta aos testes. Foram mantidas fixas as dosagens de sulfato de alumínio (550 mg/L), cal (160 mg/L) e bentonita (90 mg/L). As dosagens do polímero B variaram entre 0,5 mg/L e 2,5 mg/L. O efluente inicial utilizado também foi o de composição III, com 7,26 mg/L para fluoreto total e 0,37 mg/L para alumínio dissolvido. Os resultados são mostrados na **Figura 10**.

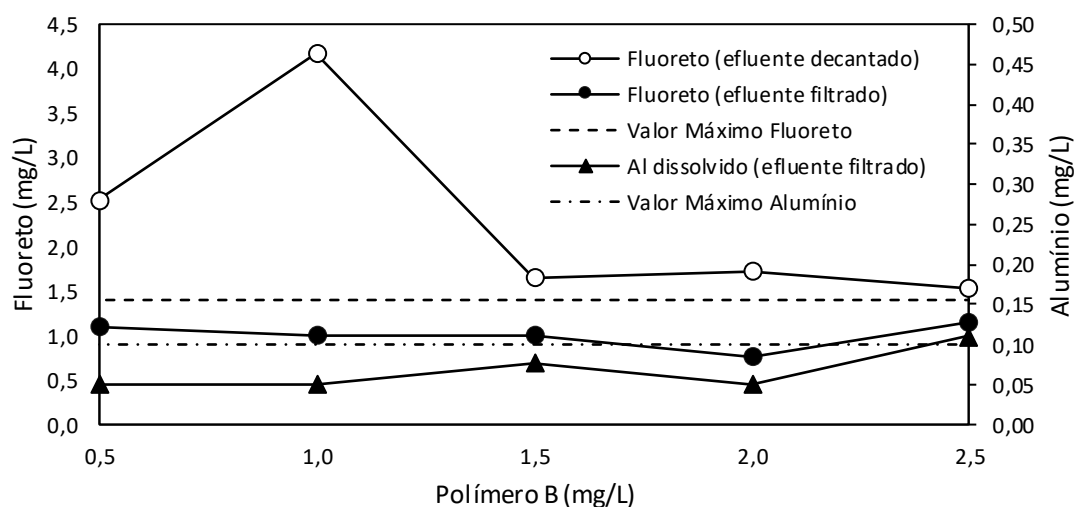


Figura 10 – Concentrações de fluoreto total nos efluentes decantados e filtrados e de alumínio dissolvido nos efluentes filtrados para valores fixos de dosagens de sulfato de alumínio (550 mg/L), cal (160 mg/L) e bentonita (90 mg/L) e variações nas dosagens de polímero B de 0,5 mg/L a 2,5 mg/L. O efluente líquido bruto continha 7,26 mg/L de fluoreto total e 0,37 mg/L de alumínio dissolvido. Os valores máximos permitidos pela CONAMA n° 357/05 – Água Doce – Classe 2 para fluoreto total (1,4 mg/L) e alumínio dissolvido (0,1 mg/L) estão indicados no gráfico.

Verifica-se na **Figura 10** que, na nona batelada de ensaios, as concentrações de fluoreto total nos efluentes filtrados atenderam à norma aplicável para todas as dosagens do polímero B, as concentrações de alumínio dissolvido nos efluentes filtrados atenderam à norma para as dosagens até 2,0 mg/L do polímero B e as concentrações de fluoreto total nos efluentes decantados ficaram acima do valor máximo permitido, mas próximos dele para as dosagens de 1,5 mg/L a 2,5 mg/L do polímero B. Desta forma, a dosagem otimizada do polímero B é de 1,5 mg/L, obtendo-se as concentrações de 1,01 mg/L de fluoreto total e 0,08 mg/L de alumínio dissolvido no efluente filtrado e 1,65 mg/L de fluoreto total no efluente decantado.

Os resultados indicaram que o polímero B é mais eficiente na remoção do fluoreto e do alumínio, obtendo resultados satisfatórios para estes parâmetros avaliados.

Após otimizadas as dosagens de cada polímero (A e B), foram realizadas bateladas de ensaios no *Jar Test* para verificar as velocidades de clarificação e de adensamento do lodo, sem e com adição de bentonita. As condições de cada ensaio estão listadas na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Condições dos ensaios de avaliação da velocidade de clarificação e de adensamento do lodo.

Batelada	Jarro	Efluente inicial - Composição	Dosagens (mg/L)				Turbidez (NTU)
			Sulfato de Alumínio	Cal	Polímero	Bentonita	
10	1	II	550	160	(A) 10	-	3,14
	2	II	550	160	(A) 10	90	59,77
11	1	III	550	160	(B) 1,5	-	2,42
	2	III	550	160	(B) 1,5	90	63,66

Em cada ensaio da **Tabela 2**, imediatamente após a floculação, o conteúdo de cada jarro foi despejado cuidadosamente em provetas até atingir o volume máximo de 1 L. As provetas continham uma régua adaptada e as alturas do lodo foram anotadas de 1 em 1 min até 2 h de sedimentação. Os resultados obtidos estão mostrados na **Figura 11** para o tempo até 20 minutos.

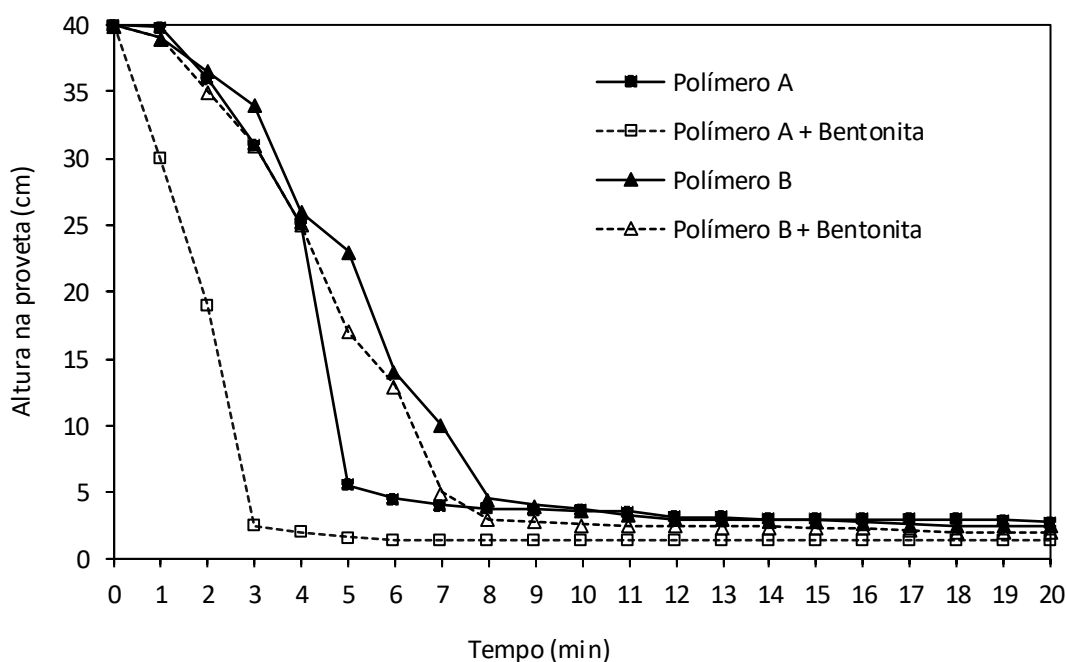


Figura 11 – Altura do lodo, medida na proveta, para os ensaios com os polímeros A (dosagem 10 mg/L) e B (dosagem 1,5 mg/L), sem e com bentonita.

Analisando o gráfico da **Figura 11** verifica-se um ganho significativo de velocidade de sedimentação e adensamento do lodo quando o polímero A é combinado com a bentonita e mesmo sem bentonita, o polímero A obteve resultados melhores de sedimentação que o polímero B. Para o polímero B também houve um ganho de velocidade de sedimentação ao

adicionar bentonita, mas foi bem menos significativa. Os melhores resultados para o polímero A podem estar relacionados à dosagem bem mais alta deste flocculante. Entretanto, conforme comentado anteriormente, dosagens altas de flocculante são prejudiciais aos filtros da etapa posterior à floculação e, mesmo apresentando melhor desempenho na velocidade de sedimentação, os resultados de remoção de fluoreto e alumínio utilizando o polímero A foram piores e não satisfatórios em relação aos resultados obtidos utilizando o polímero B.

Após avaliação dos resultados obtidos nas onze bateladas de ensaio, verifica-se que a bentonita contribui para uma maior velocidade de sedimentação e adensamento do lodo na etapa de decantação, e que o polímero B (aniônico, fornecido em pó) é o mais indicado para uso por apresentar maior eficiência de remoção de fluoreto e alumínio do que o polímero A (aniônico, fornecido em emulsão). Entretanto, vale ressaltar que o polímero B apresentou um ganho de sedimentação com bentonita pouco representativo e que testes com polímero B sem bentonita precisam ser explorados. Outro ponto a ressaltar é que a concentração máxima de alumínio dissolvido permitida pela norma aplicável (0,1 mg/L) é muito baixa e alguns resultados obtidos ficaram pouco abaixo deste limite, indicando que pequenas variações do processo podem comprometer a eficácia de remoção deste elemento.

A técnica envolvida nos ensaios em *Jar Test* realizados para remoção do fluoreto e do alumínio dissolvido do efluente bruto da barragem é a coagulação. No processo mais comum de coagulação, o fluoreto pode ser removido por adsorção ao precipitado de hidróxido de alumínio formado pela hidrólise dos íons Al^{3+} com o aumento do pH após adição da cal hidratada. Entretanto, o sulfato de alumínio foi adicionado ao efluente contendo fluoreto e só depois foi adicionada a cal para ajuste do pH. A adição do sulfato de alumínio diminui o pH do efluente para valores próximos a pH 5. Nesta condição, há a formação de complexos entre o Al e o F (Al-F). Com a adição da cal para subir o pH para valores entre 6 e 7, íons OH^- passam a ser presentes no meio e os complexos Al-F são parcialmente dissociados em íons Al^{3+} , F^- e outras espécies, como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{AlF}(\text{OH})^+$ (GONG et al, 2012). Da reação destas espécies com o OH^- , são formados novos precipitados de Al-F-OH, conforme mostrado nas equações (1) – (4) (GONG et al, 2012).





Como mostrado nas equações (1) – (4), comparando com Al^{3+} , os complexos Al-F reagem com menos OH^- e então agem como o núcleo precursor do coprecipitado. Os complexos e o flúor livre foram coprecipitados ou incorporados no coprecipitado e a remoção do flúor foi alcançada (GONG et al, 2012). Estas observações foram obtidas por um estudo para avaliação da complexação dos íons fluoreto na coagulação, por método de titulação (GONG et al, 2012).

A previsão da formação dos precipitados de Al-F-OH das equações (1) – (4) também pode ser verificada no diagrama de fração-pH (pH entre 4 e 5, aproximadamente) mostrado na **Figura 12** para espécies de alumínio à temperatura fixa de 25°C e concentração total de cátions de alumínio de $5\mu\text{M}$, o que corrobora com as observações do método de titulação.

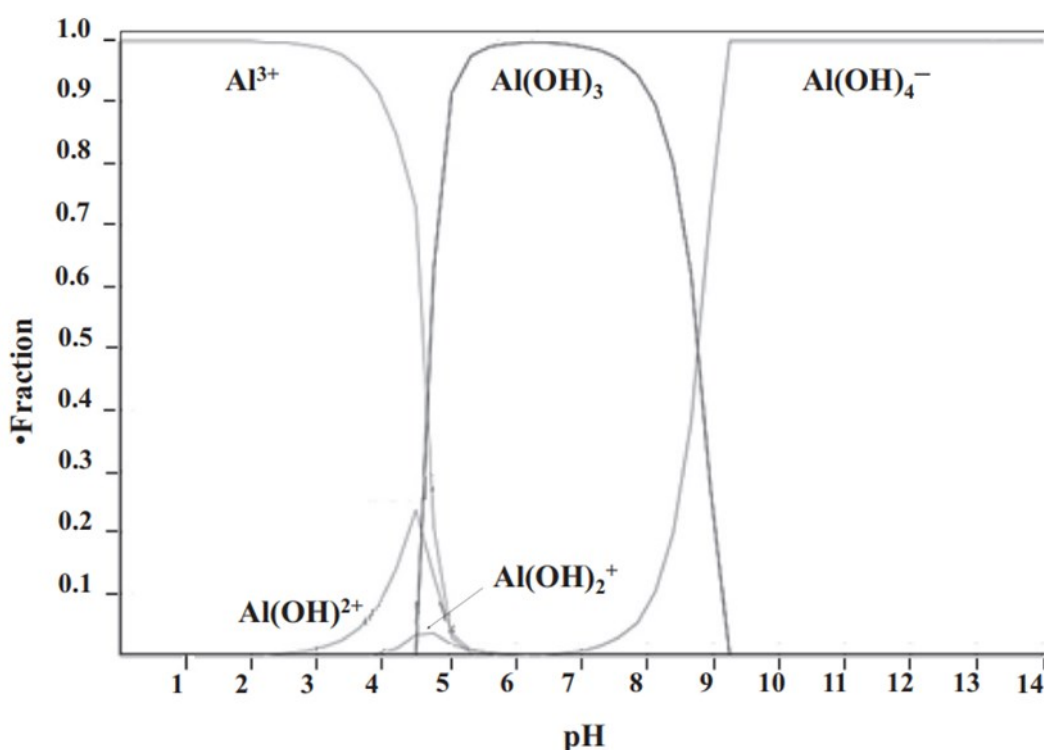


Figura 12 – Diagrama de fração-pH para espécies de alumínio em solução aquosa. $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Al}^{3+}] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (SANDOVAL et al, 2021).

Pelo diagrama da **Figura 12**, na faixa de pH 5,5-8,5, a principal espécie observada é o hidróxido de alumínio insolúvel (SANDOVAL et al, 2021). Quanto mais próximo do pH 6,5 maior quantidade de alumínio está na forma insolúvel, garantindo a melhor remoção deste elemento e, conseqüentemente, do fluoreto. Isto explica a importância de se ajustar o pH para a faixa 6-

7 nos ensaios do *Jar Test*. Vale destacar também que em pH acima de 7 ocorre a competição entre os íons fluoreto e OH^- e o processo de coprecipitação é desfavorecido (GONG et al, 2012).

Estudos utilizando a técnica de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) para investigar as diferenças entre coprecipitados na coagulação e flocos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ mostraram que as bandas de Al-O foram afetadas pelo fluoreto, indicando o envolvimento da complexação de Al-F na coagulação (GONG et al, 2012). Já os espectros de FTIR dos flocos antes e depois da adsorção foram quase os mesmos, indicando que, na adsorção, o fluoreto foi removido por troca iônica de fluoreto com OH^- na superfície do $\text{Al}(\text{OH})_3$, e a estrutura química principal do $\text{Al}(\text{OH})_3$ permaneceu inalterada (GONG et al, 2012). A **Figura 13** mostra estes espectros de FTIR.

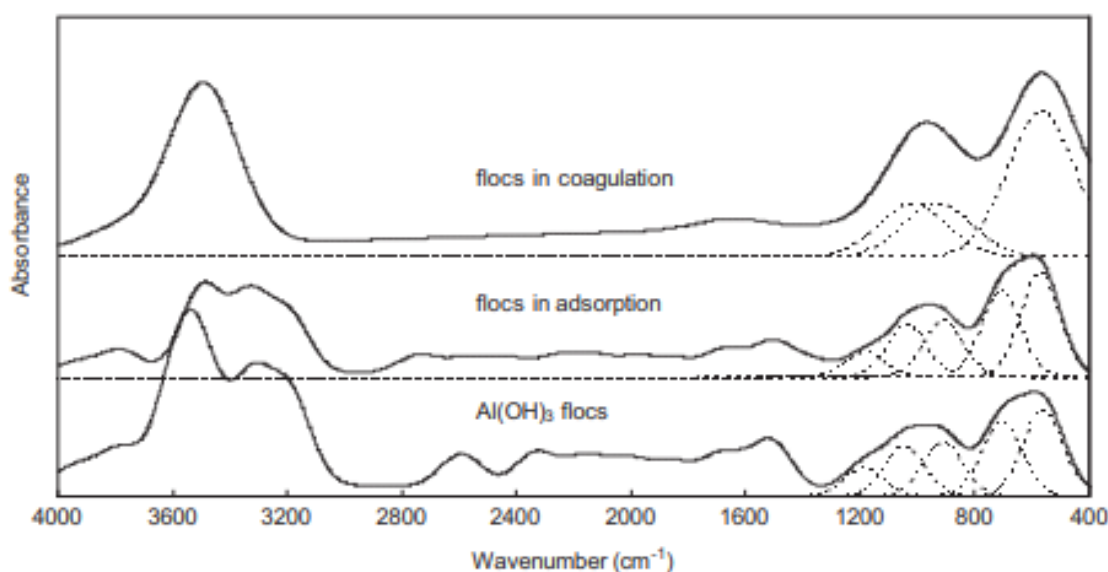


Figura 13 – Espectros de FTIR dos flocos na coagulação e na adsorção (as linhas tracejadas são os picos ajustados) (GONG et al, 2012).

Portanto há evidências de que um novo coprecipitado de Al-F-OH se formou e a coagulação com complexação mostrou maior eficiência, além de remoção mais rápida de fluoreto do que a adsorção em $\text{Al}(\text{OH})_3$ (GONG et al, 2012). Apesar de não se conhecer claramente o mecanismo, ficou implícito que a complexação de Al-F promoveu remoção de flúor na coagulação (GONG et al, 2012).

Baseado em resultados de testes experimentais He et al (2015) propuseram um esquema de como ocorreriam os mecanismos de coagulação e adsorção na remoção do fluoreto com o sal de alumínio, mostrado na **Figura 14**.

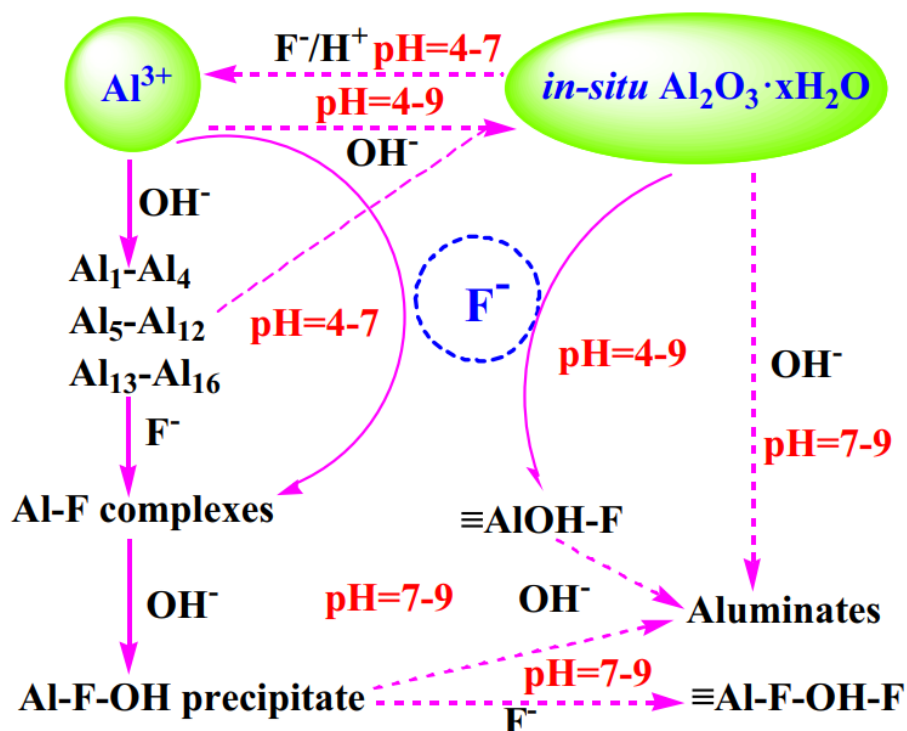


Figura 14 – Reações propostas para os mecanismos de remoção de fluoreto por coagulação e adsorção com alumínio (HE et al, 2015).

Conforme a **Figura 14**, no mecanismo de coagulação, a hidrólise de Al^{3+} e a formação de complexos Al-F ocorrem logo após dosagem de Al^{3+} em efluente contendo fluoreto. O pH baixo favorece a formação do complexo Al-F e o pH elevado aumenta a extensão da hidrólise de Al^{3+} , mas a hidrólise insuficiente de Al^{3+} em pH 4–6 contribui para a polimerização de Al^{3+} e formação de polímeros Al_2 – Al_4 , Al_5 – Al_{12} e Al_{13} – Al_{16} (esses polímeros também podem reagir com fluoreto para formar complexos Al–F) (HE et al, 2015). Em pH alto, esses polímeros de Al podem se transformar em $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo ou precipitar como Al-F-OH insolúvel, que podem absorver flúor. Além disso, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo formado pode conseguir a remoção de flúor por um mecanismo de adsorção para formar Al–OH–F. Em pH ainda mais elevado, ocorre a dissolução de $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al–F–OH e Al–OH–F em aluminatos (HE et al, 2015).

Já no mecanismo de adsorção, mostrado na **Figura 14**, ocorre a substituição dos grupos hidroxila da superfície por fluoreto, formando o Al–OH–F e contribuindo para a remoção do

fluoreto. A dissolução de Al-OH ocorre mesmo sem a presença de fluoreto, sendo mais significativa em $\text{pH} < 6$ e $\text{pH} > 8$. Entretanto a presença de fluoreto facilita a dissolução de Al-OH, principalmente na faixa de pH baixo (HE et al, 2015).

As reações dominantes entre Al e espécies de flúor são altamente dependentes do pH de equilíbrio e da relação de concentração entre flúor e alumínio, nos dois processos (HE et al, 2015).

4. CONCLUSÕES

Os ensaios de laboratório em *Jar Test* mostraram que a metodologia da ETE de tratamento do efluente da barragem para remoção de fluoreto e alumínio baseada nas etapas de complexação, coagulação, floculação, decantação e filtração é eficaz, quando se utiliza o polímero aniônico em pó (polímero B), combinado com a bentonita. As concentrações de fluoreto total (1,01 mg/L) e alumínio dissolvido (0,08 mg/L) no efluente tratado e filtrado ficaram abaixo dos valores máximos permitidos (1,4 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente) na norma aplicável CONAMA nº 357/05 – Água Doce – Classe 2. A concentração de fluoreto no efluente tratado e decantado foi de 1,65 mg/L, acima do limite, mas próximo a ele. Quanto mais baixa a concentração de fluoreto no efluente decantado melhor é para o processo, pois indica que a sedimentação está eficiente e não estão sendo carregados muitos flocos para os filtros, colmatando-os. E este é o provável problema que impede a eficiência da ETE industrial.

Utilizando o polímero aniônico em emulsão (polímero A), não se conseguiu a mesma eficiência, principalmente para o alumínio no efluente filtrado final, que ficou com concentração de 0,23 mg/L, acima da especificação. Importante ressaltar que a concentração máxima de alumínio prevista na norma é muito baixa (0,1 mg/L) e há risco de o alumínio residual do processo ultrapassá-la, mesmo com o polímero B.

O teste qualitativo de sedimentação em proveta indicou que a adição de bentonita para aumentar a turbidez do efluente inicial favoreceu a etapa de sedimentação, principalmente nos testes com o polímero A. Entretanto, não foi muito representativa para o polímero B e recomenda-se explorar mais os testes utilizando o polímero B com e sem bentonita. Importante destacar que a dosagem otimizada do polímero A foi de 10 mg/L, considerada alta e com potencial de também colmatar os filtros.

As dosagens otimizadas dos reagentes foram de 90 mg/L de bentonita para ajuste inicial da turbidez, 550 mg/L de sulfato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ a } 18 \text{ H}_2\text{O}$) na etapa de complexação do fluoreto, 160 mg/L de cal hidratada na etapa de coagulação e 1,5 mg/L de polímero B na etapa de floculação.

O mecanismo previsto de remoção do fluoreto e do alumínio é a coagulação com complexação, no qual o fluoreto é primeiro complexado com o sulfato de alumínio e o complexo Al-F atua

como precursor da coagulação gerando o coprecipitado Al-F-OH, e promovendo a remoção dos elementos desejados, que ficam retidos nas etapas de sedimentação e filtração (lodo).

Este mecanismo não é completamente conhecido, mas a existência do coprecipitado de Al-F-OH na etapa de coagulação foi comprovada por testes de FTIR realizados por outros autores, em estudos anteriores. O comportamento deste coprecipitado na análise por FTIR foi diferente do precipitado de Al(OH)_3 que também remove o fluoreto, mas por adsorção. Para remover o fluoreto por adsorção é necessário coagular o sulfato de alumínio com adição de cal hidratada para formar o Al(OH)_3 e então misturar com o efluente contendo o fluoreto. A coagulação com complexação é considerado um método mais eficiente e mais rápido do que a adsorção em Al(OH)_3 .

REFERÊNCIAS

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, Brasília. **RESOLUÇÃO Nº 357**, de 17 de março de 2005. 27p. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcdaltrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em: 15 jun. 2022.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, Brasília. **RESOLUÇÃO Nº 430**, de 13 de maio de 2011. 9p. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 15 jun. 2022.

DUBEY, S.; AGARWAL, M.; GUPTA, A.B. **Experimental investigation of Al-F species formation and transformation during coagulation for fluoride removal using alum and PACl**. Journal of Molecular Liquids. Jaipur, n. 266, p.349–360, jun. 2018.

EARY, L. E. **Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes**. Applied Geochemistry. Fort Collins, n. 14, p.963-987, apr. 1999.

GONG, W.; QU, J.; LIU, R.; LAN, H. **Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Beijing, n. 395, p.88–93, 2012.

HE, Z.; LIU, R.; XU, J.; LIU, H.; QU, J. **Defluoridation by Al-based coagulation and adsorption: Species transformation of aluminum and fluoride**. Separation and Purification Technology. Beijing, n. 148, p.68-75, may 2015.

LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S.L.M. **Tratamento de Minérios**. 4ª Edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p.639-685.

QUEIROZ, S.C.B.; PIMENTA, M.N.; SILVA, G.G.; GARCIA, V.; OLIVEIRA, A. **Remoção de alumínio em águas para abastecimento público por meio de precipitação química com hidróxido de cálcio**. Universidad Nacional Autónoma de México. Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales, v. 9, p.89-106, 2016.

ROSALINO, M.R.R. **Potenciais Efeitos da Presença de Alumínio na Água de Consumo Humano**. Lisboa: Universidade de Lisboa, 2011. 65p. (Dissertação, Mestrado, Engenharia do Ambiente, Perfil Sanitária).

SANDOVAL, M.A.; FUENTES, R.; THIAM, A.; SALAZAR, R. **Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review**. Science of the Total Environment. Guanajuato, n. 753, 142108, 2021.

SIQUEIRA, M.E.T. **Estudo da utilização de coagulantes naturais e químicos em uma estação de tratamento de água piloto (ETA-Piloto)**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2009. 91p. (Dissertação, Mestrado, Desenvolvimento de Processos).

TAVARES, A.C.; COUTO, D.J.F.; GONÇALVES, K.L.C. **Estudos de Otimização para Rejeição de Flúor na Flotação de um Minério de Cobre Sulfetado da Região de Carajás**. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 24, 2011, Salvador/Bahia.