

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Ferramentas quimiométricas aplicadas na avaliação de estratégias que visam a remoção de íons fluoreto em efluente de drenagem ácida de mina**

**Fabio William Rodrigues\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho

\*Vínculo Empregatício: Indústrias Nucleares do Brasil S.A.

**São Carlos- SP**

**2017**

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

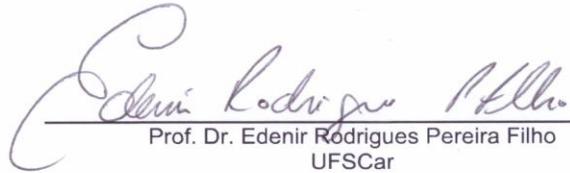
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

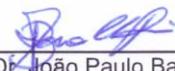
---

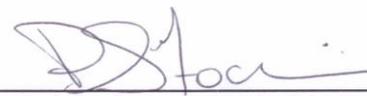
**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Fabio William Rodrigues, realizada em 19/05/2017:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Paulo Barolli Reis  
INB

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini  
UFSCar

---

*“A mente que se abre a uma nova janela jamais volta ao seu tamanho original”.*

*(Albert Einstein)*

*“Não temos nas nossas mãos as soluções para todos os problemas do mundo, mas diante de todos os problemas do mundo temos as nossas mãos”*

*(Friederich Schiller)*

*“Se o conhecimento pode criar problemas, não é através da ignorância que podemos solucioná-los.” (Isaac Asimov)*

---

---

## Agradecimentos

Meu sincero agradecimento ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, que aceitou o desafio e me deu a oportunidade de conhecer a Quimiometria sob uma nova perspectiva. Obrigado por sua paciência, compreensão, dedicação, ensinamentos, e confiança. Levarei sempre comigo os conhecimentos e crescimento profissional adquiridos durante o mestrado profissional.

Agradeço à INB, pelo apoio e por confiar na proposta inicialmente, quando tudo era apenas uma ideia. Obrigado pelo apoio ilimitado dado durante a execução dos ensaios, testes e análises químicas.

A todos os meus colegas de laboratório, que me ajudaram inúmeras vezes no desenvolvimento do projeto, em especial: Gustavo Ferrari, Luciano, Pedro, Joel, Rafael, Dirnei e Walter.

À minha mãe, Marlene e minha irmã, Daniele pelo apoio, incentivo e amor incondicional.

À minha esposa Taciane, que foi compreensiva e companheira durante todos os momentos, e também minha consultora para apresentações. Obrigado por suas críticas sempre construtivas, elas foram e serão muito importantes para mim.

Ao Departamento de Química, da UFSCar, Campus São Carlos, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química que por meio de uma pareceria extremamente eficiente, o mestrado profissional, permite unir o conhecimento da academia com as demandas do setor industrial, atuando como agente de transformação da realidade de nossa sociedade.

A todos que me ajudaram na condução deste projeto e no meu crescimento pessoal, o meu muito obrigado!

---

---

## Lista de Abreviaturas

AA-440	–	Estação de Tratamento de Efluentes da Área Operacional 440.
ANOVA	–	Análise de Variância
BIA	–	Bacia Ivan Antunes
BF4	–	Bota-fora número 4
BF8	–	Bota-fora número 8
BNF	–	Bacia Nestor Figueiredo
CDTA	–	Ácido 1,2-ciclo-hexanodiamina-N, N, N', N'-tetraacético
CERH	–	Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais
CNEN	–	Comissão Nacional de Energia Nuclear
COPAM	–	Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais
CONAMA	–	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAM	–	Drenagem Ácida de Mina
DQO	–	Demanda Química de Oxigênio
DUCA	–	Diuranato de Cálcio
EPA	–	United States Environmental Protection Agency
INB	–	Indústrias Nucleares do Brasil
ICPOES	–	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
ISE	–	Ion-selective Electrode
MG	–	Minas Gerais
PAC	–	Cloreto de Polialumínio
TISAB	–	Tampão de Ajuste de Força Iônica Total
UTM	–	Unidade de Tratamento de Minérios

---

---

## Lista de Tabelas

TABELA 2.1: Caracterização dos efluentes oriundos de drenagem ácida de mina da UTM/Caldas na estação seca (menor precipitação) no ano de 2015 e os respectivos limites estabelecidos pela resolução CONAMA nº 430/11. ....	3
TABELA 2.3: Caracterização do efluente tratado na estação de tratamento da UTM/Caldas ao longo do ano de 2015. ....	5
TABELA 4.4.1: Concentração de fluoreto recomendada para fluoretação de águas de abastecimento público. ....	10
TABELA 5.1.1: Caracterização da drenagem ácida de mina da BNF durante estação seca. ....	18
TABELA 5.2.1: Materiais utilizados nos ensaios preliminares. ....	19
TABELA 5.4.1: Níveis codificados e intervalo real das variáveis testadas no planejamento fracionário do tipo $2^{(3-1)}$ . ....	22
TABELA 5.5.1: Condições experimentais do planejamento tipo Doehlert de três variáveis. ....	24
TABELA 6.1.1: Resultados de concentração e remoção de fluoreto nos ensaios preliminares de seleção de materiais. Concentração de Fluoreto inicial = 18,1 mg/L. ....	28
TABELA 6.2.1: Resultados do planejamento fatorial fracionário $2^{(3-1)}$ para cada material selecionado. ....	31
TABELA 6.2.2: Contrastes e suas contribuições calculados a partir da execução dos experimentos do planejamento fatorial fracionário. ....	31
TABELA 6.3.1: Condições experimentais do planejamento tipo Doehlert para três variáveis utilizando cal hidratada como material. ....	33
TABELA 6.4.1: Critérios utilizados na função desejabilidade para as respostas monitoradas. ....	34
TABELA 6.4.2: Resultados experimentais e desejabilidades para o material Gesso. ....	35
TABELA 6.4.3: Resultados experimentais e desejabilidades para o material Sulfato de Alumínio. ....	35
TABELA 6.4.4: Resultados experimentais e desejabilidades para o material Dióxido de Manganês. ....	36
TABELA 6.4.5: Resultados experimentais e desejabilidades para o material Cal Hidratada. ....	36
TABELA 6.5.1: Tabela ANOVA (análise de variância) do modelo de regressão da desejabilidade da concentração de fluoreto – $d_{i\text{Fluoreto}}$ (Gesso)– utilizando Gesso como material de tratamento. ....	38
TABELA 6.5.2: Tabela de coeficientes do modelo de regressão da desejabilidade da concentração de fluoreto – $d_{i\text{Fluoreto}}$ (Gesso)– utilizando Gesso como material de tratamento. ....	38
TABELA 6.5.3: Tabela ANOVA (análise de variância) do modelo de regressão da desejabilidade de Sólidos Gerados – $d_{i\text{Sólidos}}$ (Gesso)– utilizando Gesso como material de tratamento. ....	39
TABELA 6.5.4: Tabela de coeficientes do modelo de regressão da desejabilidade de Sólidos Gerados – $d_{i\text{Sólidos}}$ (Gesso)– utilizando Gesso como material de tratamento. ....	39
TABELA 6.5.5: Tabela ANOVA (análise de variância) do modelo de regressão da desejabilidade da concentração de fluoreto – $d_{i\text{Fluoreto}}$ (Cal)– utilizando Cal Hidratada como material de tratamento. ....	39
TABELA 6.5.6: Tabela de coeficientes do modelo de regressão da desejabilidade da concentração de fluoreto – $d_{i\text{Fluoreto}}$ (Cal)– utilizando Cal Hidratada como material de tratamento. ....	39

---

---

TABELA 6.5.7: Tabela ANOVA (análise de variância) do modelo de regressão da desejabilidade de Sólidos Gerados – $di_{Sólidos}$ (Cal) – utilizando Cal Hidratada como material de tratamento....	40
TABELA 6.5.8: Tabela de coeficientes do modelo de regressão da desejabilidade de Sólidos Gerados – $di_{Sólidos}$ (Cal) – utilizando Cal Hidratada como material de tratamento. ....	40
TABELA 6.8.1.1: Condições experimentais dos ensaios de validação e respostas previstas pelos modelos para o tratamento com gesso.....	45
TABELA 6.8.1.2: Resultados obtidos nos experimentos de validação do modelo de tratamento com gesso.....	45
TABELA 6.8.1.3: Caracterização química das amostras dos ensaios de validação do modelo de tratamento com gesso.....	46
TABELA 6.8.2.1: Condições experimentais dos ensaios de validação e respostas previstas pelos modelos para o tratamento com cal hidratada. ....	47
TABELA 6.8.2.2: Resultados obtidos nos experimentos de validação do modelo de tratamento com cal hidratada.....	47
TABELA 6.8.2.3: Caracterização química das amostras de validação do modelo de tratamento com cal hidratada.....	48
TABELA 6.9.1: Faixas de trabalho dos parâmetros controlados durante a operação da planta-piloto.	49
TABELA 6.9.1.1: Melhor condição estabelecida durante operação da planta piloto para remoção de fluoreto com polpa de gesso. ....	56
TABELA 7.1: Comparativo entre o tratamento convencional do efluente de drenagem ácida (BNF) e os tratamentos propostos com polpa de gesso e nova forma de adição de cal hidratada. ..	57
Tabela 9.2.1: Resultados obtidos durante monitoramento da planta-piloto de tratamento de efluente da BNF com polpa de gesso.....	61
Tabela 9.2.2: Resultados obtidos durante monitoramento da planta-piloto de tratamento de efluente da BNF com polpa de gesso (continuação).....	62

---

---

## Lista de Figuras

FIGURA 2.1: Localização das pilhas de bota-fora e as respectivas bacias de captação de drenagem ácida da UTM/Caldas.....	2
FIGURA 2.2: Fluxograma simplificado da estação de tratamento de efluentes da AA-440. ....	4
FIGURA 6.1.1: Remoção de fluoreto em função da dosagem de materiais, ensaios preliminares. ....	28
FIGURA 6.6.1: Superfície de resposta da desejabilidade de fluoreto em função do pré-tratamento com cal hidratada e dosagem de gesso. ....	41
FIGURA 6.6.2: Superfície de resposta da desejabilidade de sólidos gerados em função do pré-tratamento com cal hidratada e estágio de adição do gesso. ....	42
FIGURA 6.7.1: Desejabilidade de fluoreto em função da dosagem de cal hidratada.....	43
FIGURA 6.7.2: Desejabilidade de sólidos gerados em função da dosagem de cal hidratada e estágio de adição da mesma. ....	44
FIGURA 6.9.1: Fluxograma I, configuração inicial da planta-piloto com um reator, para tratamento de efluente com polpa de gesso. ....	50
FIGURA 6.9.2: Resultados do monitoramento da concentração de fluoreto na saída do último reator da planta-piloto, de acordo com as diferentes configurações dos fluxogramas. .	51
FIGURA 6.9.3: Fluxograma II, configuração da planta-piloto com dois reatores em série, para tratamento de efluente com polpa de gesso. ....	52
FIGURA 6.9.4: Fluxograma III, configuração final da planta-piloto utilizada para tratamento com polpa de gesso. ....	53
FIGURA 6.9.5: Resultados de monitoramento do pH na saída do último reator, de acordo com as configurações estabelecidas nos fluxogramas. ....	54
FIGURA 6.9.6: Concentração de fluoreto em função do pH do reator de saída para as diferentes configurações da planta piloto.....	55
Figura 9.1.1: Estrutura principal da planta-piloto do Laboratório de Desenvolvimento de Processos (UTM/Caldas). ....	59
Figura 9.1.2: a) Vaso de preparo da polpa de gesso (homogeneização) e reservatório ao fundo (caixa d'água azul) para efluente da BNF (bruto). b) Bombas peristálticas utilizadas para dosagem. ....	59
Figura 9.1.3: a) Primeiro reator de tratamento de efluente da BNF utilizando polpa de gesso: introdução de efluente bruto e de polpa de gesso. b) Detalhe da saída de efluente do último reator (reator de saída) junto à calha de ligação ao decantador. ....	60
Figura 9.1.4: a) Decantador utilizado para separação sólido/líquido (última etapa do tratamento). b) Detalhe interno do decantador com raspador, contendo a polpa de gesso espessada ao fundo. ....	60

---

## RESUMO

### FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS APLICADAS NA AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS QUE VISAM A REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO EM EFLUENTE DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

O objetivo do trabalho é prover melhorias no tratamento de efluentes oriundos de drenagem ácida de mina (DAM) da Unidade de Tratamento de Minérios (Caldas/MG) das Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Também devido à presença de íons fluoreto no efluente, os custos de insumos e de gerenciamento de rejeitos são da ordem de milhões de reais/ano. Assim, é de suma importância a busca por soluções alternativas ou por condição otimizada, que torne o sistema de tratamento atual mais eficiente do ponto de vista financeiro, ambiental e também social. Dos nove materiais testados inicialmente para remoção de fluoreto, cinco foram selecionados devido ao melhor desempenho: gesso, dióxido de manganês, alumina, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio. Na sequência, foi feita a seleção de variáveis que influenciam a remoção de fluoreto: Dosagem de Cal Hidratada; Estágio de Adição; Tempo e Dosagem de Material, por meio de planejamento fatorial fracionário para cada material ( $5 \times 2^{3-1}$ ). Em seguida, com as variáveis e materiais devidamente selecionados, o trabalho foi direcionado para obtenção de superfície de resposta que permitisse identificar a região ótima de trabalho, considerando as respostas: concentração final de fluoreto, custos e geração mássica de sólidos. Para tal, foi utilizado o planejamento do tipo Doehlert com três variáveis (13 experimentos + 3 réplicas) e as respostas avaliadas foram transformadas, segundo critérios, por meio da função Desejabilidade. Após a obtenção das superfícies de resposta, e com os modelos validados para os materiais de melhor desempenho: gesso e cal hidratada, testou-se a eficiência da utilização do gesso – efluente sólido oriundo do tratamento de águas de drenagem ácida – em escala contínua, utilizando planta-piloto. Concluiu-se que a adição de gesso em dois pontos distintos no tratamento alcançou o objetivo de enquadramento da concentração de fluoreto (menor que 10,0 mg/L) com menor custo de insumos. A proposta permite redução do custo na ordem de centena de milhares de reais/ano.

---

## ABSTRACT

### CHEMOMETRIC TOOLS APPLIED TO THE EVALUATION OF FLUORIDE REMOVAL STRATEGIES IN ACID ROCK DRAINAGE EFFLUENT

The goal of this study is to provide improvements in the treatment of effluents from acid rock drainage (ARD) of the Mineral Treatment Unit (Caldas / MG) of the Nuclear Industries of Brazil (INB). Due to the presence of fluoride ions in the effluent, the costs of inputs and waste management are in the order of millions of reais per year. Thus, the search for alternative solutions or an optimized condition is of paramount importance, making the current treatment system more efficient from a financial, environmental and social point of view. Of the nine materials initially tested for fluoride removal, five were selected because of the best performance: gypsum, manganese dioxide, alumina, aluminum sulfate and aluminum polychloride. Following, a selection of variables that influence the removal of fluoride was done considering: Dosage of Hydrated Lime; Stage of Addition; Time and Material Dosage, by means of fractional factorial design for each material ( $5 \times 2^{3-1}$ ). Then, with the variables and materials selected, the work was directed to obtain a response surface that allowed identifying the optimum working region, considering the responses: final fluoride concentration, costs and mass generation of solids. For this, Doehlert type design was used with three variables (13 experiments + 3 replicates) and the evaluated responses were transformed, according to criteria, through desirability function. After obtaining the response surfaces and after the models validation for the best performance materials: gypsum and hydrated lime, the efficiency of the use of gypsum - solid effluent from the treatment of ARD - was tested on continuous scale by a pilot plant operation. It was concluded that the addition of gypsum in two different points in the treatment reached the objective of fluoride concentration (less than 10.0 mg / L) with lower cost of inputs. The proposal allows cost reduction in the order of hundreds of thousands of reais per year.

---

---

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	MOTIVAÇÃO.....	2
3.	OBJETIVOS .....	6
3.1.	JUSTIFICATIVAS.....	6
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
4.1.	DRENAGEM ÁCIDA DE MINA .....	7
4.2.	FLUORETO – OCORRÊNCIA .....	8
4.3.	FLUORETO – EFEITOS PARA SAÚDE.....	8
4.4.	FLUORETO – LEGISLAÇÃO AMBIENTAL .....	9
4.5.	FLUORETO – TÉCNICAS DE REMOÇÃO.....	11
4.6.	PLANEJAMENTO FATORIAL, SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E FUNÇÃO DESEJABILIDADE .....	14
5.	PROCEDIMENTOS E MATERIAIS .....	18
5.1.	EFLUENTE E MATERIAIS.....	18
5.2.	ENSAIOS PRELIMINARES – SELEÇÃO DE MATERIAIS.....	19
5.3.	DETERMINAÇÃO DE FLUORETO – ELETRODO DE ÍON SELETIVO .....	20
5.4.	PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO .....	21
5.5.	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA – PLANEJAMENTO FATORIAL TIPO DOEHLERT .....	23
5.6.	AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE REGRESSÃO – PROGRAMAS COMPUTACIONAIS ...	26
5.7.	ENSAIOS EM ESCALA PILOTO (PROCESSO CONTÍNUO) .....	26
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
6.1.	SELEÇÃO DE MATERIAIS.....	27
6.2.	PLANEJAMENTO FRACIONÁRIO .....	29
6.3.	PLANEJAMENTO TIPO DOEHLERT – CONSIDERAÇÕES .....	32
6.4.	PLANEJAMENTO TIPO DOEHLERT E FUNÇÃO DESEJABILIDADE .....	33
6.5.	MODELOS DE REGRESSÃO .....	37
6.6.	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA – TRATAMENTO COM GESSO.....	41
6.7.	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA – TRATAMENTO COM CAL HIDRATADA .....	43
6.8.	VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE REGRESSÃO.....	44
6.8.1.	VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE REGRESSÃO-TRATAMENTO COM GESSO .....	45
6.8.2.	VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE REGRESSÃO - TRATAMENTO COM CAL HIDRATADA 47	
6.9.	OPERAÇÃO EM ESCALA PILOTO - TRATAMENTO EM REGIME CONTÍNUO.....	49
6.9.1.	OPERAÇÃO EM ESCALA PILOTO – CONDIÇÃO ESTABELECIDADA.....	55
7.	CONCLUSÕES.....	56
8.	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	58
9.	APÊNDICES .....	59
9.1.	APÊNDICE 1 – FOTOGRAFIAS OBTIDAS DURANTE EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS DA PLANTA-PILOTO .....	59
9.2.	APÊNDICE 2 – RESULTADOS COMPILADOS DA OPERAÇÃO DA PLANTA-PILOTO.....	61
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63

---

## 1. INTRODUÇÃO

As Indústrias Nucleares do Brasil S.A. (INB) são uma empresa que atua no ciclo do combustível nuclear, desde a mineração do Urânio até a montagem do elemento combustível. A INB é uma empresa de economia mista, tendo como acionista majoritária a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), vinculada ao Ministério de Ciência Tecnologia, Inovação e Comunicações. A sede da INB está localizada na cidade do Rio de Janeiro, estando presente nos estados da Bahia, Ceará, Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo.

A Unidade de Tratamento de Minérios (UTM/Caldas/MG) foi a primeira usina a explorar e beneficiar minério de urânio no país. As suas atividades de mineração foram iniciadas em 1977 e encerradas em 1995. Atualmente a UTM ocupa uma área de aproximadamente 1500 hectares e está em fase de descomissionamento.

As principais atividades na Unidade estão concentradas no Tratamento de Águas Marginais e Controle da Bacia de Rejeitos, e nos laboratórios: 1) Laboratório de Monitoração Ambiental e 2) Laboratório de Desenvolvimento de Processos.

O tratamento em atividade de águas marginais se justifica pela intensa geração de águas ácidas, em processo denominado Drenagem Ácida de Mina (DAM). Resumidamente, o processo envolve a oxidação de pirita – presente na região explorada – na presença de água e oxigênio. Além disso, o processo é acelerado pela ação de bactérias do gênero *Thiobacillus*. Como resultado, tem-se a formação de ácido sulfúrico, que promove a mobilização de metais presentes nos rejeitos (material de decapagem da mina e depósito de estéril) para os corpos d'água (BORMA e SOARES, 2002) (FAGUNDES, 2005) (MAIA, 2004) (de SOUZA, 2001). Dentre os metais, os que apresentam maior concentração e impacto na qualidade das águas são: urânio, manganês, cálcio, alumínio, ferro, lantânio, cério e zinco. Além de íons sulfato, oriundos da DAM, os íons fluoreto também são solubilizados e encontrados em concentrações na ordem de 1000 e 100 mg/L nos efluentes, respectivamente.

---

## 2. MOTIVAÇÃO

Na UTM, as águas de drenagem ácida são captadas em três bacias principais, sendo: Bacia Nestor Figueiredo (BNF), captação de águas ácidas oriundas da percolação de águas meteóricas e de surgências no depósito de estéril BF4 (bota-fora 4); Bacia Ivan Antunes (BIA), captação de águas ácidas oriundas da percolação de águas meteóricas e de surgências no depósito de estéril BF8 (bota-fora 8); Cava da Mina, captação de águas ácidas oriundas da percolação de águas meteóricas e de surgências na região do bota-fora da cava da mina (FIGURA 2.1).

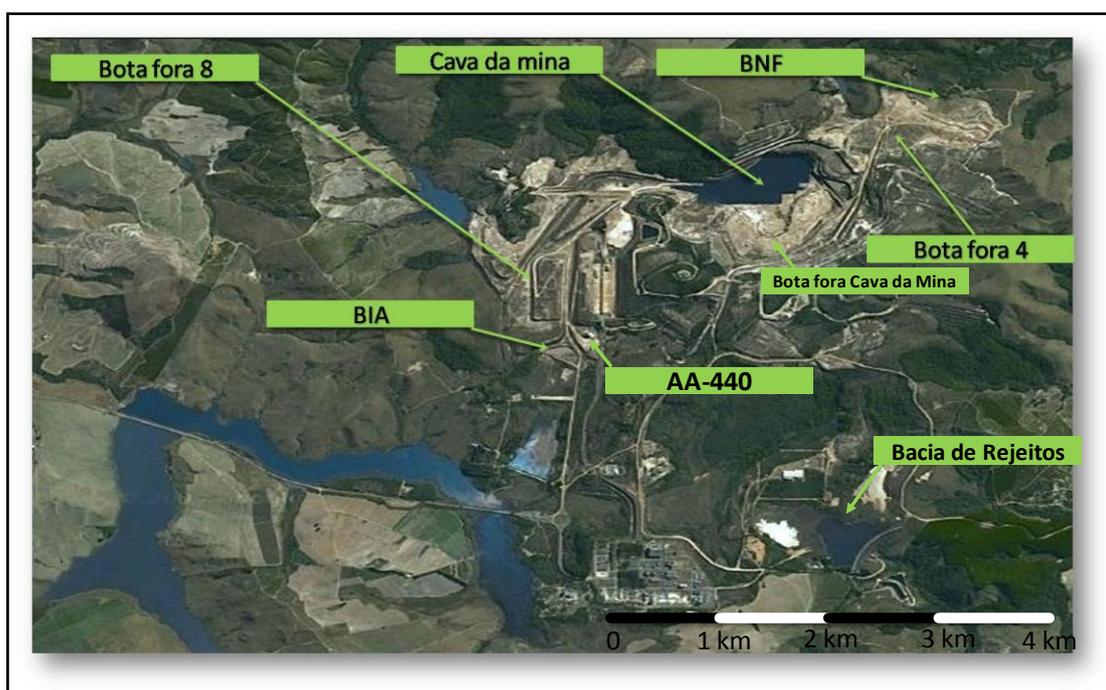


FIGURA 2.1: Localização das pilhas de bota-fora e as respectivas bacias de captação de drenagem ácida da UTM/Caldas.

Os valores médios de concentração dos elementos, presentes nessas águas durante o período seco no ano de 2015 e os valores limites dos parâmetros de maior interesse para lançamento de efluentes estão na TABELA 2.1

TABELA 2.1: Caracterização dos efluentes oriundos de drenagem ácida de mina da UTM/Caldas na estação seca (menor precipitação) no ano de 2015 e os respectivos limites estabelecidos pela resolução CONAMA nº 430/11.

Parâmetros	Local de coleta do efluente			Limites – CONAMA nº 430/11- Lançamento de Efluentes
	BNF	BIA	Cava da Mina	
pH	3,6	3,7	4,1	5 a 9
Turbidez (NTU)	0,27	29,4	20,4	-
U (mg/L)	5,18	4,36	1,52	-
Fe (mg/L)	0,315	1,5	0,445	15,0
Mn (mg/L)	64,5	65,3	33,4	1,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	830	1052	1257	-
Zn (mg/L)	10,9	10,6	3,84	5,0
Al (mg/L)	117	115	38,9	-
Ca (mg/L)	72,4	126	423	-
Ba (mg/L)	<0,01	<0,01	<0,01	5,0
Ni (mg/L)	0,313	0,101	0,086	2,0
F <sup>-</sup> (mg/L)	87,2	71,5	16,9	10,0

Como pode ser observado, as águas captadas apresentam vários contaminantes e, portanto, exigem tratamento para adequação da qualidade às condições estabelecidas pela Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 2011, em seu artigo 16 e, também pela CNEN através do Ofício CNEN 050-SLS de 27 de Junho 1997 (limites radiológicos) para o lançamento de efluentes.

A tecnologia empregada desde o início até os dias atuais para o tratamento de águas marginais é a precipitação por meio da utilização de suspensão de cal hidratada. A suspensão alcalina promove a elevação do pH e, conseqüentemente, a precipitação da maioria dos metais e ânions presentes.

O tratamento é realizado na Estação de Tratamento de Águas Marginais denominada AA-440, (FIGURA 2.2) que conta com um silo de armazenamento de Cal Hidratada, silo com alimentador vibratório de cal hidratada,

tanque de preparo de suspensão de Cal Hidratada, quatro reatores em série para promover a precipitação dos contaminantes, tanque de preparo de solução de floculante com bomba dosadora e decantador.

A estação da AA-440 foi projetada para tratamento de 300 m<sup>3</sup>/h de efluente. Atualmente a capacidade é dividida em parcelas variáveis das três bacias captadoras de águas ácidas. Tal quantitativo consome mais de 3.000 (três mil) toneladas de Cal Hidratada por ano. Apresentando elevada parcela na composição do custo financeiro, além do custo ambiental de tal prática de tratamento.

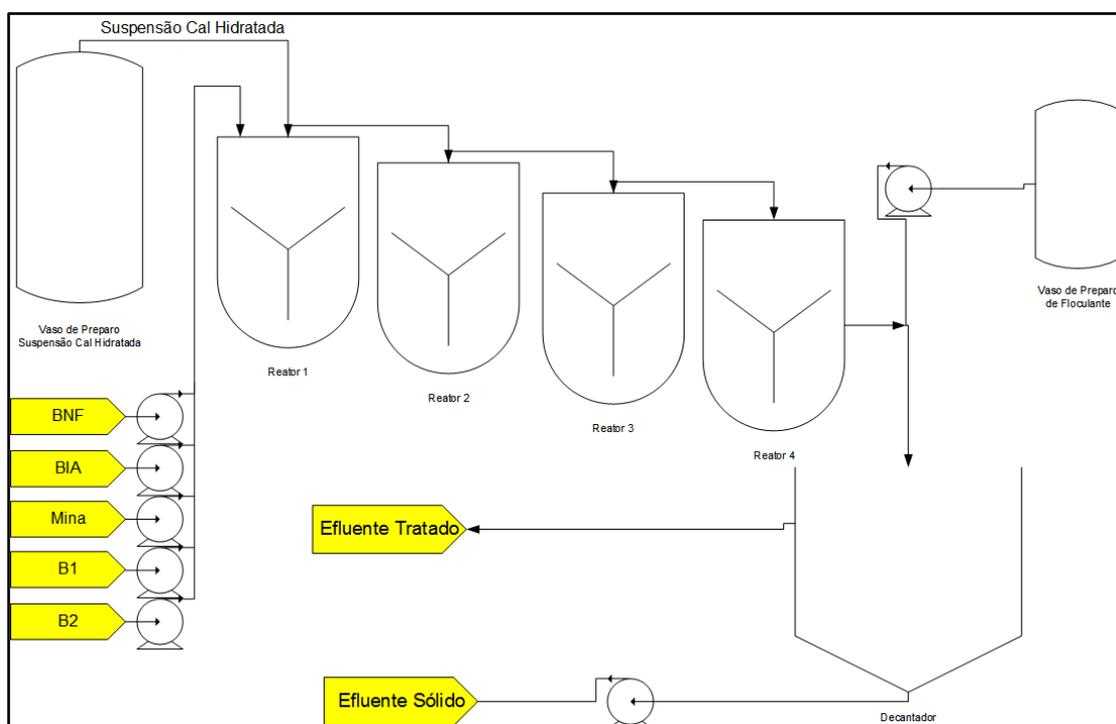


FIGURA 2.2: Fluxograma simplificado da estação de tratamento de efluentes da AA-440.

Nas próximas linhas é apresentada a caracterização do efluente tratado após passagem pela área AA-440 (TABELA 2.2). Esses são os valores típicos obtidos no ano de 2015.

TABELA 2.2: Caracterização do efluente tratado na estação de tratamento da UTM/Caldas ao longo do ano de 2015.

<b>Parâmetros</b>	<b>AA-440</b>
pH	10,5
Turbidez (NTU)	0,1
U (mg/L)	<0,020
Fe (mg/L)	0,054
Mn (mg/L)	<0,007
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	670
Zn (mg/L)	0,026
Al (mg/L)	5,72
Ca (mg/L)	314
Ba (mg/L)	<0,003
Ni (mg/L)	<0,008
F <sup>-</sup> (mg/L)	9,4

A partir dos resultados observa-se claramente que a concentração média de fluoreto no efluente está muito próxima do limite estipulado pelo órgão regulador (10 mg/L). O histórico da concentração de fluoreto no efluente mostra uma dispersão ao redor da média 9,4 mg/L, evidenciando a necessidade de adequação do tratamento para valores mais baixos de concentração, a fim de garantir o pleno atendimento à legislação.

Diante do exposto, tem-se procurado tecnologias alternativas para melhorar a eficiência do tratamento de águas marginais, além de diminuir e/ou substituir o consumo de Cal Hidratada, considerando as limitações operacionais e de rendimento do tratamento convencional. Outro ponto de destaque é o esgotamento da capacidade da cava da mina em receber a polpa de gesso (efluente sólido), conhecido por “DUCA”, em alusão ao Diuranato de Cálcio que se encontra na polpa. Logo, uma diminuição no consumo de Cal Hidratada e, por consequência diminuição na massa de efluente sólido gerado tornaria o processo menos impactante e ambientalmente mais sustentável.

### **3. OBJETIVOS**

Esta dissertação de mestrado profissional tem como objetivo avaliar rotas para o tratamento de íons fluoreto em efluente de drenagem ácida de mina que atendam aos critérios legais para lançamento dos mesmos de modo a subsidiar a escolha da melhor rota para aplicação em escala industrial. Concomitantemente, busca-se a incorporação de técnicas quimiométricas, principalmente aquelas relacionadas com planejamento fatorial, para aplicações em diversos projetos de interesse da INB.

#### **3.1. JUSTIFICATIVAS**

O enquadramento da concentração de íons fluoreto dentro dos limites para o lançamento de efluentes foi objeto de vários estudos. Em 2009 MOHAPATRA et al. apresentaram uma revisão da vasta literatura sobre o assunto. De maneira geral, os estudos envolvem técnicas de precipitação, coprecipitação, complexação, adsorção e filtração.

Em função das diferentes características químicas e físico-químicas dos efluentes descritos na literatura, a adoção de uma das técnicas em escala industrial requer estudos sistemáticos que avaliem a viabilidade técnica das alternativas propostas para a realidade local e que, ao mesmo tempo, considere os custos pertinentes para sua execução.

O presente trabalho pretende apresentar uma nova proposta para o tratamento de efluentes em função das novas tecnologias de tratamento que já foram, estão sendo ou que ainda poderão ser incorporadas ao atual tratamento de efluentes de drenagem ácida de mina na UTM (ex.: Troca Iônica, Ozônio e Nanofiltração).

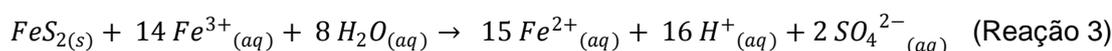
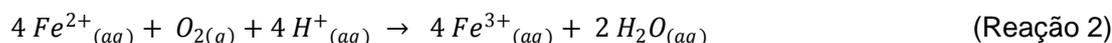
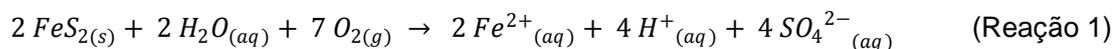
---

---

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1. DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

Drenagem Ácida de Mina (DAM) é um processo natural de formação de águas ácidas que ocorre devido à presença de: sulfeto, oxigênio e água. Apesar de ocorrer naturalmente, a velocidade da reação é aumentada em função de atividades de mineração, que expõem e aumentam a superfície de contato do material sulfetado com o meio (Akcil & Koldas, 2006). Geralmente, o material sulfetado, quando não faz parte do mineral principal, é disposto em pilhas de estéreis ou rejeito. Essas pilhas se dispostas incorretamente, com o aporte de oxigênio e água, estarão invariavelmente sujeitas à DAM. A reação se inicia com a oxidação do sulfeto (representada pela pirita), que leva à solubilização de íons Ferro (II), sulfato e acidificação do meio (Reação 1). Na presença de oxigênio (Reação 2), os íons ferrosos – Ferro (II) – são oxidados a íons férricos – Fe (III), esses atuam como catalisadores e contribuem para aceleração da oxidação da pirita (Reação 3) e,consequentemente, para aumento da acidez (Baker, 2003).



Adicionalmente, a ação de bactérias presentes no meio pode acelerar a solubilização da pirita. A ação das bactérias ocorre pela fixação das mesmas na superfície do mineral, o que ocasiona uma alteração local no pH, contribuindo para aumento da velocidade de reação (Crundwell, 2013).

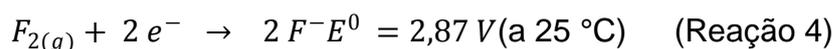
O impacto da DAM não se restringe à acidificação das águas que percolam o material, mas principalmente no seu potencial de lixiviação de espécies que compõem os resíduos/rejeitos sólidos. Como resultado tem-se água ácida contaminada por íons que são solúveis em seu meio ácido. Desse modo, a drenagem ácida pode provocar impactos que resultam em alterações químicas, físicas, biológicas e ecológicas do meio (Gray, 1997).

---

---

## 4.2. FLUORETO – OCORRÊNCIA

O fluoreto é o ânion correspondente do elemento flúor, o elemento de maior eletronegatividade na tabela periódica (Reação 4). Em função de sua elevada eletronegatividade é encontrado na natureza na forma de ânion fluoreto. A semelhança de carga e raio iônico com íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) faz com que o fluoreto substitua as hidroxilas em várias estruturas minerais. As principais ocorrências minerais desse elemento se dão na forma de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) e criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Aparece também associado a rochas fosfáticas, mica, anfibólio e outros, substituindo íons hidroxilas. Estima-se que fluoreto corresponda entre 0,06 e 0,09 % da crosta terrestre, com abundância média de 300 mg/kg (World Health Organization, 2006).



Em fase aquosa, o fluoreto é encontrado em todos os corpos d'água. A concentração em águas marinhas é cerca de 1 mg/L. Em águas subterrâneas as concentrações variam de acordo com o tipo de substrato rochoso. Em águas superficiais a ocorrência de fluoreto também varia conforme a geoquímica local, sendo que fatores como: i) presença de sedimentos marinhos ii) rochas vulcânicas e iii) rochas graníticas e gnaisses estão diretamente relacionados com a elevada concentração de fluoreto em águas. Os registros de concentração mais elevadas em águas naturais estão nos Lagos de Elementaita e de Nakuru (Quênia) com 1.640 e 2.800 mg/L de fluoreto, respectivamente (World Health Organization, 2006).

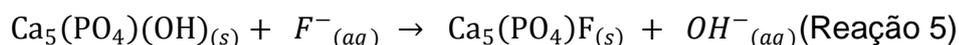
## 4.3. FLUORETO – EFEITOS PARA SAÚDE

Os principais efeitos à saúde humana relacionados com a superexposição ao fluoreto estão sobre os dentes e ossos. O efeito observado sobre os dentes ocorre pela substituição de hidroxilas por fluoreto na parte mineralizada do dente, isto é, no esmalte dentário. O esmalte dentário é a camada mais externa da estrutura do dente, sendo formada por hidroxiapatita e com cerca de 4 a 8  $\mu\text{m}$  de espessura.

---

---

O efeito de substituição da hidroxila por fluoreto (Reação 5) é desejável até certo ponto, em razão da menor solubilidade da fluorapatita em relação à outra. Uma vez que a solubilização do esmalte é reduzida, o dente se torna mais resistente à ação de bactérias, impedindo o acesso delas às estruturas mais internas do dente (Meenakshi, 2006). Assim, a ocorrência de cáries é reduzida substancialmente.



Estudos demonstram que a ingestão de água com cerca de 1 mg/L de fluoreto está relacionada com a menor incidência de cáries em crianças, à medida que a concentração de fluoreto aumenta, nota-se o crescimento de casos de fluorose dentária. A fluorose dentária apresenta efeitos estéticos, pois é expressa na forma de manchas superficiais que variam de cor e aspecto em função do grau de exposição. Além de mudanças de pigmentação podem ocorrer alterações na porosidade do dente (Mascarenhas, 2000).

Em casos mais extremos de exposição, o fluoreto passa a se acumular nos ossos configurando a doença denominada fluorose óssea. A fluorose óssea é dividida em função das diferentes concentrações de fluoreto nos ossos, apresentando sintomas que vão desde deformações ósseas, passando por calcificação de ligamentos, osteoporose e chegando à incapacidade de locomoção devido à paralisação da coluna vertebral (Teotia & Teotia, 1988) (Ozsvath, 2009).

#### **4.4. FLUORETO – LEGISLAÇÃO AMBIENTAL**

No Brasil, a concentração limite de fluoreto em corpos hídricos seja ele de água doce, salina ou salobra é de 1,4 mg/L, independentemente do tipo de uso preponderante da água (classe), conforme estabelecido na Resolução do CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2005).

A concentração de fluoreto também é regulamentada, em âmbito federal, na questão referente ao lançamento de efluentes em corpos de águas receptores. Por meio da Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, o valor máximo permitido deste íon nos efluentes é de 10,0 mg/L (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2011).

---

O Ministério da Saúde por meio da Portaria nº 635 de 26 de dezembro de 1975 (BRASIL, 1975) estabelece normas e padrões para a fluoretação de água. Os limites de concentração de fluoreto são determinados em função da média de temperatura máxima do ar nos últimos 5 anos, os valores são apresentados na TABELA 4.4.1.

TABELA 4.4.1: Concentração de fluoreto recomendada para fluoretação de águas de abastecimento público.

Média das temperaturas máximas diárias do ar / °C	Limites recomendados para concentração do íon fluoreto em mg/L.		
	Mínimo	Máximo	Ótimo
10,0 – 12,1	0,9	1,7	1,2
12,2 – 14,6	0,8	1,5	1,1
14,7 – 17,7	0,8	1,3	1,0
17,8 – 21,4	0,7	1,2	0,9
21,5 – 26,3	0,7	1,0	0,8
26,4 – 32,5	0,6	0,8	0,6

O mesmo Ministério da Saúde por meio da Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011, que estabelece padrões de potabilidade da água para consumo humano, restringe a concentração máxima permitida de fluoreto em 1,5 mg/L e ao mesmo tempo revalida as disposições contidas na portaria nº 635 de 26 de dezembro de 1975 (BRASIL, 2011).

Em âmbito estadual, em Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais (CERH-MG) reiteraram os padrões e limites de concentração de fluoreto em águas e no lançamento de efluentes da resolução CONAMA nº 357 de 2005 por meio da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01 de 05 de maio de 2008 (MINAS GERAIS, 2008).

---

## 4.5. FLUORETO – TÉCNICAS DE REMOÇÃO

A remoção de fluoreto de águas para consumo humano e de efluentes industriais foi objeto de vários estudos publicados no meio científico (BHATNAGAR et al., 2011).

As tecnologias de remoção se baseiam em métodos de precipitação, adsorção, troca iônica, osmose reversa, eletrocoagulação e outros. A aplicação de cada uma dessas tecnologias envolve a avaliação de custos operacionais e de manutenção. Além disso, algumas tecnologias apenas separam o fluoreto do efluente bruto, sendo necessário o pós-tratamento e o gerenciamento do efluente líquido e/ou sólido gerado, devido ao potencial poluidor do mesmo. Merece destaque também as características físico-químicas do efluente contendo fluoreto, que podem inviabilizar a adoção de uma determinada tecnologia devido a fatores, tais como competição com outra espécie química pelo sítio ativo, influência do pH, temperatura, tempo de residência e concentração inicial de fluoreto no efluente (MOHAPATRA et al., 2009).

Diante da diversidade de tecnologias apresentadas e da complexidade química do efluente, é que surge a necessidade de estudos para avaliação do desempenho das alternativas de remoção de fluoreto.

- **Adsorção de Fluoreto**

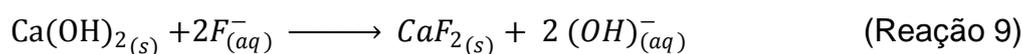
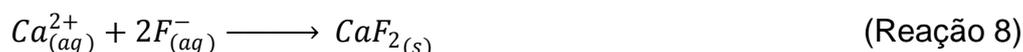
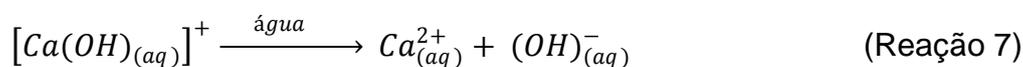
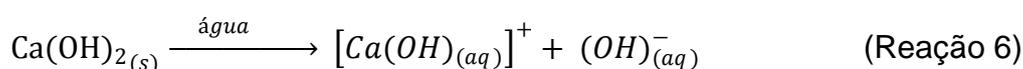
A adsorção de fluoreto, de maneira simplificada, está baseada na atração eletrostática do ânion fluoreto sobre uma superfície carregada positivamente – adsorvente. O trabalho de Bhatnagar, Kumar e Sillanpaa (2011) apresenta mais de uma centena de materiais com potencial comprovado de adsorção de fluoreto. Dentre as tecnologias apresentadas estão a utilização de adsorvente à base de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e alumina modificada; cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ); à base de Cério; Carbono (carvão ativado, fibras de carbono); argilas (bentonita e montmorilonita); quitina e derivados (quitosana modificada); algas; resíduos industriais (caolim, lama vermelha); apatita e hidroxiapatita; resíduos de construção civil; nanomateriais, entre outros. De maneira geral, o destaque das tecnologias fica por conta de adsorventes à base de alumínio e elementos terras raras (Lantânio e Cério). Por outro lado, a revisão destaca a necessidade de estudos mais exaustivos

---

em relação à regeneração dos adsorventes e a avaliação do desempenho dos materiais em processo contínuo. Por fim, é feito um alerta sobre a possibilidade de insucesso da aplicação em escala industrial, apesar de resultados positivos obtidos em bancada.

- **Precipitação de Fluoreto**

Cal Hidratada e Sulfato de Alumínio são os insumos mais comuns para precipitação e coagulação de efluentes contendo fluoreto. A adição de Hidróxido de Cálcio eleva o pH do meio além de ser fonte de íons Cálcio, ( $\text{Ca}^{2+}$ ), que na presença de fluoreto levam à formação de precipitado de Fluoreto de Cálcio (Reação 6 à 9), sal pouco solúvel em água (solubilidade: 0,015 g/L a 18 °C). Logo, a concentração de fluoreto solúvel após esse tipo de tratamento permanece na faixa entre 10 a 20 mg/L, portanto, superior aos limites de potabilidade e também para lançamento de efluentes (Meenakshi, 2006).



- **Aplicação Industrial – Reutilização de Efluente Sólido**

Uma alternativa apresentada para remoção de fluoreto é a reutilização da lama de precipitação gerada no tratamento convencional. O precipitado pode ter potencial para promover a remoção de fluoreto por meio de processos de adsorção. Desse modo é possível reduzir custos operacionais e melhorar a eficiência do tratamento. Em trabalho publicado por Toyoda e Taira (2000) foi apresentada uma proposta de reutilização da lama do tratamento convencional para remoção de fluoreto. No trabalho apresentado, o efluente sólido – oriundo da precipitação de efluente de fluoreto com adição de hidróxido de cálcio e sulfato de alumínio – é pré-tratado com adição de cálcio, para promover a precipitação do fluoreto adsorvido

---

nos complexos de alumínio. Em seguida, o efluente sólido condicionado – com maior número de sítios de adsorção – é reintroduzido (reciclo) no tanque de precipitação do tratamento, juntamente com o agente de precipitação convencional. Dessa forma, é possível aumentar a eficiência do tratamento, diminuindo os custos com insumos, além de reduzir o volume de lama gerado no processo.

- **Troca iônica para remoção de Fluoreto**

A troca iônica é outra tecnologia que pode ser utilizada para remoção de íons fluoreto. O princípio da técnica está na resina polimérica que apresenta sítios catiônicos ou aniônicos, que são responsáveis pela adsorção ou troca de íons, respectivamente. Segundo Viswanathan e Meenakshi (2009) as resinas de troca catiônica apresentam maior seletividade para fluoreto se comparadas às de troca aniônica, dependendo do metal incorporado à mesma. De modo geral, as resinas de troca catiônica são pré-tratadas com soluções salinas de cátions metálicos, tais como alumínio e sódio. O pré-tratamento faz com que o cátion metálico seja incorporado no sítio ativo da resina original e, assim, um novo sítio com maior afinidade por fluoreto é formado. Esses novos sítios agem como sítios de quimisorção de fluoreto e, novamente, dependendo da natureza do cátion metálico, ligações de hidrogênio, adsorção eletrostática e complexação agem na mobilização do íon fluoreto na superfície da resina (Viswanathan & Meenakshi, 2009).

As resinas são colocadas em colunas, formando leitos por onde o efluente é percolado. Os sítios ativos fazem transferência do fluoreto do efluente para a resina e, após a saturação o fluoreto é removido da resina utilizando solução extratante, denominada eluente, que é preparada a partir de um contra-íon, geralmente um sal de cloreto, que irá deslocar o fluoreto para a solução. Após a eluição do fluoreto, a resina está regenerada na forma cloreto e, portanto, pode ser reutilizada no tratamento do efluente. O eluato contendo fluoreto em concentração mais elevada deve ser tratado para deposição definitiva do material.

A utilização de resina de troca iônica apresenta como vantagem o elevado desempenho na remoção de fluoreto e reprodutibilidade do desempenho após vários ciclos de regeneração, por outro lado, os custos de implantação e a necessidade de pré-tratamento do efluente podem tornar a aplicação inviável (Meenakshi, 2006).

---

---

- **Fluoreto – Determinação Potenciométrica (Eletrodo de Íon-Seletivo)**

A determinação de fluoreto em soluções aquosas por potenciometria utilizando eletrodo de íon-seletivo (ISE) é amplamente utilizada. A técnica é uma das referências da determinação de fluoreto em águas da Agência Ambiental Americana (EPA), conforme método 9214 (EPA, 1996) e do Standard Methods (4500-F) (APHA, 2011).

Entre as principais vantagens da determinação de fluoreto por ISE em relação aos métodos cromatográficos e espectrofotométricos estão o tempo de análise e o baixo custo. A técnica está baseada na seletividade do eletrodo – composto por um cristal de Fluoreto de Lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) – aos íons fluoreto livres.

A fim de determinar a concentração de fluoreto livre no meio utilizando ISE, é necessário manter o pH, a força iônica do meio e também reduzir a interferência de cátions (ex.:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) que podem formar complexos com fluoreto. Para tal, utiliza-se uma solução-tampão (ácido acético/acetato), contendo eletrólito ( $\text{NaCl}$ ) e agente complexante de metais polivalentes (CDTA, Ácido 1,2-ciclo-hexanodiamina-N, N, N', N'-tetraacético). Nessas condições é possível realizar as quantificações de fluoreto. A seletividade do eletrodo para com o fluoreto é de algumas ordens de grandeza superior se comparada aos ânions comumente encontrados, exceto pelos íons hidroxila, cuja interferência é mais pronunciada (Tokaliouglu & Kartal, 2004).

#### **4.6. PLANEJAMENTO FATORIAL, SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E FUNÇÃO DESEJABILIDADE**

O planejamento fatorial, ou planejamento de experimentos, ou ainda delineamento de experimentos é uma ferramenta muito versátil e de aplicação universal em processos que apresentem variáveis (entrada) e respostas (saída) de interesse. As variáveis podem ser quantitativas ou qualitativas, e desde que seja passível de monitoração ou controle são trabalhadas de forma a quantificar a influência (efeito) sobre uma determinada resposta. Depois de calculados os efeitos, aquelas variáveis que apresentam maior influência são testadas em níveis distintos

---

a fim de obter uma superfície de resposta que permita ao experimentador identificar a região de melhor desempenho do sistema em estudo.

No início dos trabalhos, cabe ao pesquisador e equipe fazer o levantamento de informações a respeito do sistema que será submetido à avaliação. Nessa etapa, são elencadas as possíveis fontes de influência, as experiências dos colaboradores com o sistema, com a faixa de trabalho das variáveis, os critérios que permitem avaliar o desempenho do processo, a amostragem, a necessidade de recursos e tempo para execução e, principalmente a definição inequívoca do objetivo. Completada essa fase, é possível fazer a aplicação do planejamento fatorial, em que as variáveis pré-selecionadas serão testadas frente ao monitoramento da(s) resposta(s) no final do processo. O planejamento fatorial pode ser aplicado de forma completa ou fracionária. Essa última é indicada para os casos em que o número de variáveis e/ou experimentos necessários para execução da forma completa, dado por  $2^n$ , em que  $n$ = número de variáveis a serem testadas, torna-se impeditiva, seja por questões de custo ou tempo e também quando há pouca informação sobre o sistema. Na forma fracionária o número de experimento é dado por  $2^{n-x}$ , em que  $n$ = número de variáveis a serem testadas e  $x$ = tamanho da fração (proporcional à perda de resolução), com menor demanda de experimentos, menos informações são obtidas, porém os efeitos de ordens mais elevadas – efeitos de interação – tendem a ser pouco significativos frente àqueles de menor ordem. Tal estratégia, se bem sucedida leva à economia de tempo e recursos e, na pior das hipóteses, exigirá a realização dos experimentos inicialmente suprimidos. Tanto na forma fracionária quanto na completa, o delineamento de experimentos trabalha com as variáveis em dois níveis (baixo e alto) codificados como -1 e 1, a fim de equalizar a relevância das variáveis, que podem estar em ordens de grandeza diferentes em seus valores originais (Pereira Filho, 2015). O planejamento consiste em fazer a combinação dos diferentes níveis das variáveis de forma a identificar, depois de realizados os experimentos, o efeito de cada variável sobre a resposta. As vantagens de utilização dessa ferramenta em comparação ao método tradicional de avaliação de cada variável separadamente são:

- Definição prévia da quantidade de experimentos necessária para alcançar o objetivo inicial;
  - Identificação de interações (positivas ou negativas) entre as variáveis;
  - Capacidade de previsão de resposta em condição não experimentada;
-

Depois de identificados os efeitos mais importantes e, eventualmente, excluídos aqueles pouco ou não significativos, segue-se para etapa seguinte. Nesta etapa são calculados modelos de regressão que permitem definir uma superfície de resposta. Nesse estágio, as variáveis selecionadas previamente são testadas em maior número de níveis (não apenas em dois: alto e baixo). Para tal, são utilizados modelos estabelecidos que trabalham com as variáveis em níveis codificados pré-estabelecidos, os mais comuns são: Planejamento Composto Central; tipo Box-Behnken e tipo Doehlert (WANG et al., 2014) (THIRUGNANASAMBANDHAM e SIVAKUMAR, 2015). A partir dos níveis codificados e das respostas obtidas experimentalmente obtém-se os modelos de regressão, que são analisados e refinados de modo a obter apenas os coeficientes significativos estatisticamente. De posse do modelo, o experimentador consegue visualizar a superfície de resposta e então, identificar a região em que a resposta atinge os valores de interesse.

O trabalho de Nair e Ahammed (2015) apresenta uma aplicação do modelo de Box-Behnken para avaliação da reutilização de lama do tratamento de águas no tratamento de esgoto doméstico. Os autores testaram três variáveis: dosagem de lama, pH inicial do efluente e dosagem de floculante (recém preparado); as respostas monitoradas foram Demanda Química de Oxigênio (DQO) e turbidez, depois convertidas em percentual de remoção em relação aos valores iniciais do efluente bruto. A partir das equações dos modelos de regressão foi possível determinar a região de máxima remoção da turbidez e da DQO. Outra conclusão importante do trabalho foi a de que o desempenho do tratamento é mais satisfatório ao se utilizar uma combinação da lama (de reutilização) e floculante novo, em comparação ao uso somente de floculante. Por se tratar de caso em que se monitora mais de uma resposta, empregou-se a Função Desejabilidade (Pereira Filho, 2015) que combina as respostas em uma única grandeza a fim de identificar a melhor condição experimental. Além da possibilidade de combinação de múltiplas respostas, a função desejabilidade permite transformar as respostas de acordo com critérios estabelecidos pelo experimentador, permitindo fazer classificação das mesmas. Por regra, a função desejabilidade estabelece o valor unitário (1) para todas as respostas que estão acima (quando objetivo é maximizar a resposta) ou abaixo (quando objetivo é minimizar a resposta) do valor alvo. Em oposição, atribui-se o valor nulo (0) para as respostas abaixo (maximização) ou acima (minimização)

---

---

do valor limite. Respostas na faixa intermediária são transformadas de acordo com as equações Equação 4.6.1 para minimização e Equação 4.6.2 para maximização.

Equação 4.6.1: 
$$di \left\{ = \left( \frac{U-y}{U-T} \right)^t (T \leq y \leq U) \right.$$

Equação 4.6.2: 
$$di \left\{ = \left( \frac{y-L}{T-L} \right)^t (T \leq y \leq U) \right.$$

em que:

di= desejabilidade individual

y = resposta experimental

T= valor alvo da resposta

U= maior valor aceitável para a resposta

L= menor resposta aceitável

t = expoente que traduz a rigidez do experimentador em obter respostas abaixo do valor alvo.

---

## 5. PROCEDIMENTOS E MATERIAIS

Toda a parte experimental do presente trabalho foi realizada no laboratório de desenvolvimento de processos da Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), localizada no município de Caldas/MG.

### 5.1. EFLUENTE E MATERIAIS

O efluente utilizado em todos os ensaios foi coletado, sempre que necessário, na bacia Nestor Figueiredo (BNF), que recolhe a drenagem ácida de mina (DAM) das pilhas de resíduo número 4 (BF-4) (ver FIGURA 2.1). A caracterização do efluente na estação seca está representada na TABELA 5.1.1 :

TABELA 5.1.1: Caracterização da drenagem ácida de mina da BNF durante estação seca.

Parâmetro	BNF
pH	3,6
Turbidez (NTU)	0,27
U (mg/L)	5,18
Fe (mg/L)	0,315
Mn (mg/L)	64,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	830
Zn (mg/L)	10,9
Al (mg/L)	117
Ca (mg/L)	72,4
Ba (mg/L)	< 0,01
Ni (mg/L)	0,313
F <sup>-</sup> (mg/L)	87,2

Os materiais utilizados nos ensaios preliminares são de grau de reagente, com exceção da hidroxapatita e sulfato de alumínio (granular, isento de ferro), que são para uso industrial e o cloridrato de alumínio (solução comercial a 26,5% de ingrediente ativo de alumínio). As lamas de gesso da AA-440 foram

coletadas sempre que necessário e utilizadas na forma original (exceto indicação contrária). A Cal Hidratada utilizada é de mesma origem daquela usada na estação de tratamento, foram utilizadas amostras de cal oriundas do testemunho de controle de qualidade do insumo. O dióxido de manganês foi amostrado a partir de um filtro-prensa de uma planta piloto de tratamento de águas residuais tratadas com ozônio, em seguida a amostra foi seca a 110 ° C durante 48 horas e mantida em dessecador para utilização durante todo o período de ensaio. Os resíduos cerâmicos foram coletados na cidade de Porto Ferreira (pólo industrial cerâmico local) e foram triturados até uma granulometria 95% abaixo de 0,147 mm (malha # 100) antes da utilização.

## 5.2. ENSAIOS PRELIMINARES – SELEÇÃO DE MATERIAIS

Inicialmente, foram selecionados dez materiais de natureza química distinta apontados no levantamento bibliográfico como capazes de remover fluoreto de água e efluentes, sendo eles apresentados na TABELA 5.2.1.

TABELA 5.2.1: Materiais utilizados nos ensaios preliminares.

Tipo de material	Descrição dos materiais
Fonte de cálcio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cloreto de cálcio,</li> <li>• Carbonato de cálcio;</li> <li>• Hidróxido de cálcio (cal hidratada)</li> </ul>
Fonte de alumínio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidroxiapatita</li> <li>• Óxido de alumínio (alumina);</li> <li>• Sulfato de alumínio;</li> <li>• Cloridrato de alumínio (ou cloreto de polialumínio, PAC)</li> </ul>
Materiais reutilizáveis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polpa de Gesso: efluente sólido (conhecido por DUCA) da estação de tratamento AA-440;</li> <li>• Dióxido de manganês da planta - piloto de tratamento de águas com ozônio;.</li> <li>• Resíduos de cerâmica (restos de produção)</li> </ul>

---

Todos esses materiais foram testados para remoção de fluoreto com efluente da Bacia de Nestor Figueiredo (BNF). O pH de águas residuais foi corrigido para 7 com adição de cal hidratada (adição de sólido pulverizado, teor de hidróxido de cálcio disponível superior a 90%). Nesta fase, o pH foi ajustado entre pH 6-7 para reduzir a concentração inicial de fluoreto para valores entre 15 e 25 mg/L e, manter simultaneamente a concentração de íons hidroxila em nível suficiente para permitir que o fluoreto seja complexado junto aos sítios envolvidos em eventual processo de adsorção. As condições dos ensaios preliminares foram:

- Efluente: 150 mL de água residual de BNF (a pH 7, concentração de flúor = 18,1 mg/L);
- Reator: béquer de vidro borossilicato de 250 mL, agitador magnético com barra magnética revestida por fluorpolímero;
- Adição de Material: 1 g ou 1 mL para os materiais sólidos ou líquidos, respectivamente;
- Tempo de reação: 60 minutos com agitador magnético;
- Temperatura: ambiente (15-25 °C).

Com base nessa primeira avaliação de remoção, alguns experimentos foram executados nas mesmas condições, porém fazendo a variação das quantidades de material adicionado para estabelecer uma faixa de dosagem.

### **5.3. DETERMINAÇÃO DE FLUORETO – ELETRODO DE ÍON SELETIVO**

As concentrações de fluoreto foram determinadas por meio de medidas eletroquímicas com eletrodo de íon seletivo (Thermo Orion, modelo 9409BN) combinado com o eletrodo de referência Ag / AgCl (Digimed). Para ajustar a força iônica total e o pH da solução final, além de suprimir a interferência de cátions, foram adicionados às amostras o seu volume equivalente (10 mL) de solução TISAB (Tampão de Ajuste de Força Iônica Total) preparado como se segue: 58 g de cloreto de sódio, 57 mL de ácido acético glacial, 5,4 g de ácido 1,2-ciclohexanodiamina-N, N, N', N'-tetraacético (CDTA) e aproximadamente 125 mL de NaOH a 6 mol/L num volume de 1000 mL (pH 5,0-5,5). Todas as determinações

---

---

foram feitas em fração solúvel, após filtração da amostra em filtros de membranas de 0,45 micrometros (S-Pak®, 47 mm, ésteres de celulose misturados, Merck Millipore®) utilizando um sistema de bomba de vácuo. A concentração foi definida utilizando uma curva de calibração linear (intervalo de 2,0 a 20 mg/L de fluoreto), que relaciona a medida de potencial (milivolts) com o logaritmo da concentração em massa de fluoreto. Para determinação da concentração de fluoreto das amostras tratadas com sais à base de alumínio, foi utilizado o método de adição de padrão com três pontos, a fim de suprimir a influência reconhecida deste cátion de elevada dureza ( $Al^{3+}$ , trivalente, pequeno raio iônico, baixa polarizabilidade) frente aos íons fluoreto (FATIBELLO FILHO, 2013).

Além do fluoreto, outras espécies químicas foram determinadas por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) para obter uma caracterização mais completa dos efluentes. O equipamento utilizado foi Espectrômetro Modelo: Arcos; Marca: Spectro®, com visão axial fixa.

#### **5.4. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO**

Após a realização dos experimentos preliminares e a seleção dos materiais mais promissores para a remoção do fluoreto, foi elaborado um planejamento fatorial fracionário do tipo  $2^{(3-1)}$ . Nesse planejamento foi investigada a influência de três variáveis independentes na remoção de fluoreto de DAM (TABELA 5.4.1), utilizando cinco materiais previamente selecionados. As variáveis testadas foram:

- 1) Tempo de reação: 10 e 20 minutos, com base no tempo de residência aproximado dos reatores da AA-440;
- 2) Pré-neutralização do efluente com adição de cal hidratada: 0,61 g/L e 0,72 g/L de  $Ca(OH)_2$ ;
- 3) Estágio de Adição de material: denominado "primeiro reator" e "overflow" – conforme o estágio do processo de tratamento de efluente em que é adicionado o material.

A dosagem de material foi fixada em um determinado valor para cada conjunto de experimentos. Essa variável não foi avaliada no planejamento

---

fracionário, em razão de ter sido previamente selecionada para otimização na etapa de obtenção da superfície de resposta.

TABELA 5.4.1: Níveis codificados e intervalo real das variáveis testadas no planejamento fracionário do tipo  $2^{(3-1)}$ .

Variável	Nível codificado	Nível real	Especificação
Tempo de Reação	-1	10 minutos	Tempo de Detenção Hidráulica aproximado de um reator da AA-440.
	+1	20 minutos	Tempo de Detenção Hidráulica aproximado de dois reatores da AA-440.
Pré-neutralização com Cal Hidratada	-1	0,61 g/L de $\text{Ca(OH)}_2$	Dosagem de Cal Hidratada equivalente para obter efluente em pH 7 na condição padrão de tratamento de DAM.
	+1	0,72 g/L de $\text{Ca(OH)}_2$	Dosagem de Cal Hidratada equivalente para obter efluente em pH 9 na condição padrão de tratamento de DAM.
Estágio de Adição	-1	Primeiro Reator	Ponto de adição do material na primeira fase do processo de tratamento de efluentes, isto é, adição de material no primeiro reator simultaneamente com adição de cal hidratada.
	+1	<i>Overflow</i>	Ponto de adição no final do processo, isto é, adição de material no sobrenadante (transbordo) após separação sólido/líquido.

Condições dos ensaios do planejamento fatorial fracionário:

- Efluente: 500 mL de água residual de BNF (tal e qual), concentração inicial de fluoreto = 77 mg/L;
- Reator: béquer de vidro borossilicato de 1L, agitador magnético, com barra magnética revestida por fluorpolímero;
- Temperatura: ambiente (15-25 °C).
- Dosagem de material por litro de efluente da BNF:
  - Sulfato de alumínio: 2,5 g
  - Alumina: 6,5 g
  - PAC: 1,5 mL
  - Gesso: 100 g de torta úmida (15% de sólidos (m/m) em base seca (a 110 °C))
  - Dióxido de manganês: 44,4 g

## **5.5. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA – PLANEJAMENTO FATORIAL TIPO DOEHLERT**

O planejamento fatorial do tipo Doehlert para três variáveis foi utilizado como base para obtenção do modelo de regressão e, por conseguinte, das superfícies de resposta, a fim de determinar a condição mais satisfatória. O planejamento do tipo Doehlert foi escolhido em função de sua eficiência, considerando a menor quantidade de experimentos requerida para obtenção dos coeficientes de regressão do modelo (10 coeficientes/13 experimentos). Neste tipo de planejamento as variáveis são testadas em 7, 5 e 3 níveis (TABELA 5.5.1).

---

TABELA 5.5.1: Condições experimentais do planejamento tipo Doehlert de três variáveis.

Exp.	Dosagem de Material			Pré- neutralização	Estágio de Adição
	Sulfato de Alumínio/ g.L <sup>-1</sup>	Gesso / g.L <sup>-1</sup>	Óxido de Manganês/ g.L <sup>-1</sup>	Cal Hidratada/ g.L <sup>-1</sup>	
1	2,00	75	25,0	0,000	Intermediário
2*	1,33	50	16,7	0,313	Primeiro Reator
3	0	0	0	0,313	Intermediário
4	4,00	150	50,0	0,313	Intermediário
5	2,67	100	33,3	0,313	Overflow
6	3,33	125	41,7	0,625	Primeiro Reator
7*	2,00	75	25,0	0,625	Intermediário
8	0,67	25	8,3	0,625	Overflow
9	1,33	50	16,7	0,938	Primeiro Reator
10	0	0	0	0,938	Intermediário
11	4,00	150	50,0	0,938	Intermediário
12*	2,67	100	33,3	0,938	Overflow
13	2,00	75	25,0	1,250	Intermediário
14 (2A)	1,33	50	16,7	0,313	Primeiro Reator
15 (7A)	2,00	75	25,0	0,625	Intermediário
16 (12A)	2,67	100	33,3	0,938	Overflow

\*Experimentos realizados em duplicata

A variável de maior interesse – dosagem de material – foi testada em 7 níveis baseado na faixa previamente avaliada. A pré-neutralização com Cal Hidratada foi avaliada em 5 níveis, de 0 a 1,25 g/L<sup>-1</sup>. A variável “Estágio de Adição” foi testada em 3 níveis, sendo eles “Primeiro Reator”, “Overflow” e uma nova condição foi acrescentada, denominada “Intermediário”, que representa a adição de material posteriormente à adição de Cal, mas antes de realizar a separação sólido/líquido. Essa condição é semelhante a um processo de adição de material feita em um dos reatores subsequentes (segundo, terceiro ou quarto reator) àquele em que é feita a adição de cal (primeiro reator).

É importante ressaltar que em algumas condições experimentais de aplicação dos materiais (sulfato de alumínio, gesso e dióxido de manganês), vide TABELA 5.5.1, o estágio de adição acaba sendo confundido devido a questões práticas, isto é, nos casos em que a dosagem de cal hidratada da “Pré-neutralização” é nula (Experimento 1), não é possível inferir sobre adição “Intermediária” ou “Overflow”, pois não há nenhum material precipitado presente no meio reacional a não ser do próprio material adicionado. Já para os casos dos experimento 3 e 10, no nível mais baixo da variável “Dosagem”, que corresponde a

---

adição nula de material, não se aplica condição efetiva de “Estágio de Adição” , visto que não há introdução do material no sistema (apenas há adição de Cal Hidratada).

Em três das treze condições experimentais foram feitos ensaios em duplicata a fim de estimar o erro experimental, fundamental para realizar a avaliação do modelo de regressão. A transformação dos níveis codificados para nível real foi feita por meio da Equação 5.5.1.

$$\text{Nível}_{\text{real}} = N_{\text{mnr}} + \left[ (\text{Nível}_{\text{codificado}} - (N_{\text{mnc}})) \cdot \frac{\Delta_r}{\Delta_c} \right] \quad (\text{Equação 5.5.1})$$

em que:

$N_{\text{mnr}}$ : menor nível real para variável testada

$N_{\text{mnc}}$ : menor nível codificado para variável testada, conforme planejamento Doehlert

$\Delta_r$  : intervalo real (maior nível real - menor nível real)

$\Delta_c$ : intervalo codificado (maior nível codificado - menor nível codificado)

Em todos os experimentos foram mantidas as seguintes condições:

- Efluente: 500 mL de água residual de BNF (tal e qual), concentração inicial de fluoreto = 85 - 100 mg / L;
  - Reator: béquer de vidro borossilicato de 1L, agitador magnético, com barra magnética revestida por fluorpolímero;
  - Temperatura: ambiente (15-25 °C).
  - Tempo de reação: 20 minutos. O tempo de reação era contabilizado depois de realizada cada adição de insumo (cal: 20 minutos → material: 20 minutos, total 40 minutos), exceto nos níveis “Primeiro Reator”, em que os insumos eram adicionados simultaneamente (cal + material: 20 minutos).
  - O gesso foi dosado na forma de torta úmida com cerca de 85% de umidade, equivalente, a 15% de sólidos.
-

---

## **5.6. AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE REGRESSÃO – PROGRAMAS COMPUTACIONAIS**

A avaliação dos modelos de regressão foi realizada por meio do software livre GUI Octave©, utilizando uma função pré-programada para obtenção dos coeficientes de regressão linear com base no método dos mínimos quadrados. A função denominada “Regression2” foi desenvolvida pelo Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho e está disponível em [Facebook.com/planEdenir](https://www.facebook.com/planEdenir) para todos os usuários interessados. A organização dos dados foi feita em planilhas do Microsoft© Office Excel© 2007, versão 12.0.6718.5000 (Microsoft©, Estados Unidos da América) licenciado para computador profissional da UTM.

Paralelamente, os modelos também foram verificados por meio do software Minitab©, versão 16.2.4 (Minitab Inc©, Estados Unidos da América), licenciado no computador profissional da UTM. A parte gráfica (figuras e superfícies) foram obtidas por meio do software OriginPro©, versão 9.1.0 (32-bit) (OriginLab©, Estados Unidos da América) licenciado para Indústrias Nucleares do Brasil S/A - INB.

## **5.7. ENSAIOS EM ESCALA PILOTO (PROCESSO CONTÍNUO)**

Depois de realizados os experimentos em bancada e identificadas as condições ótimas de trabalho, foi realizada a execução do tratamento de efluente em escala piloto operado em regime contínuo. Na realização desses experimentos foram utilizadas as instalações do Laboratório de Desenvolvimento de Processos, que possuem cascata de reatores, os equipamentos de dosagem, agitadores mecânicos, hastes metálicas, instrumentação e estrutura para recebimento, armazenagem e tratamento de efluentes (Apêndice 1). Os principais equipamentos utilizados para operação da planta-piloto estão descritos a seguir:

- Estrutura metálica com escada e plataformas para suporte em cascata
  - Reatores em aço inox volume nominal de 5 L, volume útil de 4,5 L, (diâmetro interno de 19,4 cm), com válvula de esfera para drenagem.
  - Agitadores mecânicos modelo RW20 (IKA®)
  - Haste em aço inox de 4 pás (diâmetro 10 cm)
-

- Bombas peristálticas modelo 520U (Watson-Marlow®)
- Reservatórios plásticos de 100 e 310 L
- Mangotes de Marprene (diâmetro interno: 9,6 mm e 14,2 mm)
- Decantador em aço inox (AISI 304) de 130 litros, com calha de transbordo interna, raspador de fundo e com válvula de esfera para recolhimento do material espessado.

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **6.1. SELEÇÃO DE MATERIAIS**

Ensaio preliminares foram realizados com intuito de selecionar os materiais que mostrassem maior capacidade de remoção de fluoreto em efluente de drenagem ácida, com tamanha complexidade. Os resultados de remoção (TABELA 6.1.1) foram mais significativos para todos os materiais à base de alumínio testados, além do gesso (oriundo do tratamento de efluentes) e do dióxido de manganês (acima de 28 %). Considerando que os testes preliminares foram realizados em condições mais favoráveis, devido às menores concentrações de fluoreto e pH próximo à neutralidade, os materiais supracitados foram selecionados para continuidade da pesquisa, excluindo-se os outros.

---

TABELA 6.1.1: Resultados de concentração e remoção de fluoreto nos ensaios preliminares de seleção de materiais. Concentração de Fluoreto inicial = 18,1 mg/L

Material	Dosagem	Fluoreto / mg.L <sup>-1</sup>	Remoção de Fluoreto /%
Carbonato de Cálcio	1,0 g	15,2	16
Cloreto de Cálcio	1,0 g	15,9	12
Hidroxilapatita	1,0 g	18,3	0
Alumina*	1,0 g	9,2	49
Sulfato de Alumínio*	1,0 g	0,9	> 95
PAC*	1,0 mL	1,8	90
Gesso*	1,0 mL	12,1	33
Dióxido de Manganês*	1,0 g	12,9	29
Resíduo Cerâmico	1,0 g	17,1	5,5

\*Materiais selecionados pelo desempenho

Depois de realizada a seleção dos materiais, outros experimentos foram conduzidos a fim de obter uma faixa de dosagem dos mesmos (FIGURA 6.1.1).

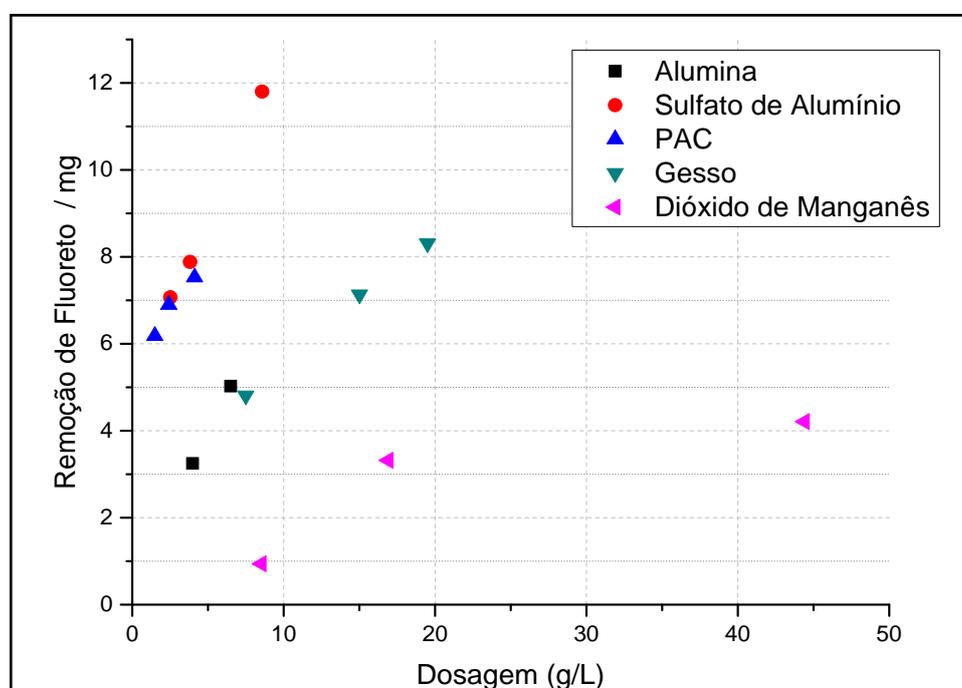


FIGURA 6.1.1: Remoção de fluoreto em função da dosagem de materiais, ensaios preliminares.

---

Como pode ser observado, os compostos de alumínio apresentaram maior capacidade de remoção, considerando a razão entre remoção de fluoreto e dosagem, indicando excelente potencial de aplicação. Já os materiais de reuso (gesso e dióxido de manganês) apresentaram menor capacidade de remoção.

## 6.2. PLANEJAMENTO FRACIONÁRIO

Após a seleção dos materiais, mostrando a alta eficiência para materiais de alumínio, seguida de dois materiais de reuso, gesso e dióxido de manganês, o estudo foi conduzido para verificar quais variáveis de processo influenciariam de forma preponderante na concentração de fluoreto no efluente tratado. O levantamento de informações sobre o processo de tratamento das águas elencou algumas variáveis que poderiam ser avaliadas: pH inicial do efluente, dosagem do material, tempo de reação, concentração inicial de fluoreto, estágio da adição de material e pré-neutralização. Considerando que a variável pré-neutralização apresenta influência notória sobre a característica do efluente: elevação do pH e diminuição da concentração de fluoreto, por meio da precipitação na forma de fluoreto de cálcio, a variável foi considerada como sendo a condensação de outras duas: 1) pH inicial do efluente e 2) concentração inicial de fluoreto, razão pela qual a pré-neutralização foi testada.

O tempo de reação foi verificado em dois níveis de acordo com o tempo de residência aproximado dos reatores da AA-440. A variável "Estágio de Adição" foi testada em dois níveis, a principal diferença entre eles consiste na presença ou não de sólidos de gesso durante o tempo de reação. No nível "-1" "Primeiro Reator" o material é adicionado ao mesmo tempo com cal hidratada, na presença dos sólidos formados durante a reação. No nível "+1" "Overflow" difere pelo fato do material ser adicionado ao efluente pré-tratado sem quaisquer sólidos da precipitação, após separação sólido/líquido.

A dosagem de material não foi verificada na fase preliminar porque se presumia que a dosagem apresentava influência direta na remoção de fluoreto, considerando que quanto mais material é adicionado, menor é a concentração de fluoreto. Portanto, a dosagem material foi avaliada em fase posterior do estudo.

A opção pelo planejamento fracionário se deu em função da quantidade de experimentos necessários para avaliação das 3 variáveis para os 5

---

---

materiais testados. Um planejamento fatorial completo demandaria  $5 \times 2^3 = 40$  experimentos, enquanto que o delineamento fracionário poderia levar às mesmas conclusões com metade dos experimentos ( $5 \times 2^{(3-1)} = 20$  experimentos). Vale ressaltar, que nesta abordagem, não são calculados os efeitos, mas sim os contrastes, visto que devido à supressão de experimentos, adota-se um padrão de confundimento. No caso específico, os contrastes de primeira ordem (equivalente à variável isolada A ou B ou C) serão confundidos com as interações de segunda ordem (A=BC; B=AC e C=AB). Desse modo, as conclusões consideram que os contrastes de primeira ordem apresentam maior influência do que os de segunda ordem e assim sucessivamente, esta premissa esta baseada em observações práticas no universo de aplicação do planejamento fatorial. A TABELA 6.2.1 apresenta os resultados do planejamento para cada material avaliado. Para identificar as variáveis significativas, os contrastes foram calculados a partir dos valores dos níveis codificados e concentração final de fluoreto (TABELA 6.2.2). As maiores contribuições dos contrastes calculados são da variável "Estágio de Adição", portanto foi a variável mais importante na concentração de fluoreto, ao passo que a variável menos influente foi o "Tempo de Reação", com contribuição marginal sobre a resposta (abaixo de 10%). Por esta razão, o tempo de reação foi fixado em um nível para todos os experimentos seguintes. Outra decisão tomada foi a de selecionar apenas um material de alumínio para continuar os estudos. O sulfato de alumínio foi escolhido entre os três materiais devido ao melhor desempenho apresentado (menores concentrações de fluoreto: 4,7 e 4,5 mg/L), além do menor custo de aquisição (aproximadamente R\$ 1.300,00 / tonelada). O preço da alumina foi avaliado em R\$ 1.650,00 / tonelada e da solução de PAC (a 18%) em R\$ 1.500,00 / tonelada. O preço da Cal Hidratada considerado foi de R\$ 425,00 / tonelada e do dióxido de manganês R\$ 19,00 / tonelada..

---

TABELA 6.2.1: Resultados do planejamento fatorial fracionário  $2^{(3-1)}$  para cada material selecionado.

Material	A = (BxC)	B= (AxC)	C=(AxB)	Resposta
	Tempo de Reação	Pré-neutralização	Estágio de Adição	Concentração Final de Fluoreto / mg/L
Alumina	1	-1	-1	18,3
	-1	-1	1	10,7
	-1	1	-1	12,4
	1	1	1	7,7
Sulfato de Alumínio	1	-1	-1	54,2
	-1	-1	1	4,7
	-1	1	-1	53,7
	1	1	1	4,5
PAC	1	-1	-1	40,3
	-1	-1	1	7,1
	-1	1	-1	21,8
	1	1	1	5,7
Gesso	1	-1	-1	6,9
	-1	-1	1	9,2
	-1	1	-1	6,2
	1	1	1	7,3
Dióxido de Manganês	1	-1	-1	59,3
	-1	-1	1	7,8
	-1	1	-1	52,2
	1	1	1	8,9

TABELA 6.2.2: Contrastes e suas contribuições calculados a partir da execução dos experimentos do planejamento fatorial fracionário.

Material	A = (BxC)		B= (AxC)		C=(AxB)	
	Contraste	Contribuição / %	Contraste	Contribuição / %	Contraste	Contribuição / %
Alumina	1,5	3,8	-4,5	33,2	-6,2	63,0
Sulfato de Alumínio	0,2	0,0	-0,3	0,0	-49,4	100,0
PAC	8,5	9,4	-10	12,8	-24,6	77,9
Gesso	-0,6	7,0	-1,3	36,4	1,7	56,6
Dióxido de Manganês	4,1	0,7	-3,0	0,4	-47,4	98,9

---

### 6.3. PLANEJAMENTO TIPO DOEHLERT – CONSIDERAÇÕES

Após a seleção das variáveis mais importantes foram realizados 48 experimentos previamente planejados para obtenção de modelos de regressão para os três materiais selecionados: sulfato de alumínio, gesso e dióxido de manganês – 16 experimentos para cada um deles (13+3 replicatas). Considerando que o estágio de adição até o momento se apresentava como a variável de maior influência sobre a resposta concentração de fluoreto, foi inserido mais um conjunto experimental, utilizando-se a mesma estratégia do planejamento fatorial Doehlert de três variáveis, a fim de avaliar o desempenho da Cal Hidratada como material (TABELA 6.3.1). Tal consideração implica na adição combinada desse álcali de acordo com os níveis estabelecidos na faixa de trabalho do planejamento, ou seja, a cal é utilizada para pré-tratamento e também como material de remoção de fluoreto. A faixa de trabalho foi considerada a partir da dosagem de “Pré-neutralização” necessária para obtenção de efluente com pH no intervalo entre 5 e 9, o que corresponde a dosagem entre 0,17 e 0,75 g/L, enquanto que a “Dosagem” de material ficou com a parte complementar equivalente a obtenção de pH 11, o que corresponde ao intervalo de dosagem entre 0,1 e 0,79 g/L.

No caso específico do planejamento Doehlert inserido para avaliação da Cal Hidratada, por se tratar da adição do mesmo material em ambas variáveis “Pré-tratamento” e “Dosagem de Material”, sempre que a condição da terceira variável “Estágio de Adição” está no nível “Primeiro Reator” fez-se adição simultânea das massas de Cal Hidratada combinadas indicadas pelos respectivos níveis.

---

TABELA 6.3.1: Condições experimentais do planejamento tipo Doehlert para três variáveis utilizando cal hidratada como material.

Exp.	Pré-neutralização	Dosagem	Estágio de Adição
	Cal Hidratada / g/L	Cal Hidratada / g/L	-
1	0,170	0,445	Intermediário
2*	0,315	0,330	Primeiro Reator
3	0,315	0,100	Intermediário
4	0,315	0,790	Intermediário
5	0,315	0,560	Overflow
6	0,460	0,675	Primeiro Reator
7*	0,460	0,445	Intermediário
8	0,460	0,215	Overflow
9	0,605	0,330	Primeiro Reator
10	0,605	0,100	Intermediário
11	0,605	0,790	Intermediário
12*	0,605	0,560	Overflow
13	0,750	0,445	Intermediário

Obs.: \*Experimentos realizados em duplicata

#### 6.4. PLANEJAMENTO TIPO DOEHLERT E FUNÇÃO DESEJABILIDADE

A concentração de fluoreto nos 64 experimentos foi determinada a fim de avaliar o desempenho dos materiais no que diz respeito à concentração final do contaminante no efluente tratado. Além dessa resposta, que visa o atendimento aos limites legais estabelecidos para lançamento de efluentes, foram consideradas outras duas respostas que também possuem importância para escolha do tipo de tratamento a ser empregado em escala industrial, a saber: custo de aquisição dos insumos, resposta diretamente relacionada com a dosagem do material e; geração de sólidos, que está relacionada com os custos de gerenciamento de rejeitos sólidos do tratamento. Com intuito de obter modelos de regressão – que permitam determinar as condições ótimas para as três respostas monitoradas – utilizou-se a função desejabilidade. A função desejabilidade ( $d_i$ ) transforma as respostas obtidas primariamente em valores que carregam consigo os critérios adotados pelo experimentador, ela atribui valor igual a 1 (um) para respostas que atendem plenamente o critério adotado; e valor 0 (zero) para aquelas que excedem o valor limite estabelecido. Respostas intermediárias apresentam valores entre 0 e 1 ( $0 < d_i$

< 1). Nesse trabalho, o interesse é minimizar as três respostas, ou seja, minimizar a concentração de fluoreto, tornar mínimos os custos operacionais e também a quantidade de rejeitos sólidos formada no processo. Para aplicação desta ferramenta utilizou-se a Equação 6.4.1, a partir das respostas obtidas experimentalmente:

$$di \begin{cases} = 1 (y < T) \\ = \left(\frac{U-y}{U-T}\right)^t (T \leq y \leq U) \text{ (Equação 6.4.1)} \\ = 0 (y > U) \end{cases}$$

em que:

di= função desejabilidade

y = resposta experimental

T= valor alvo da resposta

U= maior valor aceitável para a resposta

t = expoente que traduz a rigidez do experimentador em obter respostas abaixo do valor alvo.

Os critérios adotados na avaliação dos resultados experimentais de tratamento de efluente estão na TABELA 6.4.1.

TABELA 6.4.1: Critérios utilizados na função desejabilidade para as respostas monitoradas.

<b>Parâmetro</b>	<b>Concentração de Fluoreto (mg/L)</b>	<b>Formação de Sólidos (g/L efluente)</b>	<b>Custo do Material (R\$/m<sup>3</sup> efluente)</b>
(T) alvo	≤ 7	= 0	≤0,50
(U) valor aceitável	Até 10	Até1,8	Até 0,75
(t) peso	1	1	1

Com os critérios estabelecidos, foi possível aplicar a função desejabilidade e obter os resultados que estão compilados nas tabelas 6.4.2 até 6.4.5:

TABELA 6.4.2: Resultados experimentais e desejabilidades para o material Gesso.

Exp.	Fluoreto (mg/L)	Sólidos Gerados* (g/L)	Custo dos Insumos (R\$/m <sup>3</sup> )	di(Fluoreto)	di (Sólidos)	di (Custo)
1	10,7	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00
2	10,8	0,06	0,13	0,00	0,97	1,00
3	61,2	0,41	0,13	0,00	0,77	1,00
4	8,5	1,04	0,13	0,49	0,42	1,00
5	8,3	0,38	0,13	0,57	0,79	1,00
6	5,5	1,65	0,27	1,00	0,09	1,00
7	8,7	1,76	0,27	0,45	0,02	1,00
8	9,6	0,87	0,27	0,13	0,52	1,00
9	4,7	2,07	0,40	1,00	0,00	1,00
10	8,8	1,37	0,40	0,41	0,24	1,00
11	6,2	2,14	0,40	1,00	0,00	1,00
12	4,1	1,20	0,40	1,00	0,33	1,00
13	6,3	2,66	0,53	1,00	0,00	0,88
14 (2A)	11,3	0,29	0,13	0,00	0,84	1,00
15 (7A)	9,8	1,39	0,27	0,08	0,23	1,00
16 (12A)	4,0	1,20	0,40	1,00	0,33	1,00

\* Sólidos gerados = (Sólidos Totais - Sólidos Adicionados)

TABELA 6.4.3: Resultados experimentais e desejabilidades para o material Sulfato de Alumínio.

Exp.	Fluoreto (mg/L)	Sólidos Gerados (g/L)	Custo dos Insumos (R\$/m <sup>3</sup> )	di(Fluoreto)	di (Sólidos)	di (Custo)
1	72,6	0,04	2,00	0,00	0,98	0,00
2	78,1	0,41	1,47	0,00	0,77	0,00
3	67,6	0,42	0,13	0,00	0,76	1,00
4	74,3	0,08	4,13	0,00	0,95	0,00
5	37,6	0,19	2,80	0,00	0,89	0,00
6	70,1	1,01	3,60	0,00	0,44	0,00
7	78,9	0,97	2,27	0,00	0,46	0,00
8	13,2	0,16	0,93	0,00	0,91	0,00
9	4,9	1,22	1,73	1,00	0,32	0,00
10	8,0	1,18	0,40	0,67	0,34	1,00
11	60,2	1,35	4,40	0,00	0,25	0,00
12	2,9	0,18	3,07	1,00	0,90	0,00
13	3,9	1,73	2,53	1,00	0,04	0,00
14 (2A)	83,4	0,40	1,47	0,00	0,78	0,00
15 (7A)	75,5	0,84	2,27	0,00	0,53	0,00
16 (12A)	3,0	0,20	3,07	1,00	0,89	0,00

TABELA 6.4.4: Resultados experimentais e desejabilidades para o material Dióxido de Manganês.

Exp.	Fluoreto (mg/L)	Sólidos Gerados* (g/L)	Custo dos Insumos (R\$/m <sup>3</sup> )	di(Fluoreto)	di (Sólidos)	di (Custo)
1	94,4	0,00	0,48	0,00	1,00	1,00
2	86,3	0,00	0,45	0,00	1,00	1,00
3	72,8	0,41	0,13	0,00	0,77	1,00
4	78,8	3,01	1,08	0,00	0,00	0,00
5	60,8	0,38	0,77	0,00	0,79	0,00
6	56,0	0,00	1,06	0,00	1,00	0,00
7	47,0	0,00	0,74	0,00	1,00	0,04
8	12,2	0,87	0,42	0,00	0,52	1,00
9	9,1	0,00	0,71	0,29	1,00	0,14
10	6,6	1,19	0,40	1,00	0,34	1,00
11	28,1	0,00	1,35	0,00	1,00	0,00
12	5,8	1,20	1,03	1,00	0,33	0,00
13	5,7	1,74	1,01	1,00	0,03	0,00
14 (2A)	82,3	0,00	0,45	0,00	1,00	1,00
15 (7A)	52,2	0,32	0,74	0,00	0,82	0,04
16 (12A)	5,7	1,20	1,03	1,00	0,33	0,00

\* Sólidos gerados = (Sólidos Totais - Sólidos Adicionados)

TABELA 6.4.5: Resultados experimentais e desejabilidades para o material Cal Hidratada.

Exp.	Fluoreto (mg/L)	Sólidos Gerados (g/L)	Custo dos Insumos (R\$/m <sup>3</sup> )	di(Fluoreto)	di (Sólidos)	di (Custo)
1	20,3	0,86	0,26	0,00	0,52	1,00
2	17,1	0,91	0,27	0,00	0,49	1,00
3	37,7	0,57	0,18	0,00	0,68	1,00
4	4,3	1,33	0,47	1,00	0,26	1,00
5	8,8	0,79	0,37	0,42	0,56	1,00
6	4,2	1,45	0,48	1,00	0,20	1,00
7	7,2	1,08	0,38	0,93	0,40	1,00
8	16,2	0,31	0,29	0,00	0,83	1,00
9	6,4	1,17	0,40	1,00	0,35	1,00
10	14,8	1,02	0,30	0,00	0,43	1,00
11	5,1	2,310	0,59	1,00	0,00	0,63
12	17,2	0,24	0,50	0,00	0,87	1,00
13	4,4	1,65	0,51	1,00	0,08	0,97
14 (2A)	16,6	0,93	0,27	0,00	0,48	1,00
15 (7A)	7,2	1,12	0,38	0,93	0,38	1,00
16 (12A)	17,4	0,24	0,50	0,00	0,87	1,00

---

## 6.5. MODELOS DE REGRESSÃO

Com as desejabilidades determinadas para cada experimento, foi possível dar sequência no trabalho para obtenção e validação dos modelos de regressão que relacionam as variáveis com as respostas de interesse. Devido ao fato dos dados de entrada estarem codificados, as variáveis encontram-se normalizadas e, portanto a magnitude dos coeficientes refletem diretamente sua importância (maior valor representa maior influência sobre a resposta). Por se tratar de desejabilidade, coeficientes positivos representam efeitos desejados sobre a resposta ao passo que negativos, efeitos indesejados.

Para alcançar a melhor condição de desempenho, os modelos foram estimados separadamente para cada resposta após a transformação pela função de desejabilidade. Inicialmente, foram testados modelos englobando os três valores de desejabilidade individuais, porém não foi possível obter um modelo único.

Os modelos foram avaliados por meio da análise de variância, ANOVA, sendo significativas as variáveis independentes cujo valor  $p < 0,05$ , o que significa um nível de confiança de 95% para concluir que os efeitos são diferentes de zero (isto é, para rejeitar a hipótese nula). Após cada avaliação de ANOVA, os parâmetros não significativos foram excluídos e os modelos foram recalculados até se obter apenas parâmetros significativos. O teste F consiste na comparação de variância (valores quadráticos médios). A primeira análise de variância compara a variância explicada pelos parâmetros do modelo (MQRegressão) e a variância dos resíduos (diferença entre os valores observados e preditos, MQResíduos), quanto maior esta razão (MQRegressão/MQResíduos) maior é a explicação da variância observada pelos coeficientes do modelo, o que indica que esses são significativos e, que a variância residual tem pouca ou nenhuma influência. O valor crítico de F é dado pela tabela de distribuição de F com base nos graus de liberdade de MQRegressão e MQResíduos em um intervalo de confiança de 95%. Logo, se  $F(\text{valor}) > F\text{-crítico}$ , há evidências de que o modelo proposto é significativo e pode ser utilizado para fazer previsões na região experimental trabalhada.

O segundo teste F avalia se o modelo proposto tem ou não "falta de ajuste" pela comparação entre o erro puro dos dados experimentais (diferença entre a média dos valores observados em cada réplica de experimentos) e a falta de ajuste (diferença entre a média dos valores experimentais e valores previstos pelo

---

modelo). Se o valor F for inferior a F-crítico (com base nos graus de liberdade de falta de ajuste e erro puro com um intervalo de confiança de 95%), conclui-se que não há diferença significativa entre eles, portanto, a diferença entre os valores previstos e aqueles observados pode ser atribuída ao erro experimental (em vez de erro oriundo dos valores de coeficientes estimados do modelo). Após o tratamento dos dados, os modelos obtidos para o Gesso e para Cal Hidratada foram significativos e mostraram boa concordância para remoção de fluoreto, geração de sólidos e custo (sem falta de ajuste, ou seja, F-valor <F-crítico), conforme TABELA 6.5.1, TABELA 6.5.3, TABELA 6.5.5 e TABELA 6.5.7.

TABELA 6.5.1: Tabela ANOVA (análise de variância) do modelo de regressão da desejabilidade da concentração de fluoreto –  $d_{\text{Fluoreto}}$  (Gesso)– utilizando Gesso como material de tratamento.

	<b>SQ (Soma Quadrática)</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>MQ (Média Quadrática)</b>	<b>F (valor)</b>	<b>Fcrítico – (tabelado)</b>
<b>Regressão</b>	2,3026	2	1,1513	28,621	3,806
<b>Resíduos</b>	0,5229	13	0,0402	-	-
<b>Total</b>	2,8256	15	0,1884	-	-
<b>Erro Puro</b>	0,0665	3	0,0222	2,0594	8,786
<b>Falta de Ajuste</b>	0,4564	10	0,0456	-	-
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8149	0,9027	-	-	-
<b>R<sup>2</sup> max</b>	0,9765	0,9882	-	-	-

TABELA 6.5.2: Tabela de coeficientes do modelo de regressão da desejabilidade da concentração de fluoreto –  $d_{\text{Fluoreto}}$  (Gesso)– utilizando Gesso como material de tratamento.

	<b>Coeficiente</b>	<b>Erro do Coeficiente</b>
<b>b0</b>	0,5080	0,1092
<b>b1</b>	0,5676	0,2065
<b>b2</b>	0,4147	0,2146

TABELA 6.5.3: Tabela ANOVA (análise de variância) do modelo de regressão da desejabilidade de Sólidos Gerados –  $d_{iSólidos}$  (Gesso)– utilizando Gesso como material de tratamento.

	<b>SQ (Soma Quadrática)</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>MQ (Média Quadrática)</b>	<b>F (valor)</b>	<b>Fcrítico – (tabelado)</b>
<b>Regressão</b>	2,0794	2	1,0397	24,412	3,806
<b>Resíduos</b>	0,5537	13	0,0426	-	-
<b>Total</b>	2,6331	15	0,1755	-	-
<b>Erro Puro</b>	0,2963	8	0,037	1,3893	3,687
<b>Falta de Ajuste</b>	0,2573	5	0,0515	-	-
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7897	0,8887	-	-	-
<b>R<sup>2</sup> max</b>	0,8875	0,9420	-	-	-

TABELA 6.5.4: Tabela de coeficientes do modelo de regressão da desejabilidade de Sólidos Gerados –  $d_{iSólidos}$  (Gesso)– utilizando Gesso como material de tratamento.

	<b>Coeficiente</b>	<b>Erro do Coeficiente</b>
<b>B1</b>	-0,5416	0,2120
<b>B11</b>	0,6177	0,2937
<b>B33</b>	0,5495	0,2520

TABELA 6.5.5: Tabela ANOVA (análise de variância) do modelo de regressão da desejabilidade da concentração de fluoreto –  $d_{iFluoreto}$  (Cal)– utilizando Cal Hidratada como material de tratamento.

	<b>SQ (Soma Quadrática)</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>MQ (Média Quadrática)</b>	<b>F (valor)</b>	<b>Fcrítico – (tabelado)</b>
<b>Regressão</b>	1,100	1	1,100	6,171	4,600
<b>Resíduos</b>	2,495	14	0,178	-	-
<b>Total</b>	3,594	15	0,240	-	-
<b>Erro Puro</b>	1,282	8	0,160	1,260	3,581
<b>Falta de Ajuste</b>	1,212	6	0,202	-	-
<b>R<sup>2</sup></b>	0,306	0,553	-	-	-
<b>R<sup>2</sup> max</b>	0,643	0,802	-	-	-

TABELA 6.5.6: Tabela de coeficientes do modelo de regressão da desejabilidade da concentração de fluoreto –  $d_{iFluoreto}$  (Cal)– utilizando Cal Hidratada como material de tratamento.

	<b>Coeficiente</b>	<b>Erro do Coeficiente</b>
<b>B0</b>	0,4548	0,2280
<b>B2</b>	0,5137	0,4467

TABELA 6.5.7: Tabela ANOVA (análise de variância) do modelo de regressão da desejabilidade de Sólidos Gerados –  $d_{iSólidos}$  (Cal) – utilizando Cal Hidratada como material de tratamento.

	<b>SQ (Soma Quadrática)</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>MQ (Média Quadrática)</b>	<b>F (valor)</b>	<b>Fcrítico – (tabelado)</b>
<b>Regressão</b>	0,535	2	0,268	7,215	3, 806
<b>Resíduos</b>	0,482	13	0,037	-	
<b>Total</b>	1,017	15	0,068	-	-
<b>Erro Puro</b>	0,170	7	0,024	2,144	3,866
<b>Falta de Ajuste</b>	0,312	6	0,052	-	-
<b>R<sup>2</sup></b>	0,526	0,725	-	-	-
<b>R<sup>2</sup> max</b>	0,833	0,913	-	-	-

TABELA 6.5.8: Tabela de coeficientes do modelo de regressão da desejabilidade de Sólidos Gerados –  $d_{iSólidos}$  (Cal) – utilizando Cal Hidratada como material de tratamento.

	<b>Coeficiente</b>	<b>Erro do Coeficiente</b>
<b>B0</b>	0,4626	0,1049
<b>B2</b>	-0,2284	0,2066
<b>B3</b>	0,2651	0,1825

Os valores de desejabilidade de custo de tratamento foram em sua grande maioria iguais a 1 (um), vide TABELA 6.4.2 e TABELA 6.4.5, para ambos os materiais, portanto, não há condições de estabelecer um modelo de regressão para a resposta custo (variação praticamente nula).

Os resultados de sulfato de alumínio e dióxido de manganês mostraram que a desejabilidade da concentração de fluoreto era igual a zero na maior parte dos experimentos, o que prejudicou a variância da resposta, comprometendo a avaliação do modelo. Adicionalmente, as desejabilidades de custo do Sulfato de Alumínio também eram, em sua maioria, igual a zero em razão do elevado custo relativo do material em comparação ao gesso e à cal hidratada, e também pela necessidade de maiores dosagens, o que inviabilizou a obtenção dos modelos. Há de se considerar que devido aos critérios adotados para obtenção dos valores de desejabilidade, o sulfato de alumínio e dióxido de manganês não foram considerados materiais satisfatórios. Entretanto, qualquer alteração nos critérios pode levar à obtenção de outros valores de desejabilidade e modelos de regressão e, por consequência, a conclusões distintas daquelas apresentadas nesse trabalho.

## 6.6. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA – TRATAMENTO COM GESSO

Os coeficientes de regressão válidos para o Gesso, obtidos após análise de variância, Equação 6.6.1 e Equação 6.6.2, permitem obter superfície de resposta que ilustra seu comportamento de acordo com os níveis das variáveis estudadas.

Equação 6.6.1:

$$di_{Fluoreto}(Gesso) = 0,5080_{\pm 0,1092} + 0,5676_{\pm 0,2065} \cdot (X_1) + 0,4147_{\pm 0,2146} \cdot (X_2)$$

Equação 6.6.2:

$$di_{Sólidos}(Gesso) = -0,5416_{\pm 0,2120} \cdot (X_1) + 0,6177_{\pm 0,2937} \cdot (X_1)^2 + 0,5495_{\pm 0,2520} \cdot (X_3)^2$$

em que:

$X_1$  = valor codificado da variável “Pré-tratamento”

$X_2$  = valor codificado da variável “Dosagem” de Gesso

$X_3$  = valor codificado da variável “Estágio de Adição”

Ressalta-se que o modelo se aplica somente com introdução de valores codificados das respectivas variáveis.

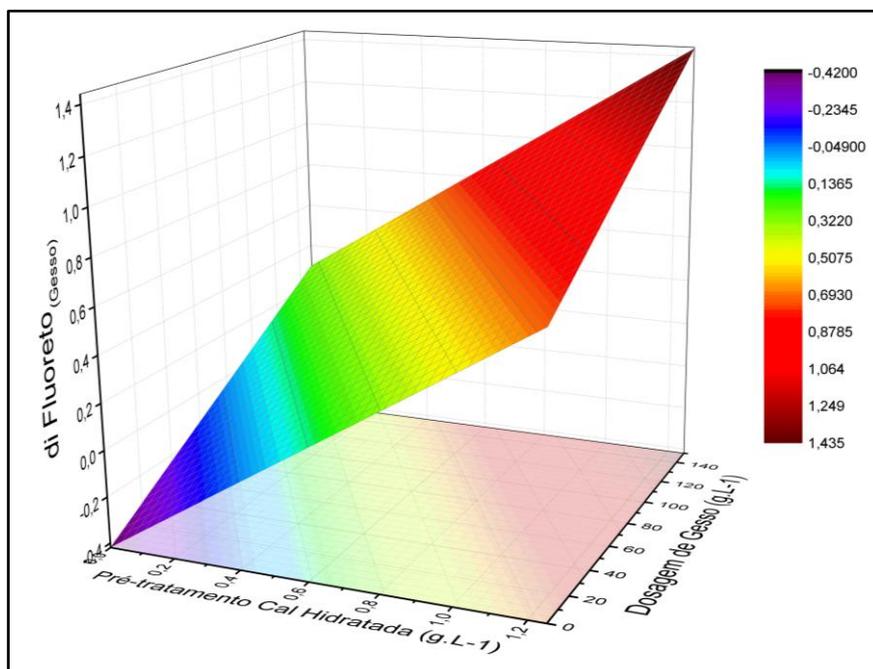


FIGURA 6.6.1: Superfície de resposta da desejabilidade de fluoreto em função do pré-tratamento com cal hidratada e dosagem de gesso.

A remoção de fluoreto pelo gesso é diretamente proporcional à quantidade de cal hidratada e de gesso adicionado ao efluente, porque ambas as

variáveis são significativas e de coeficientes positivos, portanto, quanto maior os seus níveis – codificados – maior é a desejabilidade,  $diFluoreto_{(Gesso)}$  (FIGURA 6.6.1). É importante notar que a variável de ponto de adição não foi significativa para a remoção de fluoreto que, na prática, indica que a maneira de introduzir a polpa de gesso no tratamento de efluentes não tem influência na remoção de fluoreto.

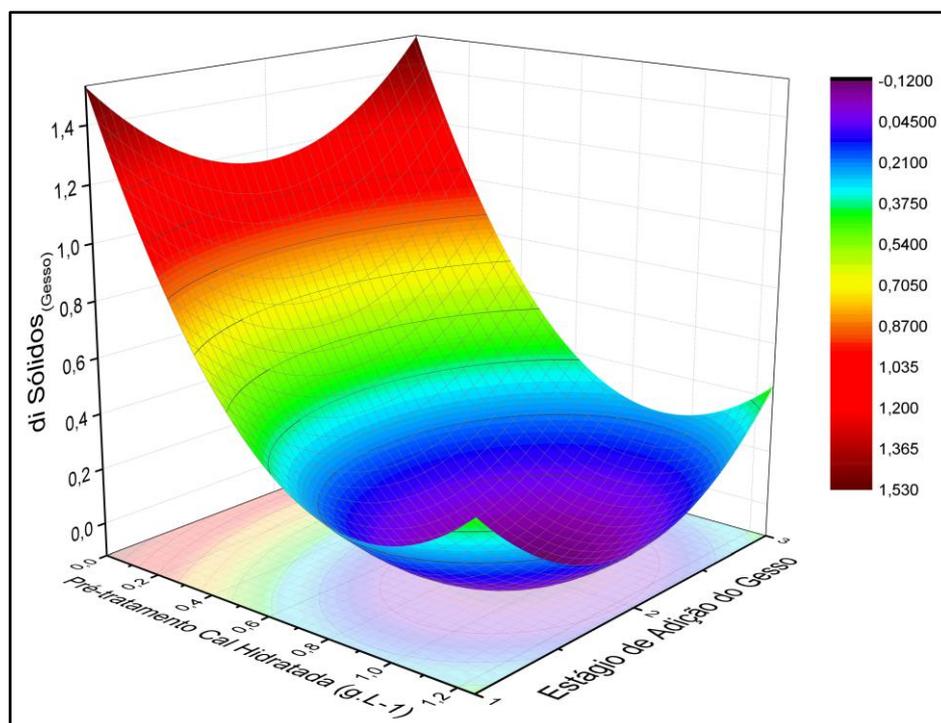


FIGURA 6.6.2: Superfície de resposta da desejabilidade de sólidos gerados em função do pré-tratamento com cal hidratada e estágio de adição do gesso.

A geração de sólidos apresentou relação negativa por meio do coeficiente linear e positiva com o coeficiente quadrático para a variável cal hidratada. Portanto, a melhor condição (com menor geração de sólidos e maior desejabilidade,  $diSólidos_{(Gesso)}$ ), está na região representada por valores negativos (codificados) de Pré-tratamento de Cal Hidratada, ou seja, quantidades mais baixas de álcali. Esta variável apresentando dois coeficientes significativos indica a relação estrita da cal hidratada com a formação de sólidos devido às reações de precipitação. O “Estágio de Adição” também mostrou coeficiente significativo quadrático e positivo, de modo que a melhor condição (maior desejabilidade) está nas regiões extremas de valores negativos e positivos (codificados), que na prática representa as condições "Primeiro Reator" e "Overflow", respectivamente (FIGURA 6.6.2).

## 6.7. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA – TRATAMENTO COM CAL HIDRATADA

Os modelos de regressão válidos para a Cal Hidratada, obtidos após análise de variância, Equação 6.7.1 e Equação 6.7.2, permitem obter superfície de resposta que ilustra seu comportamento de acordo com os níveis das variáveis estudadas.

$$\text{Equação 6.7.1: } di_{\text{Fluoreto}}(\text{Cal}) = 0,4548_{\pm 0,2280} + 0,5137_{\pm 0,4467} \cdot (X_2)$$

$$\text{Equação 6.7.2: } di_{\text{Sólidos}}(\text{Cal}) = 0,4626_{\pm 0,1049} - 0,2284_{\pm 0,2066} \cdot (X_2) + 0,2651_{\pm 0,1825} \cdot (X_3)$$

em que:

$X_1$  = valor codificado da variável “Pré-tratamento” com Cal Hidratada

$X_2$  = valor codificado da variável “Dosagem” de Cal Hidratada

$X_3$  = valor codificado da variável “Estágio de Adição”

Ressalta-se que o modelo se aplica somente com introdução de valores codificados das respectivas variáveis.

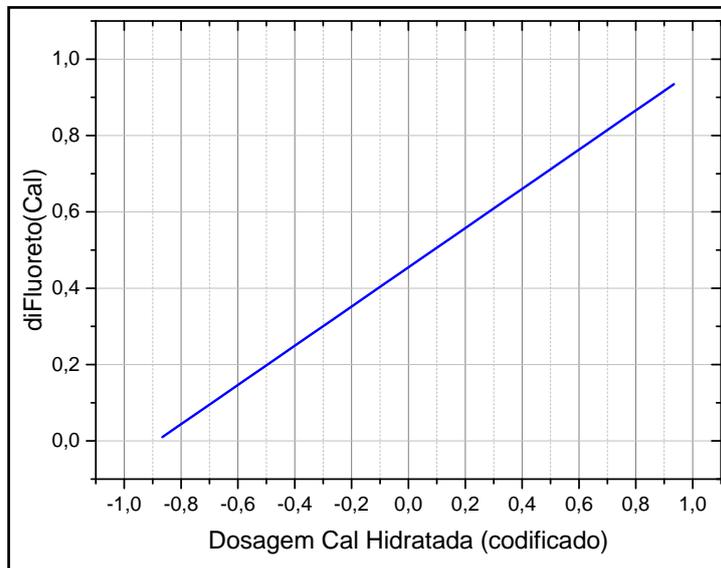


FIGURA 6.7.1: Desejabilidade de fluoreto em função da dosagem de cal hidratada

No modelo de remoção de fluoreto pela cal hidratada foram significativos apenas o intercepto e o coeficiente da variável “Dosagem” de Cal Hidratada (que representa a segunda adição), portanto, essa pode ser considerada a etapa mais importante de adição do álcali no tratamento. O coeficiente é positivo,

assim, quanto maior seu nível (maior dosagem) maior é a desejabilidade,  $diFluoreto_{(Cal)}$  (FIGURA 6.7.1).

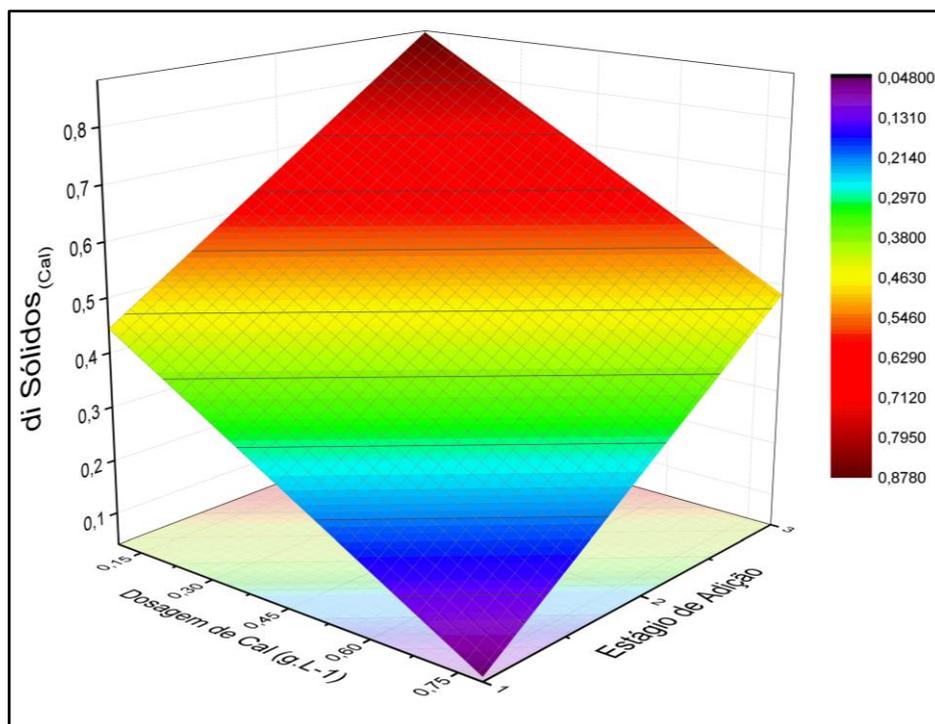


FIGURA 6.7.2: Desejabilidade de sólidos gerados em função da dosagem de cal hidratada e estágio de adição da mesma.

A desejabilidade,  $diSólidos_{(Cal)}$ , é mais próxima de 1 (menor geração de sólidos) nos casos em que o nível da “Dosagem” é menor, visto o coeficiente linear ser negativo e, ao se trabalhar com o “Estágio de Adição” no nível mais elevado, ou seja, adição do tipo “Overflow” (coeficiente linear positivo), conforme pode ser visto na FIGURA 6.7.2.

## 6.8. VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE REGRESSÃO

Após a obtenção dos modelos foi realizada a validação dos mesmos por meio da comparação entre as respostas previstas e aquelas obtidas experimentalmente.

### 6.8.1. VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE REGRESSÃO- TRATAMENTO COM GESSO

A condição experimental adotada para verificação da capacidade de previsão do modelo está descrita na TABELA 6.8.1.1. Essa condição foi estabelecida, pois a previsão de concentração está abaixo do valor limite estabelecido em 10,0 mg/L e ao mesmo tempo a geração de sólidos prevista é inferior à metade daquela que se observa atualmente na estação de tratamento de efluentes, beneficiando o gerenciamento de rejeitos sólidos.

TABELA 6.8.1.1: Condições experimentais dos ensaios de validação e respostas previstas pelos modelos para o tratamento com gesso.

Tipo	Cal Hidratada	Dosagem	Forma Adição	di <sub>Fluoreto</sub>	di <sub>Sólidos</sub>
<b>Nível Codificado</b>	-0,745	0,820	0,817	0,425 ± 0,131	1,113 ± 0,375
Nível Descodificado	Cal Hidratada (g/L)	Dosagem (g/L)	Forma Adição	Fluoreto (mg/L)	Sólidos Gerados (g/L)
	0,120	146	<i>Overflow</i>	8,7 ± 0,4	-0,20 ± 0,67

Os resultados obtidos experimentalmente nos ensaios de validação (TABELA 6.8.1.2) mostraram excelente concordância com os valores previstos, considerando que todas as respostas obtidas estão dentro da faixa prevista pelo modelo.

TABELA 6.8.1.2: Resultados obtidos nos experimentos de validação do modelo de tratamento com gesso.

	Cal Hidratada (g/L)	Dosagem (g/L)	Forma Adição	Fluoreto (mg/L)	Sólidos Gerados (g/L)
<b>Experimento 1</b>	0,120	146	<i>Overflow</i>	8,3 ± 0,9	0,44
<b>Experimento 2</b>	0,120	146	<i>Overflow</i>	7,9 ± 0,9	-

A remoção observada de fluoreto utilizando os resíduos sólidos do tratamento de DAM possibilita a reutilização desse material, que a princípio, não teria aplicação, sendo armazenado em bacias de rejeito. Esta opção de reutilização abre caminho para substituição da cal hidratada no tratamento, reduzindo os custos

de operação, onde as despesas com álcalis representam boa parte dos custos operacionais. A redução observada foi de cerca de 90%, reduzindo de 1,2 g/L para 0,12 g/L de hidróxido de cálcio para o efluente da BNF.

O uso da polpa de gesso além de reduzir o consumo de álcali também promove redução na formação de sólidos em comparação com o tratamento padrão. A geração líquida de sólidos observada foi de 0,44 g/L em vez de 1,8 g/L, redução de cerca de 75%. A diferença pode ser atribuída à menor precipitação de sulfato de cálcio, já que as concentrações de sulfato e cálcio no efluente final são maiores do que as do tratamento convencional com cal hidratada.

Além da determinação da concentração de fluoreto no efluente bruto e tratado, as concentrações de outros elementos foram determinadas por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES). Além do enquadramento da concentração de fluoreto, outros contaminantes também tiveram suas concentrações reduzidas a níveis inferiores aos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 430/11, com destaque para zinco e manganês (TABELA 6.8.1.3).

TABELA 6.8.1.3: Caracterização química das amostras dos ensaios de validação do modelo de tratamento com gesso.

Parâmetro	Amostras		
	BNF Bruta	Exp. 1	Exp. 2
pH	3,48	8,97	8,51
Al (mg/L)	119,8	2,103	2,241
Ba (mg/L)	0,025	0,008	0,007
Ca (mg/L)	95,13	421,3	531
Fe (mg/L)	0,675	< 0,004	< 0,007
Mg (mg/L)	5,156	3,619	4,754
Mn (mg/L)	61,69	0,386	0,555
Ni (mg/L)	0,172	0,006	< 0,004
S (mg/L)	316,4	361,6	448,2
Si (mg/L)	23,01	0,309	0,459
Y (mg/L)	3,387	0,067	0,062
Zn (mg/L)	9,363	0,066	0,083
U (mg/L)	4,42	<0,1	<0,1
F (mg/L)	107,5	8,3	7,9

## 6.8.2. VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE REGRESSÃO - TRATAMENTO COM CAL HIDRATADA

A condição experimental adotada para verificação da capacidade de previsão do modelo está descrita na TABELA 6.8.2.1. A condição estabelecida é um compromisso entre a remoção de fluoreto e da geração de sólidos, que apresentam seus pontos ótimos em regiões opostas, em razão dos coeficientes  $X_2$  apresentarem sinais opostos em cada um dos modelos (vide Equação 6.7.1 e Equação 6.7.2).

TABELA 6.8.2.1: Condições experimentais dos ensaios de validação e respostas previstas pelos modelos para o tratamento com cal hidratada.

<b>Tipo</b>	<b>Cal Hidratada</b>	<b>Dosagem</b>	<b>Estágio de Adição</b>	<b>di<sub>Fluoreto</sub></b>	<b>di<sub>Sólidos</sub></b>
<b>Nível Codificado</b>	-0,942	0,167	0,817	0,541 ± 0,303	0,641 ± 0,289
<b>Nível Descodificado</b>	<b>Cal Hidratada (g/L)</b>	<b>Dosagem (g/L)</b>	<b>Estágio de Adição</b>	<b>Fluoreto (mg/L)</b>	<b>Sólidos Gerados (g/L)</b>
	0,187	0,512	<i>Overflow</i>	8,4 ± 0,9	0,646 ± 0,512

Os resultados obtidos experimentalmente nos ensaios de validação (TABELA 6.8.2.2) mostraram excelente concordância com os valores previstos, considerando que todas as respostas obtidas estão dentro da faixa prevista pelo modelo.

TABELA 6.8.2.2: Resultados obtidos nos experimentos de validação do modelo de tratamento com cal hidratada.

	<b>Cal Hidratada (g/L)</b>	<b>Dosagem (g/L)</b>	<b>Estágio de Adição</b>	<b>Fluoreto (mg/L)</b>	<b>Sólidos Gerados (g/L)</b>
<b>Experimento</b>	0,187	0,512	<i>Overflow</i>	8,8 ± 0,9	0,90

Os resultados mostraram que a alteração da forma de adição de hidróxido de cálcio no tratamento pode reduzir o consumo de cal e a formação de sólidos. Assim, a melhor condição seria dividir a adição em pelo menos dois pontos: uma dosagem mais baixa no primeiro reator e uma adição mais expressiva na segunda fase após a separação sólido/líquido da primeira etapa de precipitação. Essa mudança necessita a introdução de mais uma operação unitária, a fim de

---

realizar a separação dos sólidos gerados no segundo estágio de precipitação. Porém, os custos operacionais seriam reduzidos à medida que o consumo de cal diminui mais de 40% (1,2 g/L para 0,7 g/L) e a formação de sólidos reduz à metade (para 0,9 g/L), o que pode ser bastante vantajoso mesmo em curto prazo.

Nessa condição a concentração de fluoreto está abaixo do limite, porém, nem todos os contaminantes tiveram o mesmo comportamento, a concentração de Manganês está acima do limite de 1,0 mg/L (TABELA 6.8.2.3). Portanto, nessa condição é necessária complementação do tratamento por meio de outra técnica.

TABELA 6.8.2.3: Caracterização química das amostras de validação do modelo de tratamento com cal hidratada.

<b>Parâmetro</b>	<b>BNF Bruta</b>	<b>Exp.1</b>
pH	3,48	9,03
Al (mg/L)	119,8	3,12
Ba (mg/L)	0,025	0,019
Ca (mg/L)	95,13	310,2
Fe (mg/L)	0,675	<0,004
Mg (mg/L)	5,156	5,33
Mn (mg/L)	61,69	15,35
Ni (mg/L)	0,172	<0,004
S (mg/L)	316,4	280,7
Si (mg/L)	23,01	0,643
Y (mg/L)	3,387	0,136
Zn (mg/L)	9,363	0,139
U (mg/L)	4,42	<0,1
F (mg/L)	107,5	8,8

---

## 6.9. OPERAÇÃO EM ESCALA PILOTO - TRATAMENTO EM REGIME CONTÍNUO

Depois de realizados os experimentos em bancada e identificadas as condições satisfatórias de trabalho, foi realizada a execução do tratamento de efluente em escala piloto operado em regime contínuo. Na realização desses experimentos foram utilizadas as instalações do Laboratório de Desenvolvimento de Processos, que possuem cascata de reatores, os equipamentos de dosagem, agitadores mecânicos, hastes metálicas, instrumentação e estrutura para recebimento, armazenagem e tratamento de efluentes. O início dos trabalhos foi baseado na reprodução das condições estabelecidas para o tratamento com polpa de gesso, conforme TABELA 6.8.1.1. A planta operou em três configurações básicas, denominadas Fluxograma I, II e III. As faixas de trabalho das variáveis controladas na planta estão na TABELA 6.9.1.

TABELA 6.9.1: Faixas de trabalho dos parâmetros controlados durante a operação da planta-piloto.

Parâmetro	Vazão BNF	Vazão Gesso (polpa)	Teor de Gesso no reator (base seca)	Volume do reator	Tempo de residência
Unidade de Medida	L/h	L/h	g/L	L	minutos
Fluxograma I	4,8 – 8,6	1,8 – 7,2	9 – 33	5	24
Fluxograma II	7,5 – 8,6	3,2 – 3,6	19 – 22	5 + 5	48
Fluxograma III	8,6 – 11,6	2,1 – 3,0	9 – 16	5 + 5	25 + 25

A concentração de fluoreto no efluente da BNF foi de  $120 \pm 0,9$  mg/L durante toda a operação da planta-piloto.

O Fluxograma I opera com apenas um reator e introdução do gesso em uma única etapa (FIGURA 6.9.1).

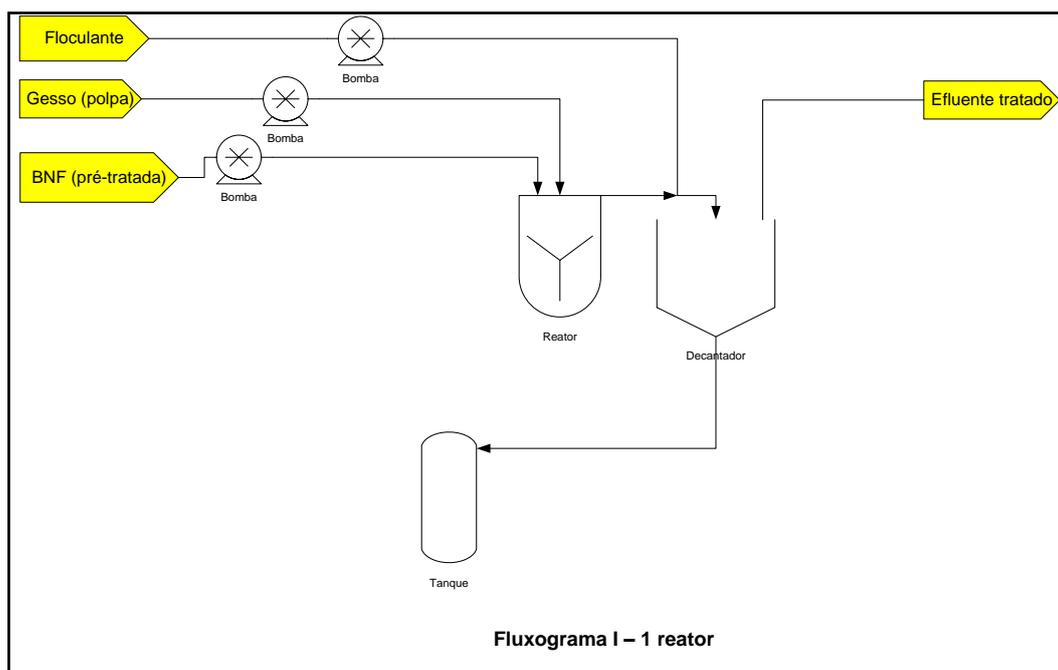


FIGURA 6.9.1: Fluxograma I, configuração inicial da planta-piloto com um reator, para tratamento de efluente com polpa de gesso.

Nesta configuração foi avaliada a capacidade de reutilização da polpa de gesso para remoção de fluoreto, simulando o reciclo do material sólido dos decantadores. O material foi utilizado uma primeira vez e em seguida reutilizado por três vezes nas etapas denominadas de I-R1, I-R2 e I-R3, em referência ao primeiro, segundo e terceiro reciclo da polpa de gesso. Nessa configuração (Fluxograma I) a planta operou durante 15 dias, no horário administrativo, resultando em 67 horas de operação contínua. Os resultados mostraram que a concentração de fluoreto foi reduzida em 88 %, porém a concentração não esteve abaixo do valor limite de 10 mg/L. Considerando os resultados obtidos (Apêndice 2), a reutilização do material foi satisfatória visto que o desempenho da remoção manteve-se praticamente inalterado, a concentração final de fluoreto manteve-se no intervalo de 11 a 13 mg/L, mesmo após a terceira reutilização do gesso, vide FIGURA 6.9.2.

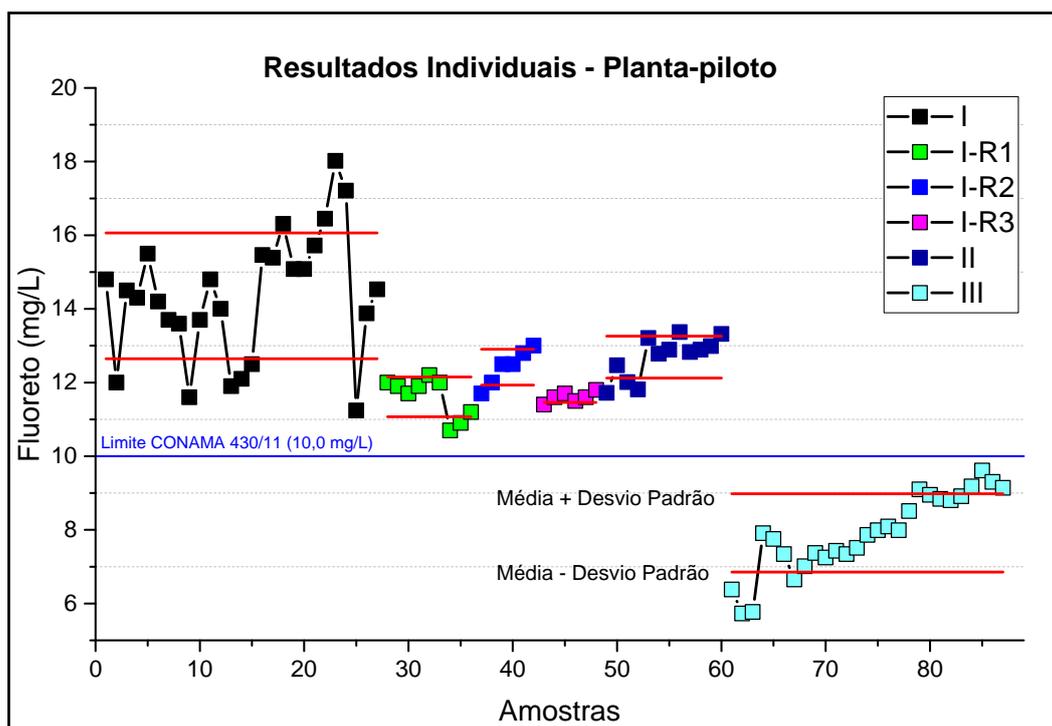


FIGURA 6.9.2: Resultados do monitoramento da concentração de fluoreto na saída do último reator da planta-piloto, de acordo com as diferentes configurações dos fluxogramas.

Em seguida, introduziu-se um segundo reator para aumentar o tempo de residência na tentativa de reduzir a concentração de fluoreto abaixo do limite para lançamento de efluentes, conforme Fluxograma II (FIGURA 6.9.3). Ressalta-se que nessa configuração, a introdução de polpa de gesso é feita apenas no primeiro reator.

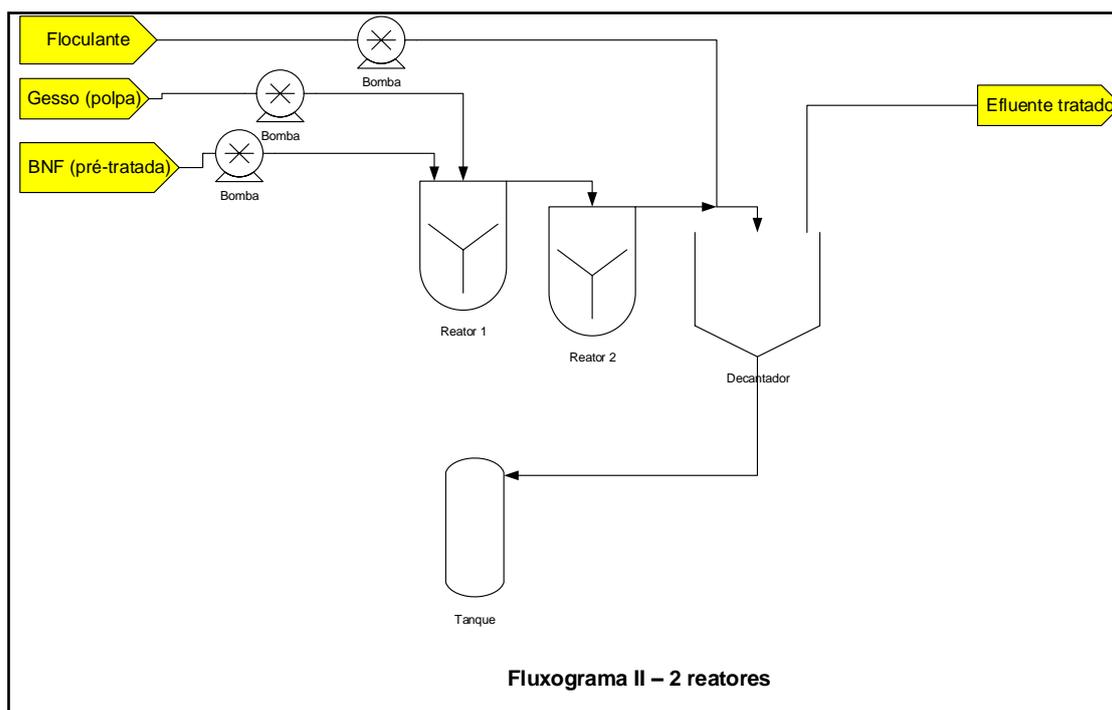


FIGURA 6.9.3: Fluxograma II, configuração da planta-piloto com dois reatores em série, para tratamento de efluente com polpa de gesso.

Apesar do aumento no tempo de residência, os resultados mantiveram-se acima do limite (FIGURA 6.9.2). Tal constatação reforça uma das conclusões obtidas na etapa de execução do planejamento fracionário: de que o tempo de reação (superior a 10 minutos) tem pouca ou nenhuma influência sobre a concentração de fluoreto no meio. Diante deste fato, foi proposto um novo arranjo da planta piloto, seguindo a mesma estratégia utilizada nos experimentos de tratamento com cal hidratada: introdução da polpa de gesso em dois estágios, uma dosagem inicial no primeiro reator e, depois a separação sólido-líquido, introduz-se novamente polpa em um segundo estágio, finalizando com nova etapa de espessamento para obtenção do efluente tratado no transbordo do decantador, Fluxograma III (FIGURA 6.9.4). Além do rearranjo, foi suprimido o pré-tratamento do efluente com dosagem de Cal Hidratada, assim, passou-se a utilizar apenas a polpa de gesso como insumo (polpa com 4% de sólidos). Nesse formato, operou-se durante 22 dias, contabilizando 118 horas de operação. Nesta configuração obteve-se êxito e a concentração de fluoreto na saída do segundo reator manteve-se abaixo do limite para lançamento durante toda a operação, com média de 93,4 % de remoção de fluoreto (FIGURA 6.9.2).

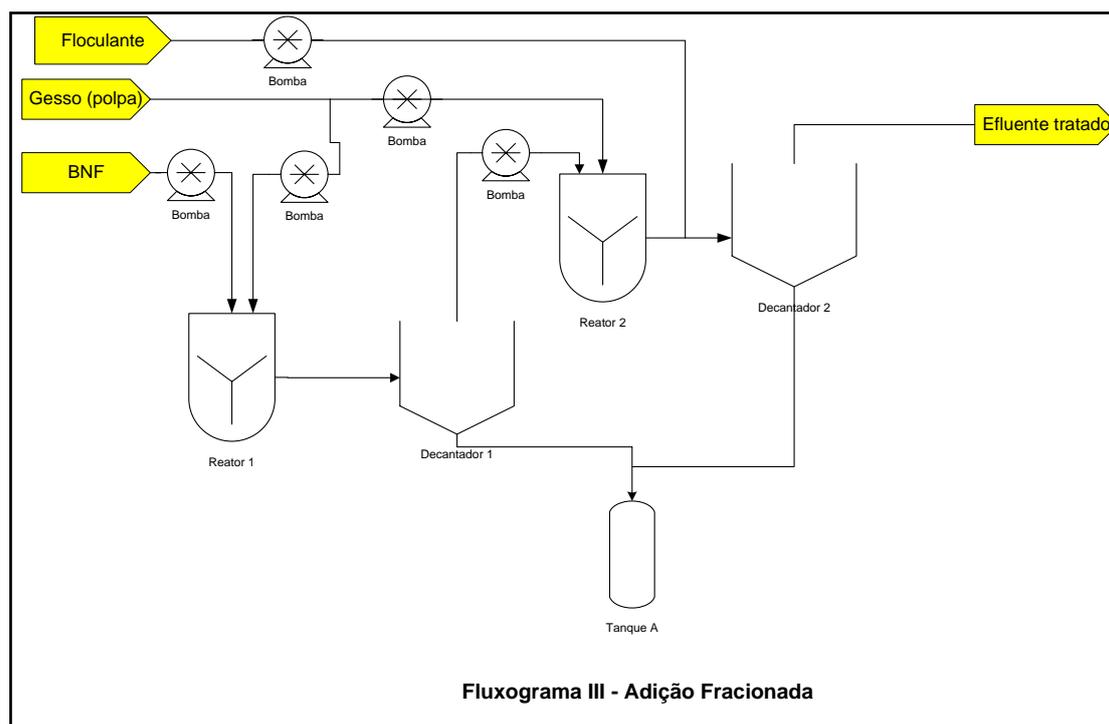


FIGURA 6.9.4: Fluxograma III, configuração final da planta-piloto utilizada para tratamento com polpa de gesso.

A evolução do desempenho do processo pode ser visualizada de maneira mais clara, por meio do acompanhamento da concentração de fluoreto no reator de saída (FIGURA 6.9.2). Pode-se verificar uma maior variação na concentração de fluoreto durante a operação Fluxograma I, em que as variáveis de vazão foram alteradas de forma mais frequente, depois de fixados os parâmetros, durante a operação de reciclo (I-R1 até I-R3) os resultados ficaram mais homogêneos, porém com média acima de 10 mg/L. Em continuidade, no Fluxograma II, o comportamento manteve-se semelhante ao regime anterior. Por fim, a introdução de polpa de gesso em dois estágios (Fluxograma III) apresentou melhor desempenho, possibilitando remoção de fluoreto superior a 93 % (concentração média de 7,92 mg/L), atendendo ao limite legal estabelecido pela legislação vigente.

O comportamento do pH do reator de saída, FIGURA 6.9.5, foi característico para cada fluxograma de operação. A introdução de polpa de gesso utilizando o Fluxograma I, manteve o pH ao redor de 9,0. Já na etapa de reaproveitamento da polpa (I-R1 até I-R3) o pH do meio foi diminuindo conforme prosseguimento da operação, de 8,2 até 8,0, sendo o principal indício de que o caráter alcalino da polpa de gesso foi reduzido em função da sua utilização prévia no

tratamento. No Fluxograma II, o pH do efluente de saída do segundo reator esteve próximo de 9,5, indicando que o aumento no tempo de residência apresentou efeito positivo sobre o pH, porém não pode-se dizer o mesmo sobre a alteração na concentração de fluoreto em relação as etapas anteriores, que manteve-se inalterada. Durante o processo do fluxograma III, o pH do meio foi elevado visto que a introdução da polpa de gesso no segundo reator era feita sobre efluente pré-tratado (também com gesso) com pH médio de 8,3. Desse modo, o conteúdo alcalino do gesso elevou ainda mais o pH do meio para cerca de 10,5.

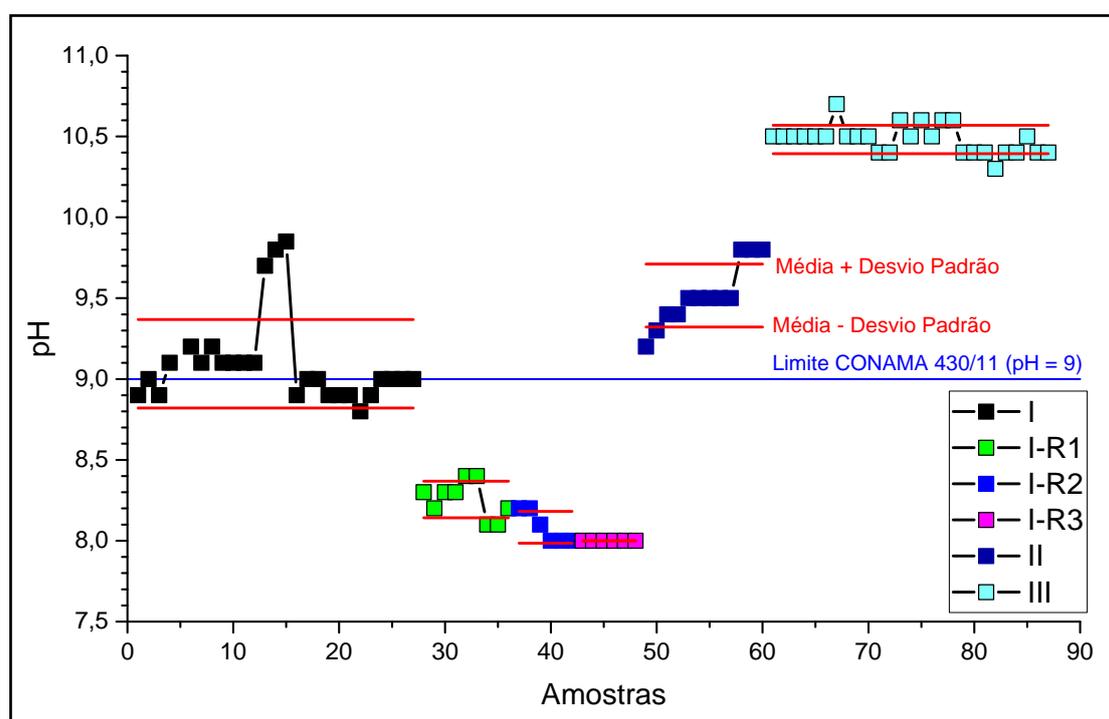


FIGURA 6.9.5: Resultados de monitoramento do pH na saída do último reator, de acordo com as configurações estabelecidas nos fluxogramas.

Correlação entre o pH e a concentração de fluoreto não foi observada de maneira sistemática nos experimentos realizados (FIGURA 6.9.6). Entende-se que o pH é resultante da combinação: 1) da forma como a polpa de gesso é introduzida no sistema; 2) o teor de álcali disponível na polpa de gesso e 3) pH do efluente.

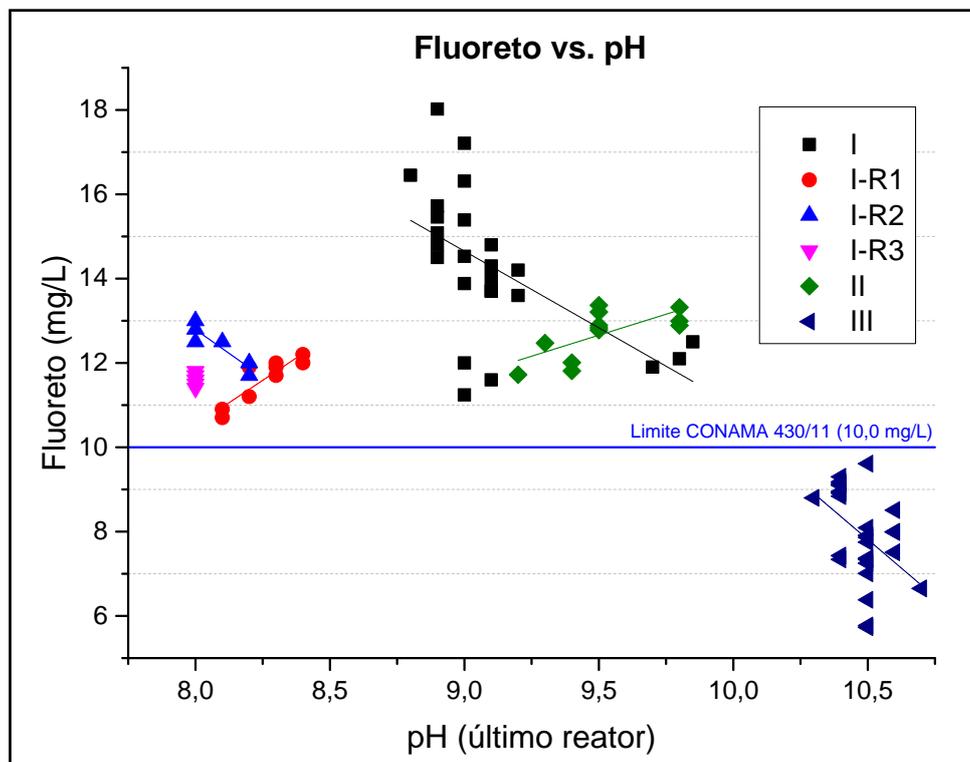


FIGURA 6.9.6: Concentração de fluoreto em função do pH do reator de saída para as diferentes configurações da planta piloto.

### 6.9.1. OPERAÇÃO EM ESCALA PILOTO – CONDIÇÃO ESTABELECIDA

A condição estabelecida de forma a atender o objetivo de enquadramento da concentração de fluoreto em relação ao limite estabelecido para lançamento de efluentes pela resolução CONAMA nº 430/11 está apresentada na TABELA 6.9.1.1.

TABELA 6.9.1.1: Melhor condição estabelecida durante operação da planta piloto para remoção de fluoreto com polpa de gesso.

Parâmetro	Unidade de Medida	Valor
Vazão BNF	L/h	8,6
Vazão Gesso (polpa) – Reator 1	L/h	3,0
Teor de Sólidos (base seca) - Reator 1	g/L	12,5 – 15,7
Vazão Gesso (polpa) – Reator 2	L/h	3,0
Teor de Sólidos (base seca) - Reator 2	g/L	12,5 – 15,7
Tempo de residência – Reator 1	minutos	25
Tempo de residência – Reator 2	minutos	25
pH – Reator 1	-	8,3
pH – Reator 2	-	10,4

Ressalta-se que a operação da planta-piloto teve por objetivo adotar a condição estabelecida nos experimentos em bancada, considerando alguns parâmetros da planta industrial (tempo de residência, configuração dos reatores e operação do decantador) para, então, reproduzir em escala contínua. Portanto, as condições supracitadas não devem ser estabelecidas como definitivas, sendo necessário, estipular as faixas de operação de cada variável. A principal contribuição está no fato de apresentar o potencial de utilização do efluente sólido, sua reutilização e o direcionamento da configuração do sistema de tratamento.

## 7. CONCLUSÕES

Neste estudo foram utilizadas ferramentas quimiométricas tais como: planejamento fatorial fracionário, planejamento tipo Doehlert, função de desejabilidade e superfície de resposta para conduzir os trabalhos de otimização da remoção de fluoreto em efluente de drenagem ácida de mina (DAM), considerando a eficiência de remoção, a quantidade de sólidos gerados e custos de insumos. Os resultados em bancada mostraram que os resíduos sólidos provenientes do tratamento de águas ácidas (polpa de gesso a 15% de sólidos) podem ser utilizados na dosagem de 146 g/L (torta úmida) após pré-tratamento com 0,12 g/L de cal hidratada. O método proposto reduz em 90% o consumo de cal hidratada e também reduz 75% a formação líquida de sólidos em relação ao tratamento convencional com leite de cal. Outro resultado da pesquisa foi o desenvolvimento de tratamento

otimizado de cal hidratada, fazendo a distribuição da dosagem do álcali em dois estágios de adição: uma pequena adição no início do tratamento (0,187 g/L) e uma segunda adição de 0,512 g/L, após a separação dos sólidos da primeira precipitação. Essa nova proposta de fracionamento da adição de cal apresentou resultados que levaram a redução de 41,8% do consumo de cal e de 50% na geração de sólidos em comparação com o tratamento tradicional.

A operação em escala contínua, em planta-piloto, confirmou a capacidade de remoção do fluoreto utilizando o efluente sólido do tratamento, polpa de gesso. Nessa etapa, pode-se constatar que a polpa de gesso a 4% de sólidos (tal e qual sai do sistema de tratamento atual) pode ser utilizada para enquadramento da concentração de fluoreto no efluente. A dosagem de polpa de gesso em dois reatores de modo a obter 12,5 a 15,7 g (sólidos)/L em cada reator de tratamento, conforme Fluxograma III (FIGURA 6.9.4) foi uma condição de eficiência comprovada para remoção de fluoreto. A condição estabelecida (não definitiva) excluiu a necessidade de utilização da Cal Hidratada para remoção de fluoreto, empregando apenas polpa de gesso para o tratamento. Nessa perspectiva, a redução no consumo de cal hidratada pode ser muito significativa, considerando a remoção de fluoreto, conforme apresentado na TABELA 7.1.

TABELA 7.1: Comparativo entre o tratamento convencional do efluente de drenagem ácida (BNF) e os tratamentos propostos com polpa de gesso e nova forma de adição de cal hidratada.

Tipo de Tratamento	Dosagem de Cal Hidratada /g.L <sup>-1</sup> (efluente)	Redução no consumo de Cal Hidratada/%	Economia <sup>(a)</sup> Anual (Cal Hidratada)/ R\$	Geração de Sólidos /g.L <sup>-1</sup>	Redução da Geração de Sólidos/%
Convencional	1,20	-	-	1,80	-
Gesso (bancada)	0,12	90,0	850.000,00	0,44	75,6
Gesso (planta-piloto)	0,00	100,0	945.000,00	<sup>(b)</sup>	<sup>(b)</sup>
Cal Hidratada – Nova Proposta	0,70 (0,187 + 0,512)	41,8	395.010,00	0,90	50,0

<sup>(a)</sup> Considerando consumo de 3.000 toneladas/ano ao custo de R\$ 315,00/tonelada.

<sup>(b)</sup> Valores não determinados.

## **8. PERSPECTIVAS FUTURAS**

A partir do trabalho apresentado, entende-se que novos ensaios em escala contínua em planta-piloto podem ser realizados a fim de levantar informações sobre as condições operacionais e desempenho da polpa de gesso na remoção de fluoreto em outros efluentes de drenagem ácida da UTM, bem como o local de origem do gesso.

Outra proposta é do desenvolvimento da precipitação fracionada com Cal Hidratada em regime contínuo para otimização da utilização desse insumo, que pode ser melhor aproveitado, em princípio, por meio de alterações mais simples no atual sistema de tratamento de efluentes da UTM.

As alternativas apresentadas poderão ser avaliadas de forma integrada com outros sistemas de tratamento de efluentes em estudo pela INB, a exemplo, da troca-iônica, ozônio e nanofiltração.

---

## 9. APÊNDICES

### 9.1. APÊNDICE 1 – Fotografias obtidas durante execução dos experimentos da planta-piloto



Figura 9.1.1: Estrutura principal da planta-piloto do Laboratório de Desenvolvimento de Processos (UTM/Caldas).

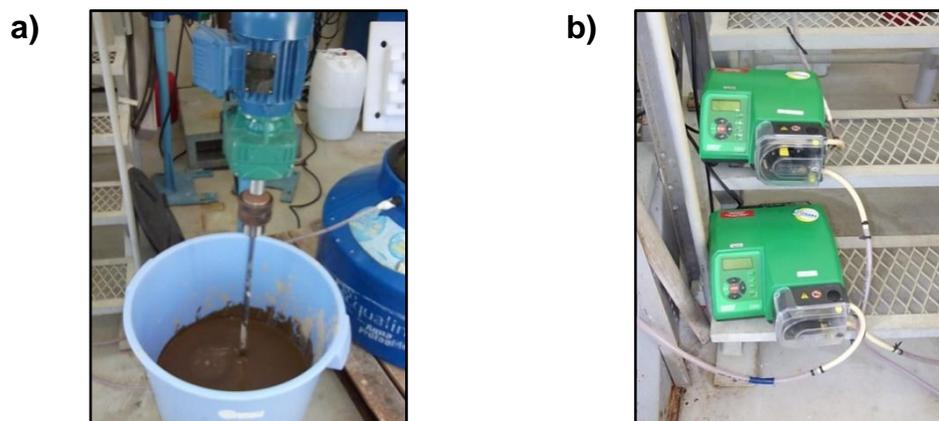


Figura 9.1.2: a) Vaso de preparo da polpa de gesso (homogeneização) e reservatório ao fundo (caixa d'água azul) para efluente da BNF (bruto). b) Bombas peristálticas utilizadas para dosagem.

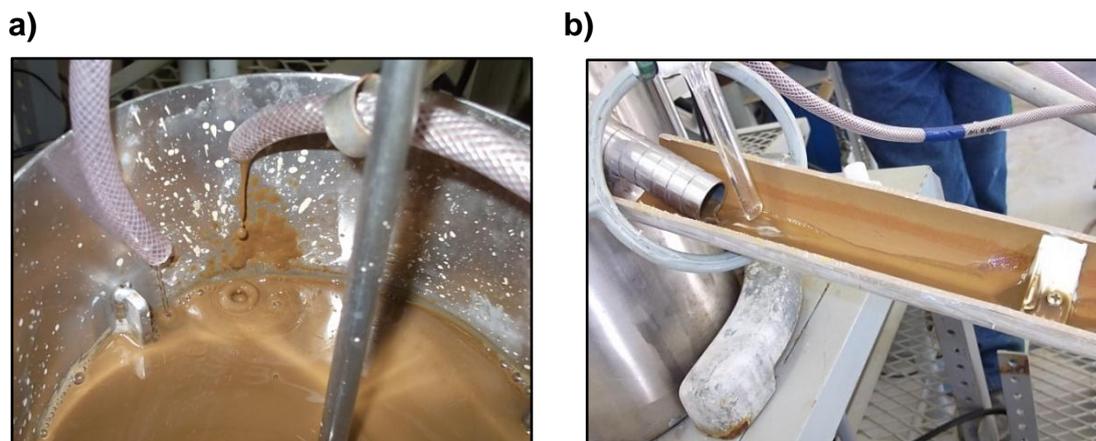


Figura 9.1.3: a) Primeiro reator de tratamento de efluente da BNF utilizando polpa de gesso: introdução de efluente bruto e de polpa de gesso. b) Detalhe da saída de efluente do último reator (reator de saída) junto à calha de ligação ao decantador.

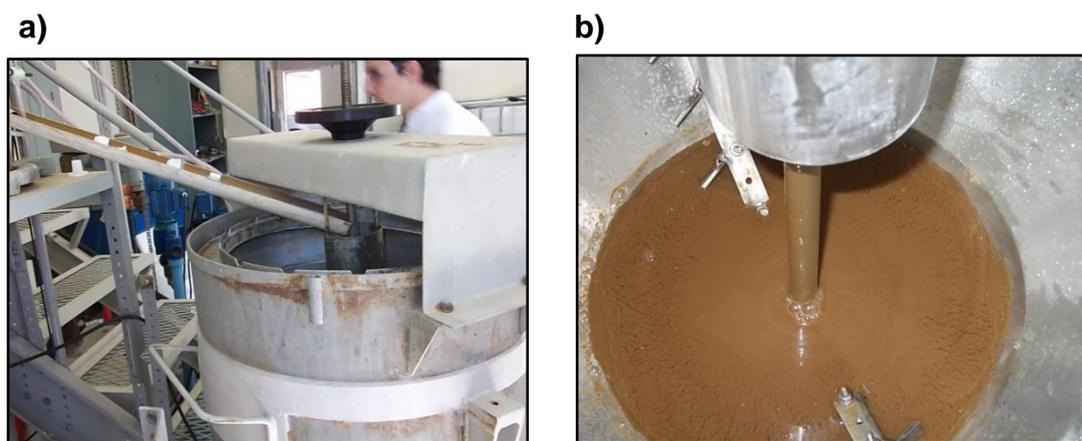


Figura 9.1.4: a) Decantador utilizado para separação sólido/líquido (última etapa do tratamento). b) Detalhe interno do decantador com raspador, contendo a polpa de gesso espessada ao fundo.

## 9.2. APÊNDICE 2 – RESULTADOS COMPILADOS DA OPERAÇÃO DA PLANTA-PILOTO

Tabela 9.2.1: Resultados obtidos durante monitoramento da planta-piloto de tratamento de efluente da BNF com polpa de gesso.

Fluxograma	Fluoreto	pH (último reator)	Data	Hora
I	14,8	8,9	16/06/2016	13:00
I	12,0	9,0	16/06/2016	14:40
I	14,5	8,9	16/06/2016	15:45
I	14,3	9,1	21/06/2016	11:40
I	15,5	-	21/06/2016	12:24
I	14,2	9,2	21/06/2016	14:20
I	13,7	9,1	21/06/2016	15:23
I	13,6	9,2	21/06/2016	16:10
I	11,6	9,1	22/06/2016	10:05
I	13,7	9,1	22/06/2016	11:05
I	14,8	9,1	22/06/2016	12:35
I	14,0	9,1	22/06/2016	13:35
I	11,9	9,7	23/06/2016	14:00
I	12,1	9,8	23/06/2016	15:00
I	12,5	9,8	23/06/2016	16:00
I	15,5	8,9	05/07/2016	11:30
I	15,4	9,0	05/07/2016	13:30
I	16,3	9,0	05/07/2016	15:30
I	15,1	8,9	06/07/2016	10:45
I	15,1	8,9	06/07/2016	12:15
I	15,7	8,9	06/07/2016	13:45
I	16,4	8,8	08/07/2016	09:30
I	18,0	8,9	08/07/2016	11:30
I	17,2	9,0	08/07/2016	13:30
I	11,2	9,0	11/07/2016	11:00
I	13,9	9,0	11/07/2016	12:30
I	14,5	9,0	11/07/2016	14:00
I-R1	12,0	8,3	30/08/2016	10:30
I-R1	11,9	8,2	30/08/2016	12:30
I-R1	11,7	8,3	30/08/2016	14:30
I-R1	11,9	8,3	31/08/2016	10:30
I-R1	12,2	8,4	31/08/2016	12:30
I-R1	12,0	8,4	31/08/2016	14:30
I-R1	10,7	8,1	01/09/2016	11:00
I-R1	10,9	8,1	01/09/2016	13:00
I-R1	11,2	8,2	01/09/2016	15:00
I-R2	11,7	8,2	29/09/2016	10:00
I-R2	12,0	8,2	29/09/2016	12:00
I-R2	12,5	8,1	29/09/2016	14:00
I-R2	12,5	8,0	30/09/2016	10:00
I-R2	12,8	8,0	30/09/2016	12:00
I-R2	13,0	8,0	30/09/2016	14:00
I-R3	11,4	8,0	04/10/2016	10:00
I-R3	11,6	8,0	04/10/2016	12:00

Tabela 9.2.2: Resultados obtidos durante monitoramento da planta-piloto de tratamento de efluente da BNF com polpa de gesso (continuação).

I-R3	11,7	8,0	04/10/2016	14:00
I-R3	11,5	8,0	05/10/2016	10:00
I-R3	11,6	8,0	05/10/2016	12:00
I-R3	11,8	8,0	05/10/2016	14:00
II	11,7	9,2	28/06/2016	10:15
II	12,5	9,3	28/06/2016	11:15
II	12,0	9,4	28/06/2016	12:15
II	11,8	9,4	28/06/2016	13:15
II	13,2	9,5	29/06/2016	09:30
II	12,8	9,5	29/06/2016	10:30
II	12,9	9,5	29/06/2016	11:30
II	13,4	9,5	29/06/2016	12:30
II	12,8	9,5	29/06/2016	13:30
II	12,9	9,8	30/06/2016	10:45
II	13,0	9,8	30/06/2016	11:45
II	13,3	9,8	30/06/2016	12:45
III	6,4	10,5	15/07/2016	09:30
III	5,7	10,5	15/07/2016	11:30
III	5,8	10,5	15/07/2016	13:30
III	7,9	10,5	19/07/2016	10:00
III	7,8	10,5	19/07/2016	12:00
III	7,3	10,5	19/07/2016	14:00
III	6,6	10,7	27/07/2016	11:00
III	7,0	10,5	27/07/2016	13:00
III	7,4	10,5	27/07/2016	15:00
III	7,2	10,5	29/07/2016	10:00
III	7,4	10,4	29/07/2016	12:00
III	7,3	10,4	29/07/2016	14:00
III	7,5	10,6	09/08/2016	11:00
III	7,9	10,5	09/08/2016	13:00
III	8,0	10,6	09/08/2016	15:00
III	8,1	10,5	11/08/2016	10:00
III	8,0	10,6	11/08/2016	12:00
III	8,5	10,6	11/08/2016	14:00
III	9,1	10,4	12/08/2016	09:00
III	9,0	10,4	12/08/2016	11:00
III	8,8	10,4	12/08/2016	13:00
III	8,8	10,3	25/08/2016	12:00
III	8,9	10,4	25/08/2016	13:00
III	9,2	10,4	25/08/2016	14:00
III	9,6	10,5	26/08/2016	11:00
III	9,3	10,4	26/08/2016	14:00
III	9,1	10,4	26/08/2016	16:00

- Volume de efluente da BNF tratado: 1706 L
- Volume de polpa de Gesso (DUCA) utilizado: 696 L
- Tempo total de operação contabilizado: 204 horas

---

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, 2006. 1139-1145.

APHA. Standard Methods for the examination of water and wastewater. **Method 4500-F**, 2011. Disponível em: <<http://www.standardmethods.org/store/ProductView.cfm?ProductID=467>>. Acesso em: 06 jun. 2015.

BAKER, B. J. Microbial communities in acid mine drainage. **FEMS Microbiology Ecology**, 2003. 139-152.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption—A review. **Chemical Engineering Journal**, 171, 2011. 811-840.

BORMA, L. S.; SOARES, P. S. M. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. In: Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente. Cap.10. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p.253-276. Disponível em:<<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/1232/extracao-ouro%20cap.10.pdf?sequence=1>> Acesso em: 02 mai. 2017.

BRASIL, 1975. Ministério da Saúde. Portaria nº 635/Bsb, de 26 de Dezembro de 1975. Aprova normas e padrões sobre a fluoretação da água, tendo em vista a Lei nº 6050/74. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 jan. 1976. Disponível em: <[http://lproweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/sms/usu\\_doc/portaria635.pdf](http://lproweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/sms/usu_doc/portaria635.pdf)>. Acesso em: 06 mai. 2015.

BRASIL, 2011. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>. Acesso em: 06 mai. 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, 2005. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. 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: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 05 mai. 2015.

---

---

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, 2011. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. 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: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 05 mai. 2015.

CRUNDWELL, F. K. The dissolution and leaching of minerals. Mechanisms, myths and misunderstanding. **Hydrometallurgy**, 2013. 132-148.

de SOUZA, V.P. Formação de Barreira Geoquímica para Abatimento de Drenagem Ácidas de Pilhas de Estéril Piritoso. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – USP, 2001. Tese de Doutorado, 143 p.

EPA. Environmental Protection Agency. **Method 9214**, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9214.pdf>>. Acesso em: 06 jun. 2015.

FAGUNDES, J.R.T. Balanço Hídrico do Bota-Fora BF4 da Mina Osamu Utsumi, INB, como Subsídio para Projeto de Remediação de Drenagem Ácida. Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil – UFOP, 2005. Dissertação de Mestrado, 121 p.

FATIBELLO FILHO, O. **Introdução aos conceitos e cálculos da química analítica**. 2: Equilíbrio Ácido-Base e Aplicações em Química Analítica Quantitativa. São Carlos: EdUFSCar, 2013. 137 p.

GRAY, N. F. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. **Environmental Geology**, 1997. 62-71.

MAIA, A.D. Avaliação da Geração de Drenagem Ácida em um solo Fabricado em Laboratório Contendo Sulfeto de Ferro e Matéria Orgânica. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação de Engenharia- COOPE/UFRJ, 2004. Dissertação de Mestrado, 213 p.

MASCARENHAS, A. K. Risk factors for dental fluorosis: A review of the recent literature. **American Academy of Pediatric Dentistry**, 2000. 269-277.

MEENAKSHI, R. C. M. Fluoride in drinking water and its removal. **Journal of Hazardous Materials**, B137, 2006. 456-463.

MINAS GERAIS, 2008. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. 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. **Diário do Executivo - "Minas Gerais"**. Belo Horizonte, MG, 13 mai 2008. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>>. Acesso em 07 mai 2015.

MOHAPATRA, M. et al. Review of fluoride removal from drinking water. **Journal of Environmental Management**, 91, 2009. 67-77.

NAIR, A. T.; AHAMMED, M. M. The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater. **Journal of Cleaner Production**, 2015. 272-281

OZSVATH, D. L. Fluoride and environmental health: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 2009. 59-79.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento Fatorial em Química**: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: EdUFSCar, 2015. 88 p.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V. Optimization of treatment of grey wastewater using Electron-Fenton technique – Modeling and validation. **Process Safety and Environmental Protection**, 95, 2015, 60-68.

TEOTIA, S. P. S.; TEOTIA, M. Endemic skeletal fluorosis: clinical and radiologica variants. **Fluoride**, 1988. 39-44.

TOKALIOUGLU, S.; KARTAL, S. Determination of fluoride in various samples and some infusions using a fluoride selective electrode. **Turkish Journal of Chemistry**, 2004. 203-211.

TOYODA, A.; TAIRA, T. A new method for treating fluorine wastewater to reduce sludge and running costs. **IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing**, Vol 13, n. 3, 2000. 305-309.

VISWANATHAN, N.; MEENAKSHI, S. Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride. **Journal of Hazardous Materials**, 2009. 920-930.

WANG, Y. et. al. Optimization of coagulation-flocculation process for papermaking-reconstituted tobacco slice wastewater treatment using response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 2014, 391-396.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Fluoride in Drinking-water**. Londres: IWQ Publishing, 2006. 1-144 p.

---