

QUITOSANA QUATERNIZADA PARA O TRATAMENTO DE TURBIDEZ EM
EFLUENTES

RODRIGO GONÇALVES BIGOGNO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES
FEVEREIRO – 2016

QUITOSANA QUATERNIZADA PARA O TRATAMENTO DE TURBIDEZ EM
EFLUENTES

RODRIGO GONÇALVES BIGOGNO

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. PhD. Rubén J. Sánchez Rodríguez

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES
FEVEREIRO – 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

93/2016

Bigogno, Rodrigo Gonçalves

Quitosana quatemizada para o tratamento de turbidez em efluentes / Rodrigo Gonçalves Bigogno. – Campos dos Goytacazes, 2016.

xiii, 64 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2016.

Orientador: rubén Jesus Sánchez Rodríguez.

Área de concentração: Polímeros e compósitos.

Bibliografia: f.77-83.

1. QUITOSANA 2. TRATAMENTO DE EFLUENTES 3. BARRAGEM DE REJEITO 4. POLÍMEROS 5. TURBIDEZ I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD

620.192

QUITOSANA QUATERNIZADA PARA O TRATAMENTO DE TURBIDEZ EM
EFLUENTES

RODRIGO GONÇALVES BIGOGNO

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovado em Fevereiro de 2016

Comissão Examinadora:

Dra. Elaine Aparecida Carvalho Costa (LAMAV-UENF)

Dr. Sérgio Luis Cardoso (LCQUI-UENF)

Dr. Marlon de Freitas Abreu (LAMAV-UENF)

Dra. Érica Marques da Silva Santos (FASM/MURIAÉ)

Agradecimentos

A minha companheira Antoniana, pelo apoio, dedicação e incentivo em todos os momentos. Muito obrigado por fazer parte da minha vida.

A toda minha família que direta ou indiretamente contribuiu para este sucesso. Pai, mãe, irmãos, sobrinhos, sogro e cunhados. Vocês são pessoas especiais, obrigado por tudo.

Ao professor Rubén J. Sánchez Rodríguez, por sua dedicação, paciência e pelo seu profissionalismo durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Votorantim Metais/Alumínio, Christian, Nilson e Ricardo meu obrigado pela amizade e por permitir o desenvolvimento das minhas atividades de pesquisa dentro da empresa.

A todos aqueles que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos do SEPOL que sempre ajudaram no meu desenvolvimento pessoal e acadêmico.

A todos os componentes da Banca pelas colocações importantes para o desenvolvimento do trabalho.

A empresa BAUMINAS, em especial ao grande amigo Eng. Marco Aurélio e a equipe do laboratório pelo apoio.

Ao LABIF/UERJ, professora Márcia Marques, Maíra e toda equipe pela forma acolhedora como me receberam.

Ao grande amigo e parceiro Marlon, que não mediu esforços para me ajudar nesta conquista.

À CAPES e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS	9
RESUMO	10
ABSTRACT	11
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	12
1.1 – Objetivos	15
1.1.1 – Objetivo Geral.....	15
1.1.2 – Objetivos Específicos	15
1.2 – Justificativa	16
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 – Bauxita	17
2.2 – Mineração de bauxita.....	18
2.3 – Barragem de rejeito.....	19
2.4 – Estudo de tratamento do efluente.....	21
2.4.1 – Tipos de impurezas no efluente.....	21
2.4.2 – Turbidez.....	21
2.4.3 – Estabilidade das partículas.....	22
2.4.4 – Coagulação	23
2.4.5 – Flocculação	24
2.4.6 – Ensaios de Coagulação e Flocculação – <i>JAR TEST</i>	25
2.5 – Rejeito de bauxita da barragem/Votorantim Metais.....	26
2.5.1 – Tratamento de efluente em barragem de rejeitos/Votorantim Metais.....	26
2.6 – Quitosana.....	28
2.7 – Utilização da quitosana em tratamento de efluentes.....	29
2.8 – Utilização da quitosana quaternizada na neutralização das cargas negativas e formação de pontes	31
2.9 – Quaternização da quitosana.....	32
2.10 – Reutilização do coagulante.....	33
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 – Materiais Utilizados	36
3.2 – Quitosana protonada	37

3.3 – Quaternização da quitosana	37
3.3.1 – Purificação.....	37
3.3.2 – Caracterização da quitosana quaternizada.....	38
3.3.2.1 – Infravermelho com Transformada de Fourier	38
3.3.2.2 – Ressonância Magnética Nuclear.....	39
3.3.2.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura	41
3.3.2.4 – Termogravimetria.....	40
3.4 – Sistema de Tratamento de Efluente de Rejeito	42
3.4.1 – Caracterização da água bruta.....	42
3.4.2 – Ensaio de <i>JAR TEST</i>	43
3.4.2.1 – Determinação do pH e quantidade de coagulante	44
3.4.2.2 – Etapa de coagulação.....	46
3.4.2.3 – Etapa de floculação	47
3.4.2.4 – Determinação do Tempo de Decantação	48
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 – Caracterização da quitosana quaternizada.....	49
4.1.1 – Infravermelho com Transformada de Fourier	49
4.1.2 – Ressonância Magnética Nuclear	50
4.1.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura.....	52
4.1.4 – Termogravimetria	51
4.2 – Sistema de Tratamento de Efluente de Rejeito	54
4.2.1 – Caracterização da água bruta.....	54
4.2.2 – Ensaio de <i>Jar Test</i> com quitosana protonada	55
4.2.2.1 – Determinação da dosagem de coagulante e melhor pH	55
4.2.2.2 – Etapa de coagulação.....	57
4.2.2.3 – Etapa de floculação	60
4.2.2.4 – Etapa de decantação	63
4.2.2.5 – Sistema de tratamento.....	64
4.2.3 – Ensaio de <i>JAR TEST</i> com quitosana quaternizada.....	65
4.2.3.1 – Determinação da dosagem de coagulante e melhor pH	65
4.2.3.2 – Etapa de coagulação.....	67
4.2.3.3 – Etapa de floculação	69
4.2.3.4 – Etapa de decantação	71

4.2.3.5 – Sistema de tratamento	73
4.2.2 – Comparação entre quitosana protonada e quaternizada.....	73
CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma beneficiamento de bauxita – Unidade de Mirai/Votorantim Metais/Alumínio (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).....	19
Figura 2: Barragem de rejeitos Votorantim Metais/Alumínio Itamarati de Minas (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).....	20
Figura 3: Repulsão eletrostática de coloides.	23
Figura 4: Mecanismo de coagulação de partículas.	24
Figura 5: Mecanismo de floculação.....	25
Figura 6: Fluxograma do tratamento de efluentes – Votorantim Metais/Alumínio (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).....	27
Figura 7: Estação de tratamento de efluentes de rejeitos de bauxita – Votorantim Metais/Alumínio (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).....	27
Figura 8: Estrutura da quitosana.....	28
Figura 9: Amina quaternizada (LARSSON, <i>et al.</i> , 1999).....	32
Figura 10: Quaternização da quitosana.....	33
Figura 11: (a) Sistema Soxhlet, (b) Secagem a vácuo.....	38
Figura 12: Espectrômetro de FT-IR.....	39
Figura 13: RMN de ¹ H – Quitosana quaternizada.....	40
Figura 14: Equipamento de DSC.....	42
Figura 15: Equipamento de TGA.	41
Figura 16: Água bruta.....	43
Figura 17: Ensaio de <i>Jar Test</i>	44
Figura 18: FT-IR – Quitosana e quitosana quaternizada.....	50
Figura 19: RMN de ¹ H – Quitosana quaternizada.....	51
Figura 20: DSC – Quitosana, quitosana quaternizada.....	53
Figura 21: TGA – Quitosana protonada, quitosana quaternizada.....	52
Figura 22: Determinação de coagulante e alcalinizante.	56
Figura 23: Coagulação – determinação de G e TMR.....	59
Figura 24: Floculação – determinação de G e TML.....	62
Figura 25: Determinação do tempo de decantação.....	64
Figura 26: Determinação de coagulante e pH.....	67
Figura 27: Coagulação – Determinação de G e TMR.	69
Figura 28: Floculação – Determinação de G e TML.....	71
Figura 29: Determinação do tempo de decantação.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reserva e produção mundial de bauxita.	18
Tabela 2: Monitoramento hídrico.	26
Tabela 3: Dosagem de coagulante e alcalinizante.	45
Tabela 4: Dosagem de coagulante e alcalinizante.	45
Tabela 5: Dosagem de coagulante e alcalinizante.	45
Tabela 6: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.	46
Tabela 7: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.	46
Tabela 8: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.	47
Tabela 9: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.	47
Tabela 10: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.	48
Tabela 11: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.	48
Tabela 12: Tempo de decantação.	48
Tabela 13: Dosagem de coagulante e alcalinizante.	55
Tabela 14: Dosagem de coagulante e alcalinizante.	55
Tabela 15: Dosagem de coagulante e alcalinizante.	56
Tabela 16: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.	58
Tabela 17: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.	58
Tabela 18: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.	58
Tabela 19: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.	61
Tabela 20: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.	61
Tabela 21: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.	61
Tabela 22: Tempo de decantação.	63
Tabela 23: Dosagem de coagulante e alcalinizante.	66
Tabela 24: Dosagem de coagulante e alcalinizante.	66
Tabela 25: Dosagem de coagulante e alcalinizante.	66
Tabela 26: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.	68
Tabela 27: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.	68
Tabela 28: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.	68
Tabela 29: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.	70
Tabela 30: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.	70
Tabela 31: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.	70
Tabela 32: Tempo de decantação.	72
Tabela 33: Parâmetros comparativos entre quitosana protonada e quaternizada.	74

LISTA DE ABREVIATURAS

FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
TGA	Termogravimetria
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
ETE _f	Estação de Tratamento de Efluentes
G	Gradiente de Velocidade
TML	Tempo de Mistura Lenta
TMR	Tempo de Mistura Rápida
TMC _i	Quitosana Quaternizada – íon iodo
TMC _c	Quitosana Quaternizada – íon cloro
QTS	Quitosana

RESUMO

Existe uma grande preocupação das empresas de mineração a respeito da segurança de suas barragens. Dentre os cuidados apresentados na operação de uma barragem, destaca-se o adequado tratamento dos efluentes que compõem os rejeitos, os quais devem ser tratados e devolvidos ao meio ambiente dentro dos parâmetros legais estabelecidos pela legislação brasileira. No processo de beneficiamento de bauxita, o parâmetro de descarte que merece maior destaque é o nível de turbidez apresentado no efluente. No presente trabalho, se estudou a síntese de um derivado quaternizado da quitosana com carga catiônica, para ser utilizado como coagulante no tratamento de efluentes de barragem de rejeito de bauxita em parceria com a empresa Votorantim Metais/Alumínio. A quaternização da quitosana foi realizada através da reação de metilação, no qual a quitosana reagiu na presença de *N*-metil-2-pirrolidona, iodeto de metila, hidróxido de sódio e iodeto de sódio. A estrutura da quitosana quaternizada foi caracterizada por meio das técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio. Sua estabilidade térmica foi analisada através dos métodos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA). Os resultados foram comparados com a literatura e a quaternização da quitosana foi evidenciada. Após a obtenção da quitosana quaternizada, foram realizados os ensaios em *JAR TEST* com a quitosana protonada e quaternizada. Os ensaios foram realizados visando encontrar as dosagens ideais de coagulante e alcalinizante, o tempo de coagulação e floculação, o pH, o gradiente de velocidade e o tempo de decantação. Os dois coagulantes estudados apresentaram bons resultados e reduziram a turbidez do efluente para índices abaixo do limite estipulado na legislação. Ao comparar os dois polímeros, a quitosana quaternizada apresentou resultados superiores na redução da turbidez do efluente, sendo os ensaios preparados nas mesmas condições.

ABSTRACT

There is a great concern of mining companies regarding the safety of their dams. Among the risks presented in the operation of a dam, there is the proper sewage treatment, which make up the waste, which must be treated and returned to the environment within the legal parameters established by Brazilian law. The bauxite beneficiation process, the discard parameter that merits further highlight is the high level of turbidity appear in the effluent. In this paper, we study synthesizes a quaternized derivative of chitosan with cationic charge, to be used as coagulant for the treatment of bauxite tailings dam wastewater in partnership with the company Votorantim Metais/Alumínio. The quaternization of chitosan was performed using methylation reaction in which the chitosan reacted in the presence of *N*-methyl-2-pyrrolidone, methyl iodide, sodium hydroxide and sodium iodide. The frame of quaternized chitosan was characterized by means of infrared techniques Fourier Transform (FT-IR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) hydrogen. And its thermal stability was analyzed by the methods of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TGA). The results were compared with the literature and quaternization of chitosan was observed. After obtaining the quaternized chitosan, tests or *JAR TEST* with the protonated and quaternized chitosan were performed. Assays were conducted to find optimal doses of coagulant and alkalizing the time coagulation and flocculation, the pH, the velocity gradient and the sedimentation time. The two studied coagulants showed good results and reduced the turbidity of the effluent to levels below the limit set by law. In comparing two polymers, the quaternized chitosan showed superior results in the reduction of turbidity of the effluent being prepared under the same test conditions.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

As atividades de mineração no Brasil surgiram em Minas Gerais há aproximadamente 300 anos atrás, antes até da corrida do ouro no oeste dos Estados Unidos. Durante muito tempo, a mineração, tiveram seus rejeitos descartados diretamente na natureza, sem maiores preocupações com questões ambientais. Com o avanço das tecnologias de exploração mineral e o aumento da produção, a geração de rejeitos aumentou significativamente. Somente no início do século XX, com uma maior pressão do setor agrícola, muitas vezes prejudicado pelo uso das terras e das águas, e com dispositivos legais cada vez mais rígidos, tornou-se mais controlada a disposição de rejeitos pela mineração, ficando assim, obrigatório a disposição de rejeitos em barragens (ÁVILA, 2012).

Nos dias atuais, existe uma grande preocupação das empresas de mineração a respeito da segurança de suas barragens. Dentre os riscos apresentados na operação de uma barragem, destaca-se o adequado tratamento dos efluentes que compõem os rejeitos dispostos nas barragens, os quais devem ser tratados e devolvidos ao meio ambiente dentro dos parâmetros legais estabelecidos pela legislação brasileira (ÁVILA, 2012).

A água é utilizada em muitos processos industriais e é um produto fundamental nas operações de mineração, principalmente no processo de beneficiamento do minério bruto. Porém, após sua utilização, na maioria das vezes a água deixa o processo contaminada e segue para destinação final juntamente com o rejeito produzido (ROBERT *et al.*, 2012).

Na produção do alumínio existem duas fases em que os rejeitos são estocados em barragens. O primeiro é o beneficiamento da bauxita, que consiste apenas na lavagem do minério bruto com a utilização de água. O segundo é a produção da alumina, que gera um rejeito conhecido como lama vermelha, que pode ser danoso ao meio ambiente, principalmente por sua alta alcalinidade ($\text{pH} \geq 12$) (ROOSEN *et al.*, 2015).

No processo de beneficiamento de bauxita, o parâmetro de descarte que merece maior destaque é o nível de turbidez apresentado no efluente. Para o tratamento de efluentes, as empresas vêm demandando cada vez mais tecnologias

eficientes, economicamente viáveis e ambientalmente apropriadas aos padrões de sustentabilidade atuais. Isso também porque suas imagens são amplamente expostas à sociedade, aos órgãos ambientais e ao mercado (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).

Tendo como objetivo reduzir os impactos das atividades antrópicas sobre o ambiente aquático, foram estabelecidos pelas Resoluções 357 e 430 do Conama, parâmetros mínimos para o descarte de efluentes em um corpo hídrico receptor. Tais normas fazem parte de um conjunto de estudos e leis específicas relacionadas à proteção e minimização de impactos ambientais causados pela exploração de recursos naturais (CONAMA, 2014).

A investigação e o desenvolvimento de novos produtos com maior eficiência, combinados ao baixo consumo, vêm tornando-se uma tendência mundial, o que abre uma enorme oportunidade para o estudo mais avançado na área de tratamento de efluentes.

Para o tratamento dos efluentes em barragens de rejeito de bauxita são empregadas tecnologias simples e amplamente conhecidas. Como o rejeito é composto basicamente por água e argila, o processo de tratamento empregado é semelhante ao processo de tratamento de água para abastecimento público. A principal diferença a ser destacada, se refere ao alto índice de turbidez presente no efluente do rejeito, que, ao passar por todo processo numa Estação de Tratamento de Efluentes (ETEf) e reduzir sua turbidez, esta, ainda permanece a um índice muito superior ao exigido para água destinada ao consumo humano. Este fato se deve ao descarte de rejeito estar enquadrado em condições legais menos restritivas que da água para abastecimento público e consumo humano (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).

O processo de tratamento do rejeito na ETEf é dividido em 3 etapas: coagulação, floculação, decantação. Na etapa de coagulação, são adicionados sulfato de alumínio e cal hidratado sobre agitação rápida. Desta forma, as partículas coloidais se aglomeram aumentando o volume e peso, facilitando a decantação das partículas (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).

O sulfato de alumínio é um dos coagulantes mais utilizados no Brasil. É produzido em várias regiões do país, de fácil aquisição, baixo custo e boa eficiência no tratamento. Apresenta desvantagens, pois pode permanecer na água com elevadas taxas de alumínio residual. Desta forma vários países vêm adotando

polímeros naturais como alternativas que eliminem a utilização de sais de alumínio no processo de tratamento (PAN *et al.*, 1999).

Existem estudos utilizando o polímero natural quitosana como coagulante em sistemas de tratamento de água. Um exemplo é o estudo apresentado por PAN, *et al.* (1999) em que a quitosana é combinada em diferentes frações com um coagulante amplamente conhecido, o Cloreto de Polialumínio (PAC), visando otimizar seu desempenho e reduzir o índice de alumínio residual na lama produzida durante o processo de tratamento. Por ser um produto biodegradável, não tóxico e de baixo custo, a quitosana possui um grande potencial para substituir ou reduzir o uso de derivados de alumínio como coagulante (PAN *et al.*, 1999).

Buscando alternativas viáveis, focadas principalmente nos benefícios ambientais, o objetivo deste estudo é sintetizar um derivado da quitosana com carga catiônica, procurando aliar as propriedades catiônicas do polímero, ao aumento da eficiência no tratamento de efluentes de barragem de rejeito de bauxita em parceria com a empresa Votorantim Metais/Alumínio.

1.1 – Objetivos

1.1.1 – Objetivo Geral

O objetivo geral do presente estudo consiste em obter um derivado quaternizado da quitosana e avaliar a eficiência deste derivado na redução de turbidez nos efluentes de barragem de rejeito de bauxita.

1.1.2 – Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar um derivado da quitosana com carga catiônica;
- Determinar o pH de coagulação e a dosagem adequada de quitosana quaternizada para o tratamento de efluentes;
- Avaliar a eficiência deste derivado como coagulante para o tratamento de efluentes em barragem de rejeito de bauxita com alto nível de turbidez.

1.2 – Justificativa

Tratamento de efluentes é uma linha de pesquisa muito demandada pela indústria de mineração, os efluentes produzidos no processo de beneficiamento do minério devem receber tratamento prévio para que sejam posteriormente lançados ao meio ambiente.

Este estudo se enquadra no desenvolvimento de novos materiais poliméricos dito eco-amigáveis, tema multidisciplinar, que envolve conhecimento na área de polímeros e meio ambiente.

Por solicitação da empresa de mineração Votorantim Metais/Alumínio, estabeleceu-se uma parceria universidade-empresa no desenvolvimento de um coagulante para o tratamento dos efluentes oriundos da lama de bauxita.

A principal relevância deste estudo está na introdução de um novo coagulante biodegradável no tratamento de efluentes na mineração de bauxita, visando a redução dos impactos ambientais e a melhoria da qualidade ambiental do efluente.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Bauxita

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, ficando atrás apenas do oxigênio e do silício. Apesar disso começou a ser utilizado em escala industrial há pouco tempo, por volta de 150 anos.

Como o alumínio não é encontrado em sua forma metálica na natureza, deve ser obtido a partir do minério bauxita (ABAL – Associação Brasileira de Alumínio, 2015).

O nome bauxita surgiu a partir do local de sua descoberta em 1821 na localidade de LesBaux na França. A bauxita não é considerada uma espécie mineral, mas sim um material heterogêneo formado de uma mistura de óxidos de alumínio hidratados contendo impurezas. É uma rocha avermelhada ou branca, composta basicamente por óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido férrico (Fe_2O_3) e sílica (SiO_2), sendo que as proporções dos três constituintes variam dependendo da localização geográfica do minério (SAMPAIO *et al.*, 2005).

De acordo com o (DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, 2015), no ano de 2013, TABELA 1, o Brasil ocupava o terceiro lugar em produção de bauxita no mundo, com 12,7% da produção mundial. A Austrália é a líder em produção, com 29,9%, e a China vem em segundo lugar com 18,2%.

Tabela 1: Reserva e produção mundial de bauxita.

Discriminação Países	Reservas ⁽¹⁾⁽²⁾ (10 ⁶ t)	Produção (10 ³ t)		
		2012 ^(r)	2013 ^(p)	(%)
Brasil	714	33.260	32.867	12,7
Austrália	6.000	76.300	77.000	29,9
China	830	47.000	47.000	18,2
Indonésia	1.000	29.000	30.000	11,6
Índia	540	19.000	19.000	7,4
Guiné	7.400	17.800	17.000	6,6
Jamaica	2.000	9.340	9.500	3,7
Rússia	200	5.720	5.200	2,0
Cazaquistão	160	5.170	5.100	2,0
Outros países	6.850	14.830	15.250	5,9
TOTAL	25.694	257.420	257.917	100,0

Fonte: DNPM/DIPLAM; USGS - Mineral Commodity Summaries–2014; International Aluminium Institute (IAI); Associação Brasileira do Alumínio (ABAL). (p) Dado preliminar, exceto Brasil; (r) revisado. (1) reserva lavrável de bauxita, para o Brasil; (2) reserva econômica de bauxita, para os demais países.

2.2 – Mineração de bauxita

Dependendo, a lavra de bauxita pode variar nas jazidas a serem exploradas. Na maioria das vezes esta lavra é realizada a céu aberto, onde o minério é retirado do solo com a utilização de equipamento específico de mineração e transportado para a usina de beneficiamento (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).

O beneficiamento de bauxita, FIGURA 1, não exige processos de tratamento muito elaborados, e podem variar dependendo do teor de óxido de alumínio (Al₂O₃). Resumidamente, o processo de beneficiamento pode ser descrito em:

Moega: recebe o minério bruto de caminhões ou carregadeiras e conduz o material para os britadores;

Britadores: o minério é britado para promover a redução de seu tamanho;

Scrubber: utilizando água no processo, realiza a desagregação entre o material argiloso e a bauxita;

Peneiras: fazem a classificação do minério de bauxita.

Por fim, o minério beneficiado é disposto em pilhas para secagem e o rejeito é direcionado para a barragem de rejeitos (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).

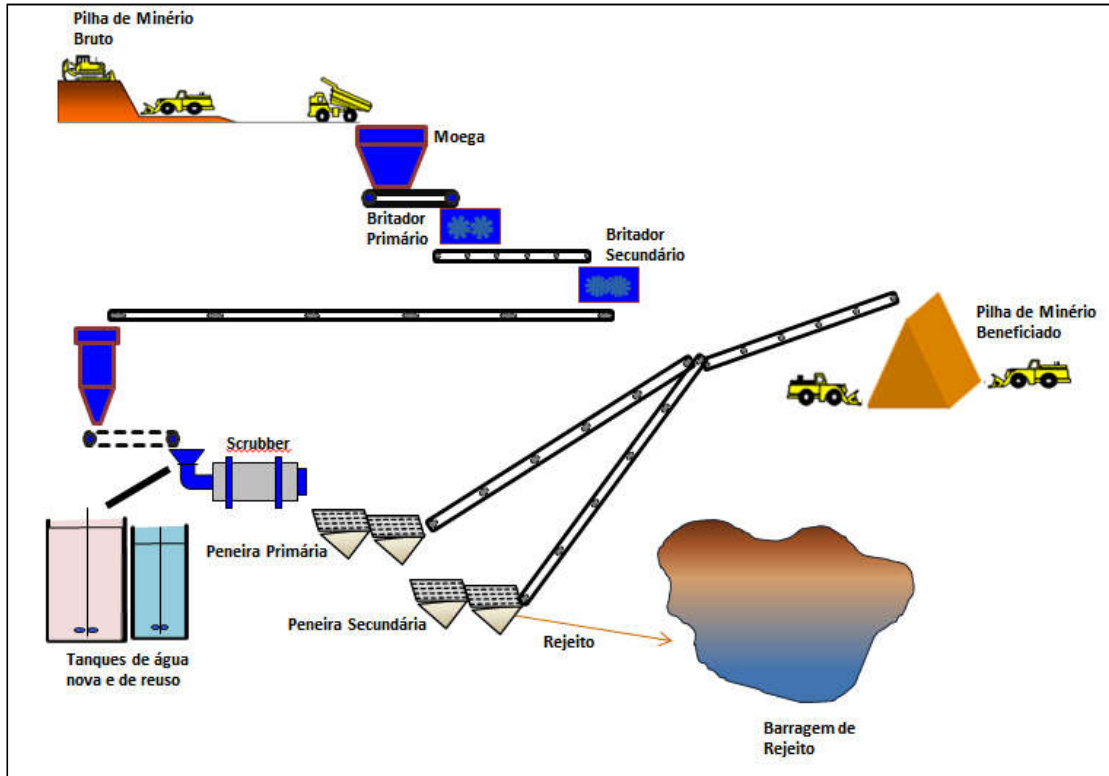


Figura 1: Fluxograma beneficiamento de bauxita – Unidade de Mirai/Votorantim Metais/Alumínio (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).

2.3 – Barragem de rejeito

Barragens de rejeitos são estruturas construídas com a finalidade específica de conter e armazenar os rejeitos resultantes do processo de beneficiamento de minério. No processo de beneficiamento de minério, devido ao alto volume de produção e muitas vezes a baixa eficiência do processo, a quantidade de massa de rejeito produzido é significativamente alta (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

Nos últimos anos, a quantidade de rejeito produzido vem crescendo de forma expressiva, e a relação minério x rejeito vem sofrendo uma forte alteração em favor do rejeito, que vem superando em muitas vezes a produção do minério relacionado. Este fato pode ser explicado pela alta procura mundial de produtos derivados de minérios e pelo desenvolvimento tecnológico, que estimulam e possibilitam a exploração de minérios com teores cada vez menores (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

No caso da bauxita, dependendo da eficiência de recuperação de lavagem, a razão entre a produção do minério beneficiado e do rejeito disposto em barragens pode chegar a 1:1.

Os rejeitos produzidos no processo de beneficiamento, muitas vezes podem conter materiais tóxicos, partículas dissolvidas em suspensão, reagentes e até mesmo metais pesados. As barragens de rejeito podem representar uma fonte poluidora em potencial e que sempre deve-se considerar os riscos de um acidente ambiental envolvendo essas estruturas (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

Atualmente, as empresas de mineração se preocupam cada vez mais com os riscos que rondam suas barragens. Não é novidade a divulgação de graves acidentes ocorridos no mundo envolvendo barragens de rejeitos. Sendo os resultados posteriores, muitas vezes catastróficos em relação ao meio ambiente, à vida humana e o que diz ao futuro das operações das empresas envolvidas (HERNANDEZ, 2002).

Somado ao risco de acidentes e às legislações ambientais cada vez mais restritivas, as empresas se encontram na obrigação de aprimorar suas metodologias envolvidas na operação e no controle de suas barragens. Desta forma, buscam investir recursos de forma maciça em novas tecnologias, como treinamentos, melhoria de procedimentos, tratamento de efluentes, etc (HERNANDEZ, 2002).



Figura 2: Barragem de rejeitos Votorantim Metais/Alumínio Itamarati de Minas (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).

2.4 – Estudo de tratamento do efluente

2.4.1 – Tipos de impurezas no efluente

Para que atendam aos padrões legais estabelecidos na legislação ambiental, o tratamento de efluentes requer a redução de determinadas impurezas presentes nestes efluentes. Estas impurezas, responsáveis pela turbidez do efluente, podem ser classificadas como sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos ou coloidais.

Sólidos em suspensão são frações de sólidos orgânicos e inorgânicos que são retidos em filtros de papel com aberturas de dimensões padronizadas entre 0,45 a 2,0 μm (SPERLING, 2005).

Sólidos dissolvidos são naturalmente solúveis em água e não podem ser removidos por processos como a filtração (SPERLING, 2005).

Coloides são partículas dispersas que não são visíveis com microscópios tradicionais (1-1000 nm) e são tão pequenas e com baixíssimo peso, que a força gravitacional não tem influência sobre a queda das partículas (decantação natural), ao contrário dos sólidos suspensos (SHAW, 1992).

Por apresentar índices acima dos padrões estabelecidos para o parâmetro turbidez, o tratamento dos efluentes do beneficiamento de bauxita se concentra principalmente na remoção dos sólidos suspensos e nos coloides. Desta maneira, não são necessários tratamentos específicos para eliminação de componentes químicos. O tratamento é realizado através das etapas de coagulação, floculação e decantação, onde as partículas suspensas e coloidais são removidas.

2.4.2 – Turbidez

A presença de partículas de tamanhos variados suspensas na água, tal como argila, lodo, matéria orgânica finamente dividida, plâncton e outros organismos microscópicos, podem tornar a água com aparência turva ou lamacenta. Estes fatores são considerados os principais causadores da turbidez na água (ANDERSON, 2005).

No caso do rejeito de bauxita, a principal causa de uma elevada turbidez no efluente, são as partículas de argila presentes no minério, que, ao serem desagregadas no processo de beneficiamento se mantêm em suspensão na água.

A turbidez pode ser definida como a medida da capacidade da água de absorver ou espalhar a luz. A metodologia utilizada para medir turbidez, compara a reflexão da luz que passa através da água sem ser difundida e absorvida com a reflexão da luz obtida ao atravessar uma suspensão padrão (NGUYEN *et al.*, 2014).

Turbidez é a expressão das propriedades ópticas de um líquido que fazem com que os raios de luz incidentes em linha reta, sejam espalhados, absorvidos e transmitidos através da amostra (ANDERSON, 2005).

Utilizando o mesmo tipo de calibração, uma solução de formazinha como padrão de dispersão, a turbidez pode ser reportada em diferentes unidades de medição (CONSTANTIN *et al.*, 2016).

NTU (Nephelometric turbidity Unit);

FTU (Formazin turbidity Unit);

FNU (Formazin Nephelometric Unit).

Devido a sua exatidão, atualmente, o método nefelométrico é aceito como método padrão para turbidez, sendo a maioria dos turbidímetros comerciais nefelométricos. Esses turbidímetros medem a luz dispersa em um ângulo de 90° em relação à incidência da luz e reportam os resultados em NTU (DAVIES-COLLEY e SMITH, 2001).

2.4.3 – Estabilidade das partículas

Nos efluentes, devido às forças eletrostáticas e a dimensão das partículas, os sólidos podem continuar em suspensão por muito tempo. Diferentes mecanismos podem contribuir para que as partículas de efluentes permaneçam estáveis. Como a maior parte das partículas possui uma carga superficial líquida negativa, a repulsão entre elas faz com que estas partículas se mantenham em suspensão no efluente SPINELLI (2001).

A estabilidade das partículas em suspensão e coloidais é controlada pela repulsão eletrostática. As partículas hidrofóbicas de carga elétrica similar são repelidas, pois em suas interfaces ocorre o acúmulo em excesso de cátions ou ânions que produzem um potencial elétrico SPINELLI (2001).

Em águas cujo pH esteja entre 5 e 10, devido a absorção seletiva de íons eletronegativos, os coloides dispersos apresentam carga elétrica negativa FIGURA 3. Desta forma, a maioria dos estudos envolvendo neutralização de carga em coloides, adotam modelos onde as partículas coloidais são negativas (SPINELLI, 2001).

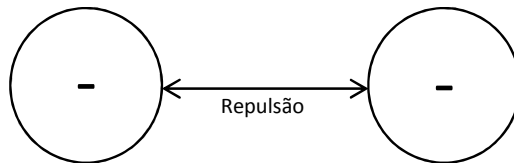


Figura 3: Repulsão eletrostática de coloides.

2.4.4 – Coagulação

O mecanismo de coagulação é a primeira ação para a remoção da turbidez de águas contendo impurezas carregadas com cargas negativas. Consiste na adição de substâncias catiônicas capazes de neutralizar as cargas negativas das partículas sólidas e promover sua aglutinação (BOLTON, 1995).

Os coagulantes atuam sobre a superfície das impurezas, reduzindo sua estabilidade através da neutralização da força repulsiva. A introdução de um polímero catiônico no meio aquoso atua sobre a superfície das partículas presentes na água, revertendo seu potencial superficial e neutralizando parte de suas cargas (BOLTON, 1995).

As estações de tratamento de água utilizam como coagulantes, sais de ferro ou alumínio e polímeros. O principal objetivo da coagulação é o aumento do diâmetro da partícula através da redução da estabilidade destas partículas (DI BERNARDO, 2003).

No mecanismo de coagulação, FIGURA 4, o coagulante catiônico é depositado sobre as superfícies dos coloides com cargas negativas. A adsorção do coagulante resulta na neutralização das cargas das partículas coloidais, anulando as forças de repulsão e provocando sua aglutinação (DI BERNARDO, 2003).

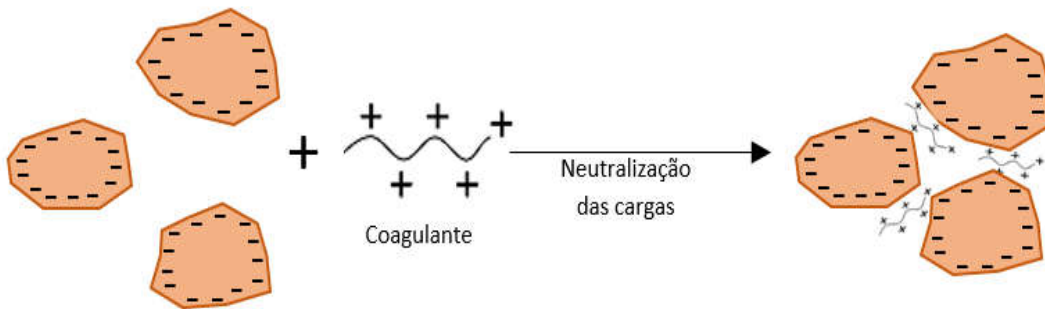


Figura 4: Mecanismo de coagulação de partículas.

2.4.5 – Floculação

O mecanismo de floculação vem em seguida ao de coagulação, e é usado para unir estas partículas aglutinadas e produzir aglomerados ainda maiores (BOLTON, 1995).

Desde a antiguidade, floculantes orgânicos são utilizados para clarificação de água, cerveja e vinho. Na mineração, os primeiros registros da utilização de floculantes (amido e cal) foi na indústria de carvão, em que eram usados na clarificação dos efluentes dos lavadores.

A finalidade da floculação no tratamento de águas é aumentar a velocidade de sedimentação dos flocos. No processo de coagulação, ocorre a neutralização das partículas, porém este procedimento nem sempre é suficiente para garantir a decantação de forma eficiente (DI BERNARDO, 2003).

A maioria dos floculantes utilizados são os polieletrólitos, e sempre devem ser adicionados aos efluentes sob agitação, pois dessa forma, ocorre o aumento da possibilidade de encontro entre o floculante e os microflocos obtidos na coagulação, produzindo flocos maiores e mais soltos, o que geralmente se traduz em uma sedimentação mais rápida.

O mecanismo de floculação por ponte FIGURA 5, ocorre com a ligação de um polieletrólito às partículas coaguladas que, através de suas ramificações e tamanho

da cadeia, envolve e anexa outras partículas mais próximas, fazendo com que ocorra o aumento do tamanho do floco (BOLTON, 1995).

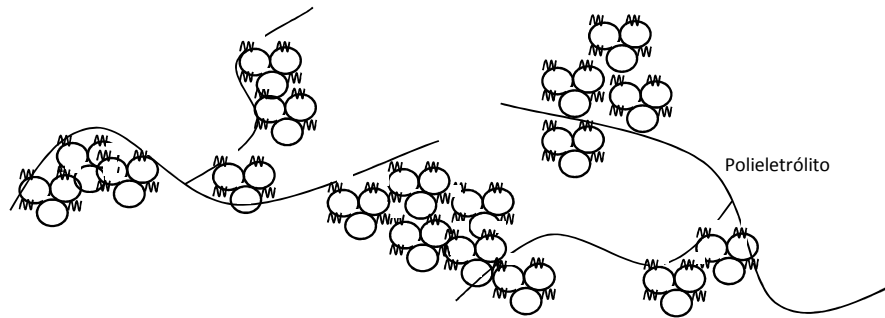


Figura 5: Mecanismo de floculação.

2.4.6 – Ensaio de Coagulação e Floculação – JAR TEST

Os modelos de equipamentos mais comuns para realizar ensaios de coagulação – floculação são os *Jar Test* (Teste de Jarro). Ensaio em *Jar Test* são determinantes para reproduzir em laboratório, as condições de operação de uma estação de tratamento. Através deste teste pode-se estimar a concentração dos produtos, o tempo de decantação, pH, velocidades de agitação e temperatura da água (FILHO, 1981).

Basicamente, o aparelho de *Jar Test* consiste de um misturador de seis pás, com regulagem de velocidade de rotação, que podem variar de 20 a 200 rpm. O volume de água a ser utilizado em cada jarro é de 2 L. Com este aparelho pode-se realizar seis testes ao mesmo tempo, oferecendo uma maior agilidade ao processo e possibilitando uma comparação imediata dos resultados obtidos. Após a realização dos testes, é escolhido o de melhor resultado e suas condições de operação e razões de injeção de cada solução, podem ser reproduzidas para uma estação de tratamento através de cálculos (FILHO, 1981).

Atualmente existem no mercado aparelhos de *Jar Test* mais modernos que os tornam ainda mais práticos e melhorando substancialmente seu desempenho e precisão. Alguns contam com iluminação sobre os jarros para facilitar a observação direta dos efluentes e medidor de pH embutido nos jarros para um melhor controle do

pH. Os jarros possuem tubos imersos que possibilitam a retirada de amostras a qualquer momento, recipientes sobre os jarros que permitem liberar os produtos de forma simultânea em todos os jarros (AZEVEDO *et al.*, 1979).

2.5 – Rejeito de bauxita da barragem/Votorantim Metais

Analisando os dados históricos do monitoramento hídrico realizado mensalmente na barragem de rejeito da Unidade Mirai da Votorantim Metais, iniciado em 2009, foi observado que o parâmetro turbidez ultrapassa os padrões definidos pela legislação ambiental brasileira (CONAMA 357/05 e COPAM/CERH 01/2008) em todos os meses em que o monitoramento foi realizado. O processo de tratamento de efluentes deve garantir que estes índices sejam reduzidos aos padrões definidos pela legislação ambiental vigente TABELA 2.

Tabela 2: Monitoramento hídrico.

Parâmetro	Unidade	Resultado	Padrões COPAM/CERH 01/2008 (Águas de classe 2)	Padrões CONAMA 357/2005 (Águas de classe 2)
Turbidez	NTU	> 1000,00	≤ 100	≤ 100

Fonte: Votorantim Metais/Alumínio, 2015.

2.5.1 – Tratamento de efluente em barragem de rejeitos/Votorantim Metais

A Estação de Tratamento de Efluentes que a empresa possui instalada em sua Unidade de Itamarati de Minas atende de forma satisfatória toda a demanda de tratamento da barragem de rejeito. Além de apresentar baixo custo de manutenção/operação e boa eficiência no tratamento do efluente gerado no beneficiamento (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).

O sistema de tratamento dos efluentes na barragem de rejeitos de bauxita na Unidade de Itamarati é relativamente simples. O processo, se inicia com o bombeamento do rejeito bruto, que é encaminhado para uma caixa de entrada e medidor de vazão, posteriormente o rejeito passa pelos mecanismos de coagulação, floculação e decantação FIGURA 6. O lodo resultante do processo é encaminhado novamente para a barragem de rejeitos e o efluente tratado é analisado e devolvido ao meio ambiente.

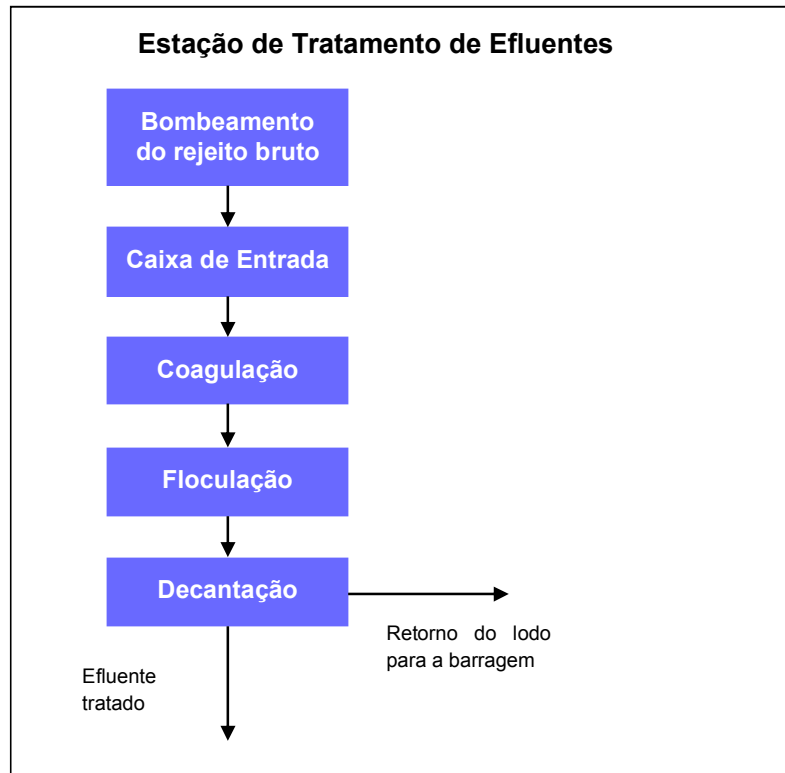


Figura 6: Fluxograma do tratamento de efluentes – Votorantim Metais/Alumínio (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).



Figura 7: Estação de tratamento de efluentes de rejeitos de bauxita – Votorantim Metais/Alumínio (Votorantim Metais/Alumínio, 2015).

2.6 – Quitosana

A quitina é um polissacarídeo abundante na natureza, sendo superado apenas pela celulose. Pode ser encontrado principalmente em crustáceos e insetos, sendo o componente principal de seus exoesqueletos (ROOSEN *et al.*, 2015).

É um recurso com alto potencial de aplicação em vários campos. Existe uma série de estudos recentes com quitina e quitosana que podem ampliar ainda mais suas aplicações. Como por exemplo: na área agrícola, com estudos utilizando aplicação de nanopartículas de quitosana (KASHYAP *et al.*, 2015); na produção de filmes, aplicados na indústria de alimentos (MOHAMMED, 2010); na fabricação de bio-membranas, para aplicação em células de combustíveis (SHAARI e KAMARUDIN, 2015); aplicação na indústria para proteção contra corrosão em ligas de alumínio (CARNEIRO *et al.*, 2015); em tratamento de água e esgoto (VAKILI *et al.*, 2014) e muitos outros.

A quitosana pode ser encontrada naturalmente em alguns fungos, porém o principal método de obtenção da quitosana é através da desacetilação da quitina, FIGURA 8. De uma forma geral, o produto resultante da desacetilação da quitina pode ser considerado quitosana quando atinge um grau de desacetilação igual ou superior a 60% (GONSALVES *et al.*, 2011).

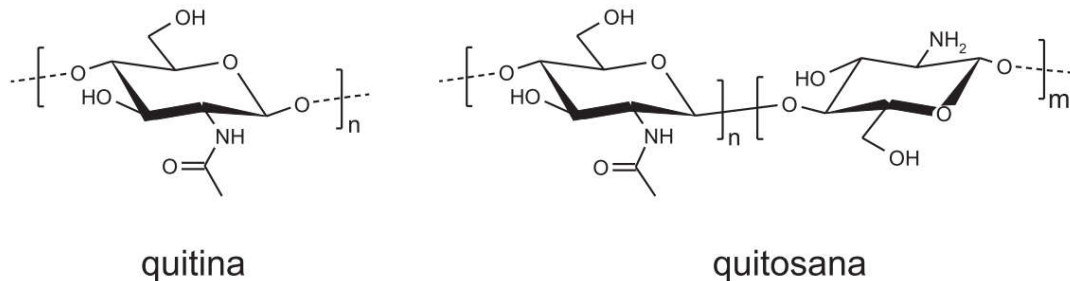


Figura 8: Estrutura da quitosana.

O grau de desacetilação influencia as características químicas e físicas da quitosana, alterando propriedades como hidrofobia, capacidade de reticulação, solubilidade e viscosidade (KUMAR, 2000).

A quitosana é um material versátil que apresenta inúmeras possibilidades de aplicações em diversas áreas. É um material abundante na natureza (obtido

principalmente de resíduos de cascas de crustáceos), possui baixo custo de produção, não apresenta toxicidade, e possui características que facilitam a modificação de sua estrutura (ROOSEN *et al.*, 2015).

Segundo KUMAR (2000), dentre todos os biopolímeros naturais, a quitosana é o que apresenta o maior caráter catiônico, sendo que, a maioria dos polissacarídeos encontrados em animais ou em vegetais apresentam caráter neutro ou aniônico.

Como a maioria dos coagulantes utilizados em tratamento de água ou efluentes apresentam caráter catiônico, a quitosana vem sendo estudada cada vez mais como uma boa alternativa para a produção de coagulantes naturais. Suas propriedades podem ser usadas no tratamento de suspensões de partículas orgânicas e inorgânicas bem como sólidos dissolvidos em substâncias orgânicas (DI BERNARDO, 2003).

2.7 – Utilização da quitosana em tratamento de efluentes

As etapas de coagulação e floculação são consideradas como as mais importantes dentro do processo de tratamento de águas superficiais e de efluentes. Apesar de existir uma grande oferta de coagulantes no mercado, a maioria é constituída de sais inorgânicos, como o cloreto de alumínio e o sulfato de alumínio. Estes vêm sendo questionados devido às consequências ambientais negativas e potencial contribuição à doença de Alzheimer (LI, 2013). HOSSAM (2012) também relaciona os efeitos negativos da ingestão de sais de alumínio ao desenvolvimento de doenças neurodegenerativas.

Os fatores negativos acima citados motivaram diferentes pesquisas, possibilitando um número significativo de estudos centrados na substituição dos sais inorgânicos por materiais ambientalmente menos impactantes. ZEMMOURI, *et al.* (2012), por exemplo, mostraram a utilização da quitosana como um floculante natural em substituição ao sulfato de alumínio em tratamento de água para abastecimento público. No estudo, a quitosana é utilizada para a redução da turbidez da água bruta capitada em uma barragem.

Os autores perceberam que a quitosana não tem a mesma eficiência que o sulfato de alumínio para redução da turbidez de água bruta, contudo, concluem que a quitosana pode ser utilizada como um auxiliar na coagulação, juntamente com o sulfato de alumínio.

NAIR, *et al.* (2014) desenvolveram em seus estudos a preparação e caracterização de um compósito de quitosana com lignina para ser utilizado na remoção de corantes metálicos presentes em águas residuais. Na pesquisa, foram preparados diferentes compósitos, variando as concentrações de quitosana e lignina. A composição de 50:50 (quitosana/lignina) mostrou ser a mais eficiente para a remoção de íons de cromo do efluente industrial. Este mesmo estudo verificou que os grupos amina do compósito são responsáveis pela adsorção, devido à interação eletrostática entre tais grupos amina protonados e os íons de cromo.

As conclusões de NAIR, *et al.* (2014) são de que, devido a lignina ser um subproduto da indústria de celulose e do etanol, ela possui baixo valor agregado e pode ser utilizada na preparação deste compósito como uma forma de reduzir significativamente o custo de produção se comparado a utilização da quitosana pura.

Já os estudos de LI (2013), buscaram uma otimização no processo de coagulação e floculação utilizando quitosana. Para isso, foi testada a eficiência do coagulante/floculante com diferentes graus de desacetilação e pesos moleculares em diferentes condições experimentais de pH, turbidez inicial e dosagem. A conclusão é de que a quitosana se mostrou eficiente na neutralização das cargas dos colóides e que o pH possui pouco efeito sobre a eficiência da coagulação/floculação, sendo também que, à medida que a turbidez inicial aumenta, é necessário o aumento da dosagem de quitosana.

Desta forma, a quitosana se destaca por ser um biopolímero com alto caráter catiônico, elevado peso molecular, e que pode ser utilizada tanto na etapa de coagulação (agregação de partículas induzida por adição de eletrólito) quanto na etapa de floculação (agregação resultante da ligação várias partículas por uma cadeia de polímeros), além de ter a vantagem de ser biodegradável e não ser tóxica (NG *et al.*, 2012).

Os efluentes de uma barragem de rejeitos de bauxita possuem turbidez em índices muito elevados, na maioria das vezes próximos de 10.000 NTU. Em um estudo realizado por HU, *et al.* (2013) há semelhanças em relação ao tratamento para redução de turbidez com índices elevados. Em seu trabalho foi analisada a utilização da quitosana para o tratamento de águas com turbidez próximas a 10.000 NTU. Ao realizar a coagulação com quitosana pura, apenas protonada (5 mg/L), reduz a turbidez de 10.000 NTU para o índice de 50 NTU.

Este fato é apresentado pelo autor como um problema, pois o objetivo de seu trabalho é o tratamento de água para o abastecimento humano, em que há necessidade de redução de turbidez para índices abaixo de 10 NTU, para que o a próxima etapa do processo, ou seja, a filtração, seja eficaz.

Como a finalidade deste estudo é o tratamento de efluentes para devolução ao meio ambiente e não direcionado ao abastecimento público para o consumo humano, o índice desejado de redução da turbidez destes efluentes é substancialmente maior que no estudado por HU, *et al.* (2013). Neste caso, o índice de turbidez nos efluentes é definido pelas Resoluções 357 e 430 do Conama, que determina que o lançamento de efluentes em corpos de água, não poderá exceder as condições e padrões de qualidade da água estabelecidos para o corpo receptor, sendo o maior índice para turbidez definido em 100 NTU (CONAMA, 2014).

Desta forma, a quitosana demonstra elevado potencial para novos estudos relacionados ao tratamento de efluentes com turbidez próxima de 10.000 NTU, o que permite desempenho positivo no tratamento e redução dos impactos ambientais causados pela presença de alumínio (Al) nas águas residuais.

2.8 – Utilização da quitosana quaternizada na neutralização das cargas negativas e formação de pontes

Como apresentado, diferentes pesquisas destacam as propriedades catiônicas da quitosana com capacidade de neutralizar as cargas negativas dos coloides, podendo ser utilizada como coagulante em tratamento de água.

HOSSAM (2012) apresenta um mecanismo de coagulação com a quitosana, em que a carga positiva do polímero provoca a neutralização das partículas negativas dos coloides responsáveis pela turbidez da água.

RENAUT, *et al.* (2009) relata que uma macromolécula catiônica como a quitosana pode atuar neutralizando as cargas negativas dos coloides e promover a agregação das partículas, facilitando o processo de decantação e remoção destes sólidos.

LARSSON, *et al.* (1999), relata em seus estudos sobre floculação com polímeros catiônicos, a quaternização de uma amina em uma molécula de poliácridamida, o que pode ser visualizado na FIGURA 9. Neste estudo, destaca-se a

utilização deste polímero na neutralização das cargas coloidais e suas propriedades de agregação de partículas.

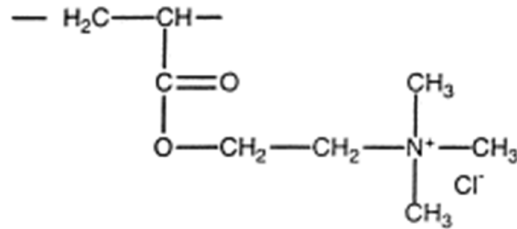


Figura 9: Amina quaternizada (LARSSON, *et al.*, 1999).

2.9 – Quaternização da quitosana

A quaternização da quitosana foi realizada por CURTI, *et al.* (2003), através da reação de metilação com iodeto de metila para obtenção de um polímero catiônico FIGURA 10.

Em seu estudo, CURTI, *et al.* (2003) realizou uma série de ensaios para analisar os efeitos que as mudanças de condições na reação poderiam influenciar sobre o grau de metilação da quitosana.

Para isso, utilizou um método experimental no qual a quitosana reagiu na presença de *N*-metil-2-pirrolidona, iodometano, hidróxido de sódio e iodeto de sódio. Foram preparadas 6 amostras, em que o tempo da reação, a concentração de hidróxido de sódio e a frequência em que o hidróxido de sódio era adicionando foram diferentes.

Ao final do experimento, CURTI, *et al.* (2003) pôde concluir que a o grau médio de quaternização e o rendimento da reação do resultante *N, N, N*-trimetilquitosana são fortemente afetados pelas condições da reação, principalmente sua alcalinidade.

O melhor resultado obtido por CURTI, *et al.* (2003), foi alcançado quando o hidróxido de sódio e o iodeto de metila eram ajustados durante o andamento da reação, sendo adicionados em intervalos de tempo regulares. O resultado esperado para este método é a obtenção de uma *N, N, N*-trimetilquitosana com um grau médio de quaternização de 40,3 % e um rendimento da reação de 80%.

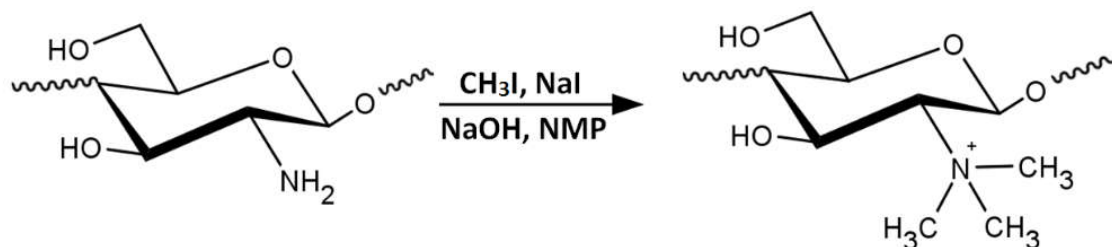


Figura 10: Quaternização da quitosana.

Desta forma, de acordo com o referencial teórico utilizado, esta dissertação de mestrado objetiva realizar a modificação da quitosana através da quaternização da amina. Visa ainda aplicar este polímero no tratamento de efluentes resultante do processo de beneficiamento de bauxita e analisar sua eficiência.

2.10 – Reutilização do coagulante

Um dos fatores negativos a ser mencionado nesta pesquisa, é o custo operacional na utilização de quitosana como coagulante que, dificilmente poderá superar o baixo custo na aplicação de sais de alumínio.

Muitas empresas, por serem atreladas a grandes impactos ambientais e sofrerem um forte desgaste em suas imagens, e este é o caso da indústria de mineração, por exemplo, acabam optando por desenvolver ou apoiar a pesquisa de tecnologias cada vez mais limpas. Essa busca vem se tornando uma tendência neste tipo de negócio e nem sempre estas tecnologias oferecem uma redução nos custos operacionais da empresa que, por enxergarem uma boa oportunidade de melhorarem suas imagens, acabam absorvendo este aumento nos custos.

Mesmo assim, é importante frisar que, uma tecnologia dita limpa, deve sempre se preocupar com a reutilização de seus resíduos, e uma alternativa para aliar redução nos custos, seria a aplicação da quitosana como coagulante e sua reutilização ao final do processo de tratamento.

A reutilização de materiais recicláveis tem como principais objetivos a redução da utilização de recursos naturais, a diminuição de impactos ambientais causados pelo descarte final e a redução dos custos operacionais na aplicação e utilização destes recursos. Porém, para promover a reutilização da quitosana é inevitável promover sua separação do lodo residual ao final do processo de tratamento.

Recentemente PHILIPPOVA, *et al.* (2011) mostraram que a aplicação de óxidos metálicos (um dos mais utilizados é o óxido de ferro) são adequados para a incorporação de partículas magnéticas em esferas poliméricas, conferindo aos polímeros, propriedades que permitam uma forte resposta ao campo magnético aplicado.

Desta forma, esferas de quitosana com núcleo magnético poderiam responder a estímulos externos, permitindo sua separação do meio. Ao final do processo de tratamento de efluentes, seria aplicado um campo magnético e o coagulante separado do rejeito poderia ser utilizado em uma nova aplicação.

Outra alternativa que merece destaque é o reaproveitamento da lama residual do tratamento de efluente, através do seu uso direto como um coagulante no processo de tratamento.

NAIR (2013), analisou a viabilidade de reutilização de lamas residuais do processo de tratamento de água como coagulante para o pós-tratamento do lodo produzido em uma estação de tratamento de esgotos urbanos. Em seus experimentos foram testadas diversas dosagens utilizando apenas a lama como coagulante e também uma combinação de lama com o coagulante puro. Em ambos os casos os resultados foram satisfatórios para a redução da turbidez do efluente.

Estudar o comportamento desta lama residual como coagulante ou como um auxiliar na coagulação para redução da turbidez, pode ser uma alternativa para diminuir o consumo de coagulante e conseqüentemente os custos operacionais de uma estação de tratamento. Contudo, estas alternativas de separação ou reutilização do coagulante apresentam um grande obstáculo quando o polímero utilizado for quitosana.

Com base nos estudos de HU (2013), observa-se que efluentes com índices de turbidez próximos a 10.000 NTU, produzem um elevado volume de lama (40 mL/L) em relação à quantidade de quitosana utilizada na coagulação (5 mg/L), o que acarreta, assim, uma lama residual com concentração muito pequena do coagulante. Desta forma, a viabilidade do processo de separação do polímero da lama residual e utilização da própria lama residual como coagulante, é dificultada pela própria concentração de lama e baixa concentração de coagulante.

Tendo em vista que a quitosana tem elevado custo financeiro, para que seu uso enquanto coagulante seja viável, a alternativa que poderá ser estudada é a redução de sua dosagem aplicada no processo de tratamento.

Nos estudos realizados por HU (2013), por exemplo, são utilizados como coagulantes para tratamento de águas com 10.000 NTU de turbidez, o cloreto de alumínio e quitosana. Nos resultados apresentados, para se obter uma redução na turbidez para 50 NTU, são utilizados 5 mg/L de quitosana, enquanto que, para o mesmo resultado, são necessários 120 mg/L do cloreto de alumínio. Ou seja, em comparação a coagulantes de alumínio, verifica-se que o uso de quitosana é 25 vezes menor, o que possibilita um estudo de viabilidade financeira para o processo com quitosana.

Desta forma, o aprofundamento dos estudos da quitosana como um coagulante de rejeitos se faz necessário, tendo em vista que sua utilização pode ser uma excelente opção para a indústria da mineração, principalmente pelo caráter ambiental que ela agrega. Dentre os principais ganhos ambientais promovidos pela quitosana, destaca-se que ela é um coagulante derivado de um resíduo (casca de crustáceos), utilizado para o tratamento de outro resíduo (efluente da barragem) e, por ser biodegradável, pode ser lançada na natureza sem que cause nenhum impacto ambiental relevante.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais Utilizados

- a) Quitosana peso Molecular Médio
Fornecido pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda; Referência: 448877
Grau de desacetilação: 85%

- b) Acetona (C_3H_6O)
Fornecido pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda; Referência: 650501
Densidade: 0,791 g/mL; Massa molar: 58,08 g/mol

- c) Hidroxido de sodio 97% (lentilhas) PA (NaOH)
Fornecido pela Vetec; Referência: V000101
Densidade: 2,13 g/mL; Massa molar: 40,00 g/mol

- d) Metil-1-Pirrolidona-2 PA ACS (C_5H_9NO)
Fornecido pela Vetec; Referência: 60REAVET01
Densidade: 1,03 g/mL; Massa molar: 99,13 g/mol

- e) Iodeto de Sódio PA (NaI)
Fornecido pela Dinâmica; Referência: 60READIM02
Densidade: 3,67 g/mL; Massa molar: 149,89 g/mol

- f) Iodeto de Metila PA (CH_3I)
Fornecido pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda; Referência: 289566
Densidade: 2,28 g/mL; Massa molar: 141,94 g/mol

- g) Ácido Clorídrico PA (HCl)
Fornecido pela Vetec; Referência: V000154
Densidade: 2,28 g/mL; Massa molar: 141,94 g/mol

3.2 – Quitosana protonada

A quitosana foi protonada utilizando ácido clorídrico de acordo com o método realizado por HU, *et al.* (2013). Em um Erlenmeyer de 150 mL, foi dissolvido 1 g de quitosana, em 99 mL de uma solução de ácido clorídrico 1,0% (v/v) sob agitação magnética durante 12 horas.

3.3 – Quaternização da quitosana

A quaternização da quitosana seguiu a metodologia realizada por CURTI, *et al.* (2003). Em um Erlenmeyer de 150 mL foram adicionados 2 g de quitosana (grau de desacetilação 85%) suspensa em 80 mL de *N*-metil-2-pirrolidona, 11 mL NaOH aquoso (15% m/m), 11,4 mL de iodeto de metila e 4,8 g de iodeto de sódio. A cada 3 horas foram adicionados 0,6 g de NaOH sólido e 2 mL de iodeto de metila até completar 12 horas. A solução resultante foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante um período total 24 h (CURTI *et al.*, 2003).

3.3.1 – Purificação

Para purificação, foi utilizado o método proposto por SAJOMSANG, *et al* (2008) com algumas modificações. A quitosana quaternizada foi precipitada com a utilização de acetona e posteriormente filtrada.

Para promover a troca iônica entre o I⁻ e Cl⁻, o produto preparado foi dissolvido em 40 mL de uma solução de cloreto de sódio 10% (m/m) sob agitação magnética por 10 min. Em seguida, o polímero foi novamente precipitado com acetona e filtrado.

O material sólido foi lavado em um Sistema Soxhlet FIGURA 11 (a) durante 5 horas e em seguida secado a vácuo FIGURA 11 (b), dando origem a flocos brancos solúveis em água.



Figura 11: (a) Sistema Soxhlet, (b) Secagem a vácuo.

3.3.2 – Caracterização da quitosana quaternizada

A estrutura da quitosana quaternizada foi caracterizada por meio das técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio. E sua estabilidade térmica foi analisada através dos métodos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA) no LAMAV e no LCQUI-CCT.

3.3.2.1 – Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises foram realizadas no LAMAV, e os espectros de infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro de FT-IR modelo IR Prestige-21 da Shimadzu FIGURA 12. As amostras de quitosana (QTS) e quitosana quaternizada (TMCC), foram moídas e misturadas com KBr, em seguida, a mistura foi comprimida em forma de pastilha.

Os espectros foram obtidos em 400-4.000 cm^{-1} a uma resolução de 4 cm^{-1} , acumulando 25 varreduras.



Figura 12: Espectrômetro de FT-IR.

3.3.2.2 – Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de RMN de ^1H , foi realizada no LCQUI-CCT- UENF, utilizando um espectrômetro de ressonância magnética Modelo Nuclear Bruker Ascend™ 500 Avance III HD, operando a uma frequência de 500 MHz para ^1H . As amostras de quitosana foram dissolvidas em HCl/D₂O a 1% (v/v) a uma concentração de 10 mg/mL. Para confirmar os resultados da trimetilação da quitosana, os sinais obtidos foram comparados aos resultados alcançados por CURTI, *et al.* (2003), FIGURA 13.

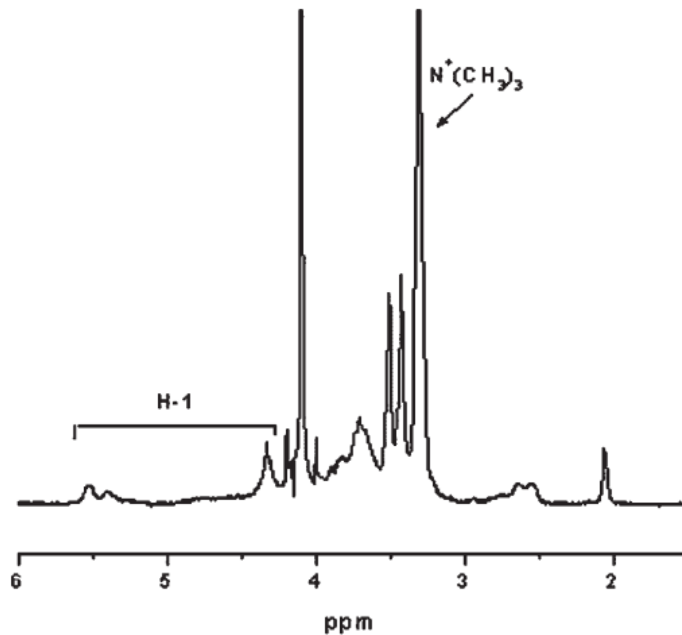


Figura 13: RMN de ^1H – Quitosana quaternizada.

3.3.2.3 – Termogravimetria

O TGA foi realizado no LAMAV-UENF, utilizando um equipamento Modelo Q5000 da TA Instruments FIGURA 15, operando num intervalo entre 30 e 1030 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

A análise termogravimétrica da quitosana e da quitosana modificada foi realizada para determinar a variação de massa em função da temperatura das amostras, afim de comparar com a literatura e evidenciar a ocorrência da modificação do polímero (MUCHA; PAWLAK, 2005).



Figura 14: Equipamento de TGA.

3.3.2.4 – Calorimetria Diferencial de Varredura

O DSC foi realizado no LAMAV-CCT-UENF, utilizando um equipamento Modelo Q2000 da TA Instruments FIGURA 14, operando num intervalo entre -90 e 335 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

A análise da estabilidade térmica da quitosana e da quitosana modificada foi realizada para determinar os eventos térmicos típicos de cada amostra, afim de comparar com a literatura e evidenciar a ocorrência da quaternização da quitosana (MUCHA; PAWLAK, 2005).



Figura 15: Equipamento de DSC

3.4 – Sistema de Tratamento de Efluente de Rejeito

3.4.1 – Caracterização da água bruta

A água bruta FIGURA 16, foi coletada na barragem de rejeitos da unidade da Votorantim Metais no município de Miraf. Com capacidade de $31,2 \times 10^6 \text{ m}^3$, a barragem de rejeito recebe contribuição hídrica de três formas: descarte de rejeito do processo de beneficiamento de bauxita, por meio de sua bacia de captação com $3,01 \text{ km}^2$, recebendo contribuição através de precipitações e nascentes localizadas em seu interior.

A caracterização da água bruta foi realizada com a medição de temperatura da amostra e do ambiente no momento da coleta. E posteriormente no laboratório, com a medição de turbidez e pH.



Figura 16: Água bruta.

3.4.2 – Ensaios de *JAR TEST*

No que se refere ao processo de tratamento dos efluentes do rejeito de bauxita, o mesmo subdivide-se em 03 etapas, sendo elas coagulação, floculação e decantação, não havendo qualquer outro tipo de tratamento primário ou filtração posterior à etapa de decantação.

Os ensaios com *Jar Test*, FIGURA 17, foram divididos em duas fases. Na primeira fase, os ensaios foram feitos com a quitosana protonada. Estes ensaios foram realizados nos laboratórios da Empresa Bauminas, localizada no Município de Cataguases, MG.

Na segunda fase, os ensaios foram realizados utilizando a quitosana quaternizada, e foram feitos nos laboratórios da Empresa Bauminas e na Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ, no Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias – LABIFI.

A proposta metodológica para os ensaios de *Jar Test* tem como referência os experimentos de SPINELLI (2001), e foram realizados da mesma forma para as duas

fases do estudo. A ideia é que estes sejam realizados visando encontrar as dosagens ideais de coagulante e alcalinizante, o tempo de coagulação e floculação, o pH, o gradiente de velocidade e o tempo de decantação.



Figura 17: Ensaio de Jar Test.

3.4.2.1 – Determinação do pH e quantidade de coagulante

Para determinação de pH e da quantidade de coagulante (quitosana), foram feitos testes com diferentes frações de coagulante e de alcalinizante TABELAS 3, 4 e 5. Para a simulação das etapas de coagulação, floculação e decantação, o gradiente de velocidade, tempo de mistura e decantação foram mantidos fixos.

Coagulação - Gradiente de Velocidade: 120 rpm; Tempo de agitação: 3 minutos;

Floculação - Gradiente de Velocidade: 50 rpm; Tempo de agitação: 15 minutos;
Decantação – 20 minutos.

Tabela 3: Dosagem de coagulante e alcalinizante.

Teste	Dosagens de Quitosana (mg/L)	Dosagens de solução NaOH (mL/L)
1	1	1
2	3	1
3	5	1
4	10	1
5	15	1
6	20	1
7	30	1

Tabela 4: Dosagem de coagulante e alcalinizante.

Teste	Dosagens de Quitosana (mg/L)	Dosagens de solução NaOH (mL/L)
8	1	2
9	3	2
10	5	2
11	10	2
12	15	2
13	20	2
14	30	2

Tabela 5: Dosagem de coagulante e alcalinizante.

Teste	Dosagens de Quitosana (mg/L)	Dosagens de solução NaOH (mL/L)
15	1	5
16	3	5
17	5	5
18	10	5
19	15	5
20	20	5
21	30	5

Terminada as três etapas, foram coletadas amostras do efluente para análise de turbidez e escolhido aquele que obteve o melhor resultado para a redução da turbidez.

3.4.2.2 – Etapa de coagulação

Após escolhidas as melhores frações de coagulante e do alcalinizante, a próxima etapa foi a otimização do gradiente de velocidade e o tempo de mistura rápida.

Foram realizados ensaios variando o gradiente de velocidade e o tempo de mistura rápida TABELAS 6, 7 e 8. Terminado os ensaios, foram coletadas amostras do efluente para análise de turbidez e escolhido o que obteve o melhor resultado.

Tabela 6: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)
22	100	1
23	110	1
24	120	1
25	130	1
26	140	1
27	150	1
28	160	1

Tabela 7: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)
29	100	2
30	110	2
31	120	2
32	130	2
33	140	2
34	150	2
35	160	2

Tabela 8: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)
36	100	3
37	110	3
38	120	3
39	130	3
40	140	3
41	150	3
42	160	3

3.4.2.3 – Etapa de floculação

Foram realizados ensaios variando com gradiente de velocidade e o tempo de mistura lenta. Terminado os ensaios, foram coletadas amostras do efluente para análise de turbidez e escolhido o que obtiver o melhor resultado.

Tabela 9: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)
43	20	5
44	30	5
45	40	5
46	50	5
47	60	5
48	70	5
49	80	5

Tabela 10: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)
50	20	10
51	30	10
52	40	10
53	50	10
54	60	10
55	70	10
56	80	10

Tabela 11: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)
57	20	15
58	30	15
59	40	15
60	50	15
61	60	15
62	70	15
63	80	15

3.4.2.4 – Determinação do Tempo de Decantação

Após todas as outras etapas, foi feito o teste para a determinação do tempo de decantação. Terminado o teste, foram coletadas amostras do efluente para análise de turbidez e escolhido o que obteve o melhor resultado.

Tabela 12: Tempo de decantação

Teste	Tempo de decantação (min.)
64	5
65	10
66	15
67	20
68	25
69	30
70	35

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização da quitosana quaternizada

4.1.1 – Infravermelho com Transformada de Fourier

Partindo dos espectros vibracionais na região do infravermelho da quitosana e quitosana metilada, FIGURA 18, foi possível avaliar as alterações na estrutura da quitosana.

O espectro de infravermelho da quitosana, exibiu uma banda larga e intensa centrada em 3450 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$, e o sinal em 2900 cm^{-1} referentes às ligações C-H. Os sinais em 1642 cm^{-1} correspondem ao estiramento de C=O, em 1600 cm^{-1} N-H, 1379 cm^{-1} ao estiramento de $-\text{NHCO}$ cm^{-1} e em 1258 cm^{-1} ao estiramento de C-N (SANTOS *et al.*, 2016).

Ao comparar os espectros de infravermelho da Quitosana com o da TMCc, algumas diferenças podem ser verificadas para a confirmação da quaternização da quitosana.

O sinal observado em 1480 cm^{-1} do espectro da TMCc é atribuído ao grupo metil ligado ao grupo amônio quaternário $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, o que não é observado no espectro de Quitosana (WANG *et al.*, 2016).

Outra evidência da metilação da quitosana é a ausência do sinal em 1600 cm^{-1} no espectro da TMCc, que é atribuído à deformação angular da ligação da amina primária observado no espectro da Quitosana (SANTOS *et al.*, 2016).

Também pode ser observado no espectro de TMCc um deslocamento do sinal em 2937 cm^{-1} que é atribuído as ligações C-H, provocado pela presença de grupos metil na estrutura da TMCc (MARTINS *et al.*, 2011).

A banda centrada em 3450 cm^{-1} atribuída ao estiramento vibracional dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$ observada no espectro de Quitosana é observada em menor intensidade nos espectro de TMCc. Este fato pode ser explicado pela ocorrência de um estreitamento na banda de ligação hidrogênio dos grupos (NH e OH) que evidencia a metilação (MARTINS *et al.*, 2011).

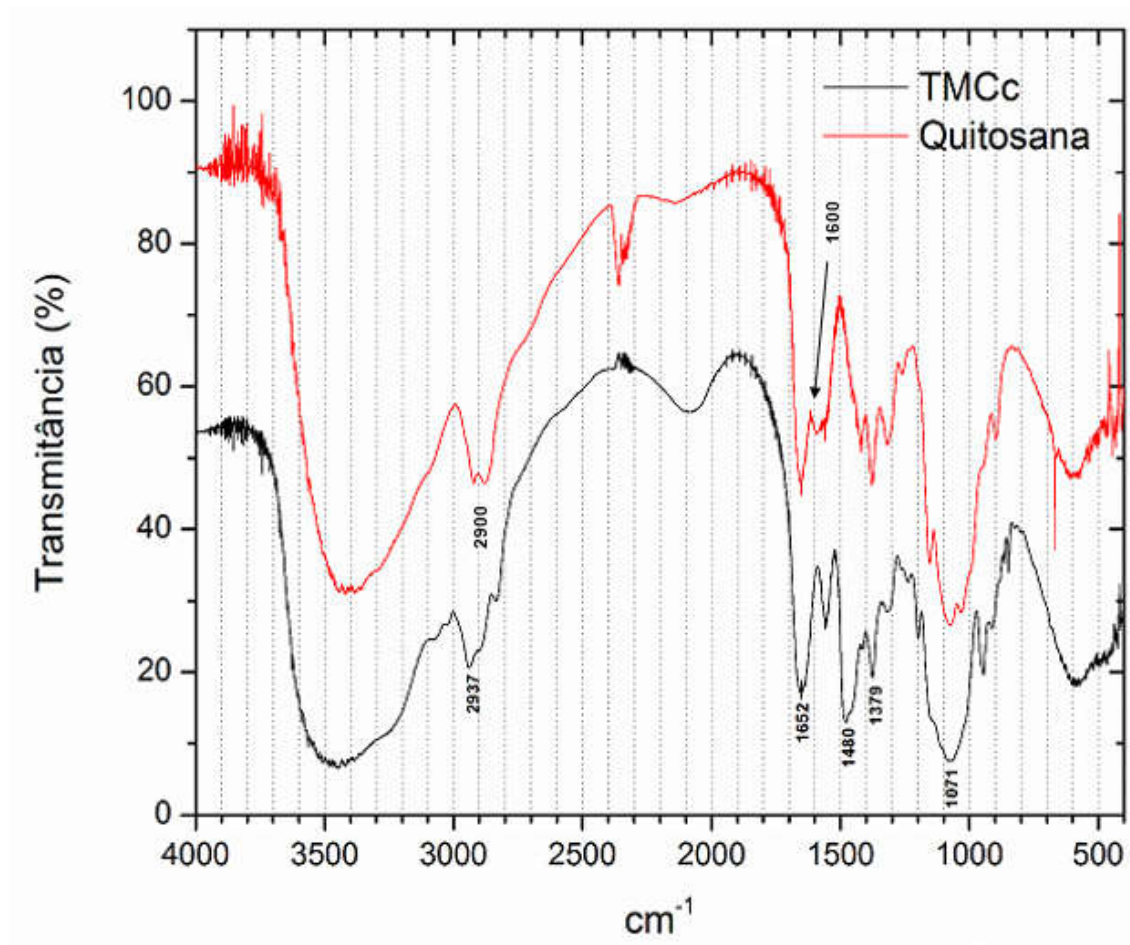


Figura 18: FT-IR – Quitosana e quitosana quaternizada.

4.1.2 – Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H da amostra TMCc FIGURA 19, mostram os deslocamentos químicos atribuídos a ocorrência de metilação nos sítios reativos nas cadeias de quitosana.

O átomo de hidrogênio ligado ao carbono 1 do anel é responsável pelo conjunto de sinais que variam de 4,5 a 5,5 ppm. O sinal observado em 3,3 ppm pertence aos hidrogênios dos grupos metilas das ligações de trimetilação com o grupo amino, o que comprova a quaternização da quitosana (CURTI *et al.*, 2003).

Os resultados obtidos estão em acordo com a metodologia utilizada para a metilação da quitosana. Mas vale lembrar, que CURTI, *et al.* (2003), relata que a quaternização é fortemente afetada pelas condições de reação, e que esta poderia

ser alterada com a mudança da alcalinidade do meio e com a disponibilidade de iodeto de metila.

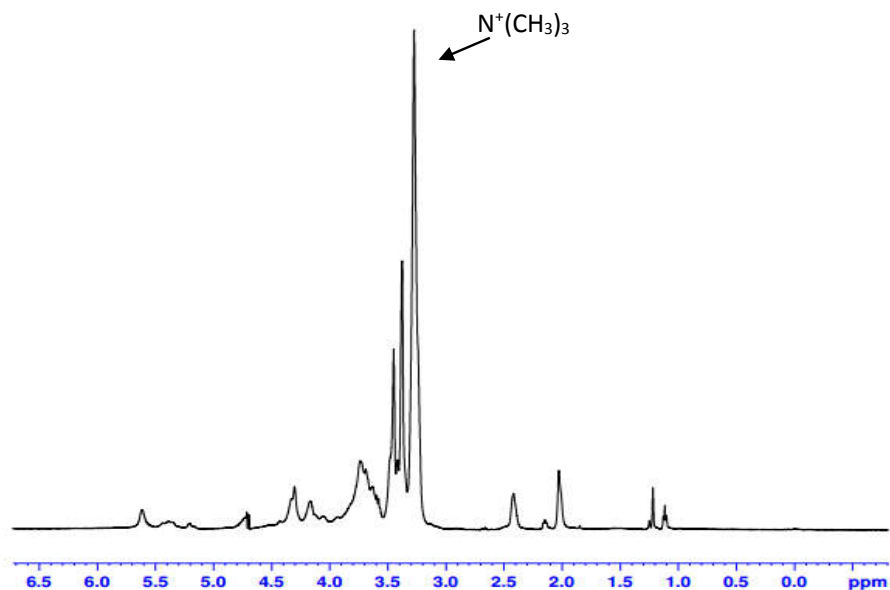


Figura 19: RMN de ^1H – Quitosana quaternizada.

4.1.3 – Termogravimetria

A quitosana pura apresenta dois estágios de degradação. Na primeira etapa, que ocorre entre 40 e 150 °C. E uma segunda etapa que ocorre entre 230 e 500 °C. Na primeira etapa, a perda de peso, é atribuída a evaporação de água, que ocorre em função da morfologia, cristalinidade e hidroflicidade do polímero.

A perda de massa na segunda etapa, é atribuída à decomposição térmica do biopolímero, bem como da sua vaporização e eliminação de produtos voláteis. Também pode ser observado que a decomposição deste material não se completa mesmo acima de 700°C (NETO et al., 2005; ROTTA et al. 2011)

Para a quitosana quaternizada o primeiro evento é muito semelhante ao da quitosana pura, ocorrendo a perda de água dentro de uma faixa de temperatura entre 40 e 150 °C.

O segundo evento térmico correspondente a degradação térmica do polímero, ocorre em uma faixa de temperatura menor que o da quitosana pura, entre 170 e 300

°C para a amostra de quitosana quaternizada. Esta redução nas temperaturas de degradação térmica para a quitosana quaternizada em relação a quitosana pura, são relatadas e podem ser observadas nos estudos realizados por (BRITTO; CAMPANA-FILHO, 2004).

A quitosana quaternizada reduziu sua estabilidade térmica em relação à quitosana protonada, devido principalmente a perda da força das interações intracadeia causada pela introdução dos grupos metil na cadeia lateral, pela perda dos hidrogênios iniciais e redução na cristalinidade no derivado metilado (Martinz *et al.*, 2011)

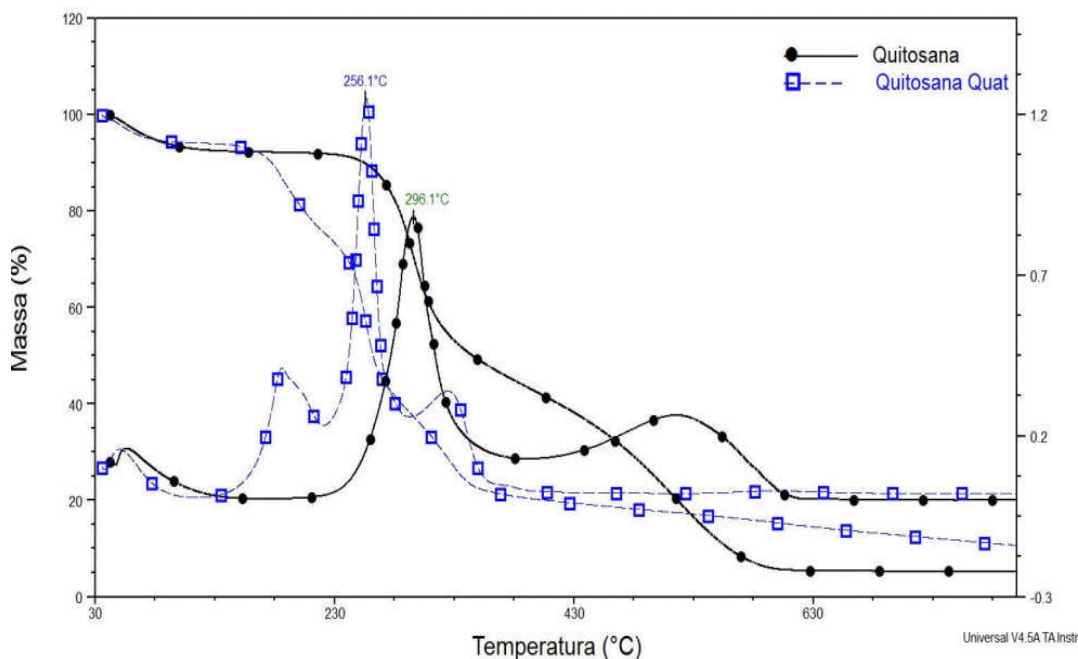


Figura 20: TGA – Quitosana protonada, quitosana quaternizada.

4.1.4 – Calorimetria Diferencial de Varredura

Os picos endotérmicos em (129,9 °C) para a Quitosana, (110,5 °C) para a TMCi, e (118,6 °C) para a TMCc, são os primeiros eventos térmicos registrados, e podem ser relacionados a evaporação da água presente nas amostras, cuja área depende do histórico de secagem da amostra. A alteração nos picos endotérmicos relacionados com a evaporação de água são previstos, e podem refletir a mudança da estrutura da quitosana após a metilação (GONIL *et al.*, 2011).

O segundo evento térmico ocorre com os picos exotérmicos identificados como a decomposição térmica dos polímeros Quitosana (306 °C), TMCi (236 °C) e TMCc (238 °C).

A redução na transição térmica após a quaternização da quitosana pode ser atribuída a introdução dos grupos metil incorporados aos átomos de nitrogênio, que provocaram uma redução na resistência da cadeia e da cristalinidade em relação ao polímero original (SANTOS *et al.*, 2016).

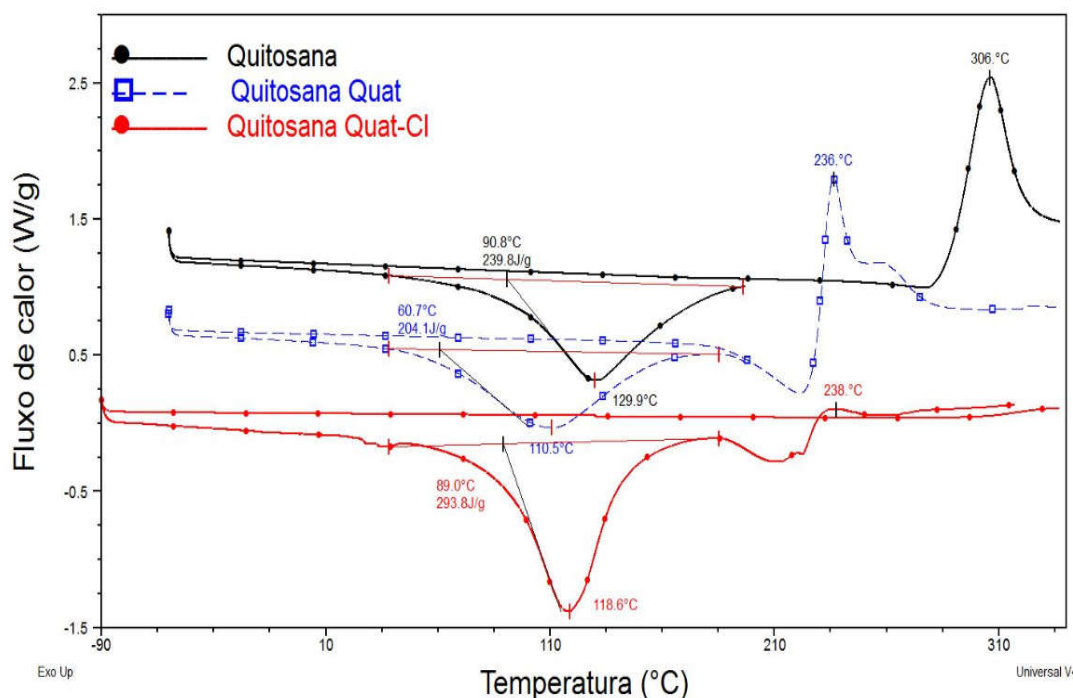


Figura 21: DSC – Quitosana, quitosana quaternizada.

Os intervalos de temperatura e suas respectivas perdas de massa observados nas etapas das curvas de TG, bem como os picos apresentados nas curvas de DSC estão resumidos na TABELA 13.

Os resultados apresentados estão coerentes com os eventos observados nas curvas TG e concordam com PATEL *et al.*, 2015, que descreveu a redução da temperatura de transição vítrea da quitosana pura para derivados de quaternizados.

Tabela 13: Resultados de TG e DSC para a decomposição térmica das amostras de quitosana e quitosana quaternizada.

Material	Evento Térmico	TG (Intervalos de temperatura//C)	DSC (Picos/°C)
Quitosana Pura	Desidratação	40-150	129,9 (endo)
	Decomposição	230-500	306 (exo)
Quitosana Quaternizada	Desidratação	40-150	118,6 (endo)
	Decomposição	170-300	238 (exo)

4.2 – Sistema de Tratamento de Efluente de Rejeito

4.2.1 – Caracterização da água bruta

Como apresentado anteriormente, a caracterização da água bruta foi realizada com a medição de temperatura da amostra e do ambiente no momento da coleta. E posteriormente no laboratório, com a medição de turbidez e pH.

Os resultados para caracterização da água bruta são apresentados abaixo, o parâmetro turbidez merece destaque e pode ser considerado muito alto em relação ao parâmetro máximo de lançamento permitido na legislação. Com um índice acima de 9.000 NTU, ultrapassa em 90 vezes o máximo permitido na legislação.

- Características da coleta:
Condições meteorológicas: Sol
Temperatura do ar: 24°C
Horário da coleta: 10:33 h
Data: 25/08/2015
- Características da água bruta:
Turbidez: 9.030 NTU
Temperatura da água: 22°C
pH: 5,13

4.2.2 – Ensaios de Jar Test com quitosana protonada

4.2.2.1 – Determinação da dosagem de coagulante e melhor pH

Para determinação a dosagem de quitosana protonada e o melhor pH para a coagulação foram realizados 21 ensaios TABELAS 14, 15 e 16. Nestes ensaios os valores do coagulante e do alcalinizante foram variados, enquanto os valores para as outras etapas da reação foram mantidos fixos.

A FIGURA 22, apresenta a evolução dos resultados de turbidez com a variação do coagulante e pH da reação.

Ao final, o melhor resultado para redução na turbidez foi escolhido e as dosagens de quitosana e alcalinizante, repetidos nas outras etapas de tratamento.

Tabela 14: Dosagem de coagulante e alcalinizante.

Teste	Dosagens de Quitosana(mg/L)	Dosagens desolução NaOH (mL/L)	pH	Turbidez (NTU)
1	1	1	5,8	3240
2	3	1	5,8	3590
3	5	1	5,8	4087
4	10	1	5,8	3950
5	15	1	5,8	3981
6	20	1	5,8	4183
7	30	1	5,8	4528

Tabela 15: Dosagem de coagulante e alcalinizante.

Teste	Dosagens de Quitosana Protonada (mg/L)	Dosagens de solução NaOH (mL/L)	pH	Turbidez (NTU)
8	1	2	6,8	280,1
9	3	2	6,8	276,9
10	5	2	6,8	311,7
11	10	2	6,8	315,3
12	15	2	6,8	354,4
13	20	2	6,8	412,8
14	30	2	6,8	437,7

Tabela 16: Dosagem de coagulante e alcalinizante.

Teste	Dosagens de Quitosana Protonada (mg/L)	Dosagens desolução NaOH (mL/L)	pH	Turbidez (NTU)
15	1	5	7,5	86,9
16	3	5	7,5	84,1
17	5	5	7,5	79,7
18	10	5	7,5	88,3
19	15	5	7,5	125,2
20	20	5	7,5	127,9
21	30	5	7,5	141,6

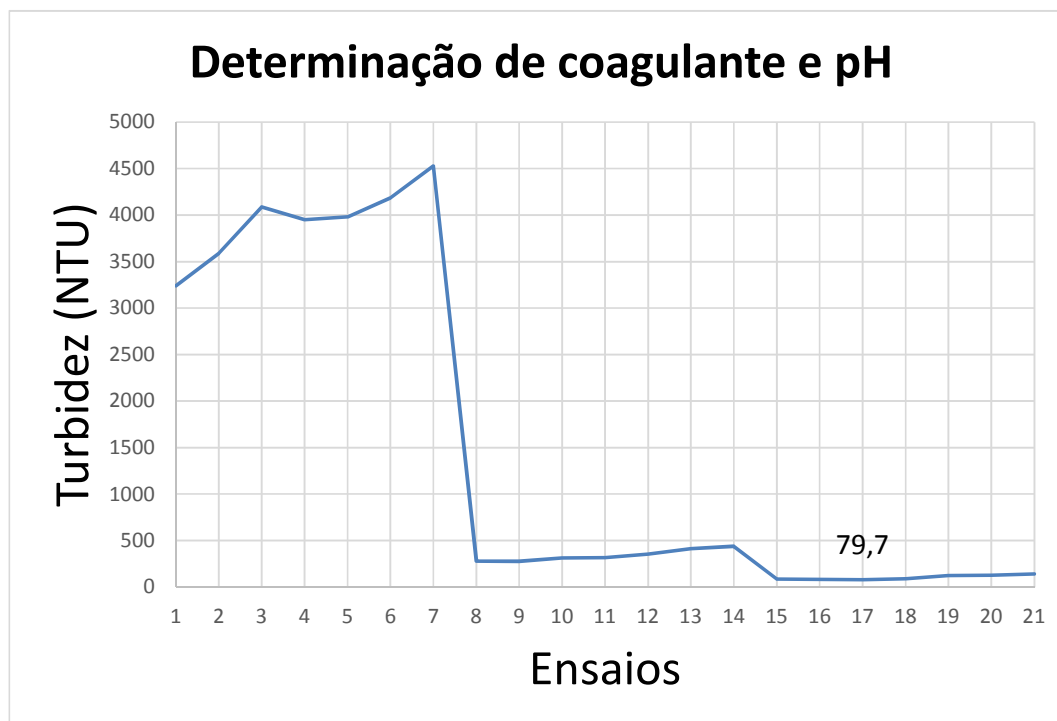


Figura 22: Determinação de coagulante e alcalinizante.

Observando as TABELAS 14, 15 e 16, e com o auxílio do FIGURA 22, pôde-se verificar que o melhor resultado para a redução de turbidez no efluente ocorreu no ensaio 17, com uma dosagem de quitosana protonada de 5 mg/L. As dosagens menores que 5 mg/L não foram suficientes para alcançar o resultado deste ensaio, que pode ser explicado pela baixa concentração do polímero no meio. Já as dosagens maiores que 5 mg/L, também não conseguiram atingir o índice de redução do ensaio

17. Este fato é relatado por HU, *et al.* (2013), que relaciona a perda de eficiência com o aumento da dosagem de quitosana protonada com o fato dos coloides serem estabilizados novamente pela repulsão entre os polímeros carregados positivamente.

A adição de NaOH, foi para encontrar o pH mais eficiente para o tratamento utilizando quitosana protonada. Como mostram as TABELAS 14, 15 e 16, e a FIGURA 20, a melhor dosagem da solução de NaOH encontrada foi de 5 mL/L.

Observa-se nitidamente a influência do pH na eficiência do tratamento. Pois dependendo o pH de coagulação, o grupo amino da quitosana poderá ou não estar protonado, e assim, interagir com as partículas coloidais carregadas negativamente (SPINELLI, 2001). O melhor valor de pH encontrado foi de 7,5.

O melhor resultado para redução de turbidez foi do ensaio 17, que apresentou uma redução de 9.030 NTU para 79,7 NTU, com uma eficiência de 99,11 %.

Com esse resultado, para as etapas de coagulação, floculação e decantação, foi fixado a dosagem de quitosana em 5 mg/L e 5 mL/L para a solução de NaOH.

4.2.2.2 – Etapa de coagulação

Também conhecido como teste de mistura rápida, a etapa de coagulação tem a finalidade de dispersar o coagulante de forma rápida e o mais uniforme possível no efluente. Com isso, busca promover rapidamente, o maior número de colisões entre o coagulante carregado positivamente e as partículas coloidais de carga negativa. A quebra da estabilidade das partículas coloidais e a formação dos flocos são muito influenciadas pela intensidade da mistura e pelo tempo de mistura (VADASARUKKAI; GAGNON, 2015).

Por isso, nesta etapa foram avaliados os melhores valores para o gradiente de velocidade (G) e o tempo de mistura rápida (TMR).

Foram realizados 21 ensaios, variando os valores do gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida, TABELAS 17, 18 e 19. A FIGURA 23, apresenta a evolução dos resultados de turbidez com a variação destes parâmetros, e facilita uma melhor observação dos melhores resultados.

Ao final, o resultado mais eficiente para redução na turbidez foi escolhido e o gradiente de velocidade e tempo de mistura, repetidos nas outras etapas de tratamento.

Tabela 17: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
22	100	1	75,3
23	110	1	67,8
24	120	1	69,5
25	130	1	73,9
26	140	1	66,4
27	150	1	80,3
28	160	1	74,2

Tabela 18: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
29	100	2	77,1
30	110	2	73,6
31	120	2	74,5
32	130	2	76,2
33	140	2	68,9
34	150	2	76,5
35	160	2	73,5

Tabela 19: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
36	100	3	81,2
37	110	3	79,5
38	120	3	79,7
39	130	3	74,8
40	140	3	72,9
41	150	3	77,8
42	160	3	82,3

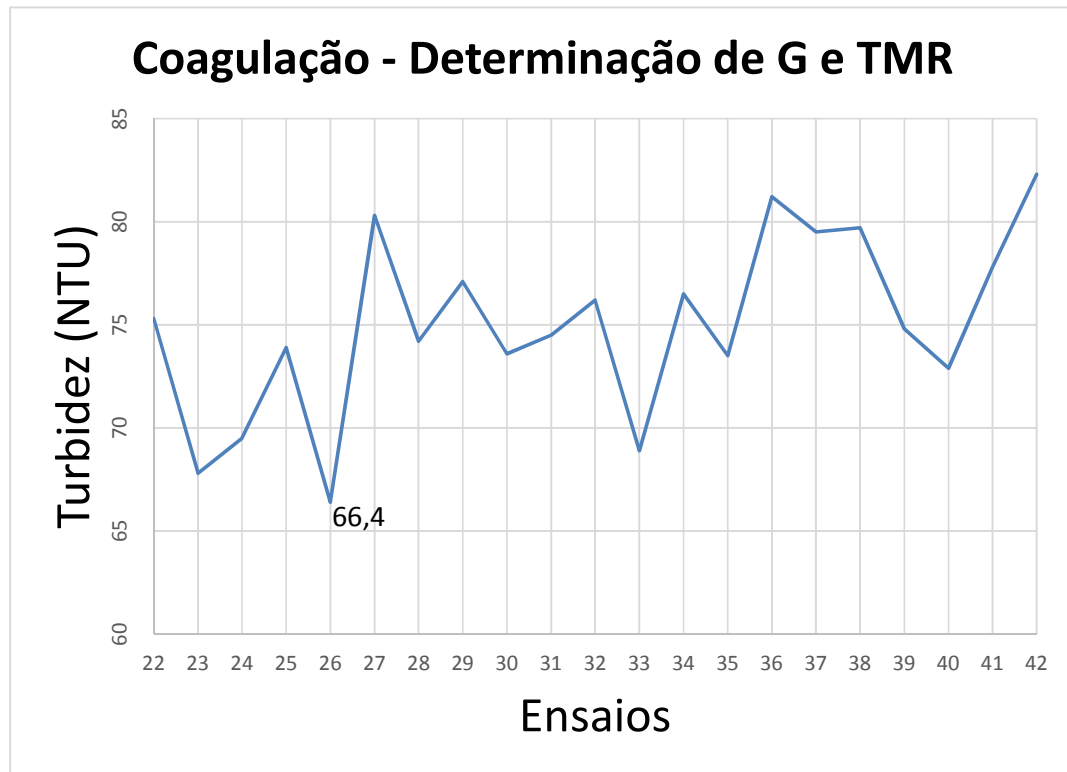


Figura 23: Coagulação – determinação de G e TMR.

O melhor resultado para a redução de turbidez apresentado nas TABELAS 17, 18 e 19, para os testes de definição de gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida, foi o do ensaio 26. Com gradiente de velocidade em 140 rpm e tempo de mistura em 1 minuto.

Com a agitação menor que 140 rpm, provavelmente o número de colisões entre o coagulante e as partículas sólidas do efluente foram menores. O resultado pode ser observado visualmente dentro dos jarros de teste, com a formação de flocos menores e, portanto, mais leves. Este fato, prejudicou a eficiência no tratamento que apresentou nível de turbidez mais alto (SPINELLI, 2001).

O gradiente de agitação maior que 140 rpm pode ter ocasionado a destruição dos flocos formados e resultado numa eficiência menor na remoção da turbidez.

Para os tempos de agitação superiores a 1 minuto, também foi observado a formação de flocos menores, resultado numa turbidez residual maior. O que também pode ser explicado pela quebra dos flocos formados, devido ao excesso de tempo de agitação (SPINELLI, 2001).

Nesta etapa do tratamento, a redução na turbidez foi de 9.030 NTU para 66,4 NTU, aumentando a eficiência total de remoção de 99,1 % para 99,2 %.

Para a próxima etapa de testes, foram fixados a dosagem de quitosana em 5 mg/L, 5 mL/L para a solução de NaOH, a velocidade de agitação em 140 rpm e o tempo de agitação rápida em 1 minuto.

4.2.2.3 – Etapa de floculação

Também conhecida como etapa de mistura lenta, a função primária da floculação é aumentar as chances de contato entre os flocos formados na etapa de coagulação, que ainda não são sedimentáveis por seu peso próprio, mas sem que os mesmos se destruam.

Com a evolução da floculação, os flocos formados aumentam seu tamanho, ganhando massa e tornando-se sedimentáveis.

A velocidade e o tempo de mistura devem ser ajustados, pois pode ocorrer a sedimentação dos flocos dentro do próprio floculador, podendo causar entupimento. O ajuste também evita que ocorra o rompimento ou a quebra dos flocos já formados.

Assim, nesta etapa foram avaliados os melhores valores para o gradiente de velocidade (G) e o tempo de mistura lenta (TML).

Foram realizados 21 ensaios, variando os valores do gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta TABELAS 20, 21 e 22. A FIGURA 24, apresenta a evolução dos resultados de turbidez com a variação destes parâmetros.

Ao final, o resultado mais eficiente para redução na turbidez foi escolhido e o gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta, repetidos na última etapa de tratamento.

Tabela 20: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
43	20	5	63,9
44	30	5	65,8
45	40	5	62,4
46	50	5	63,7
47	60	5	65,2
48	70	5	66,1
49	80	5	64,6

Tabela 21: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
50	20	10	62,9
51	30	10	63,7
52	40	10	59,8
53	50	10	64,4
54	60	10	63,8
55	70	10	63,2
56	80	10	65,1

Tabela 22: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
57	20	15	64,5
58	30	15	62,9
59	40	15	65,2
60	50	15	66,4
61	60	15	63,7
62	70	15	64,3
63	80	15	64,4

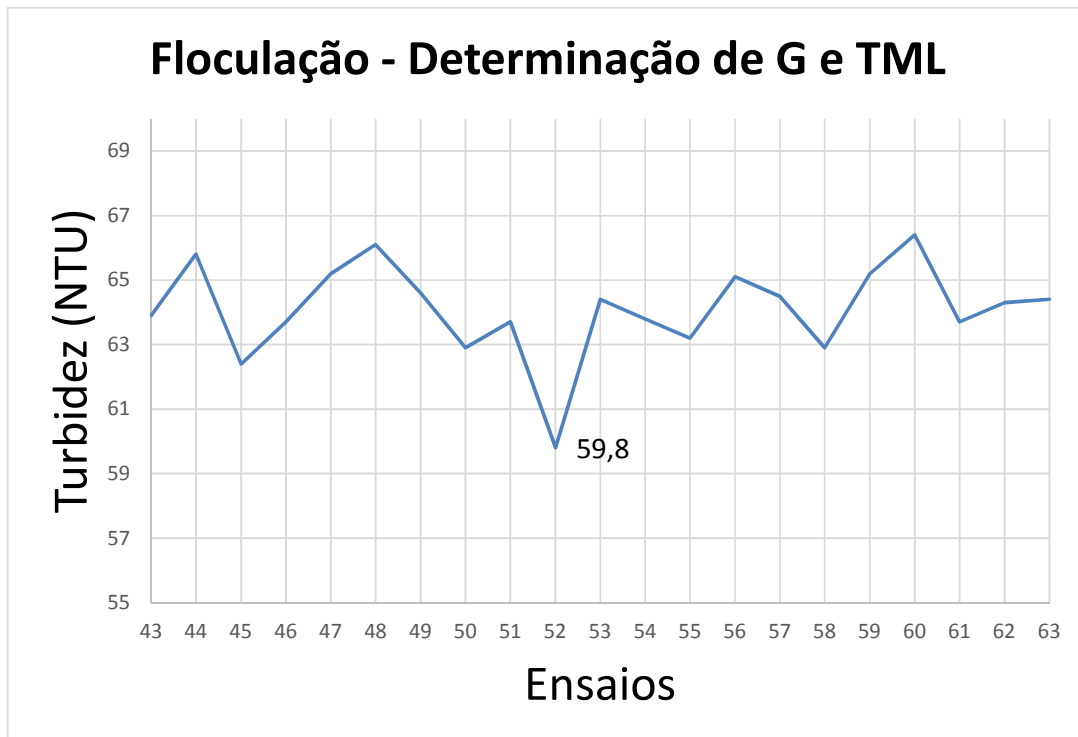


Figura 24: Floculação – determinação de G e TML.

Para a determinação do melhor gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta na etapa de floculação, o resultado que apresentou a menor turbidez TABELAS 20, 21 e 22, foi o ensaio número 52. Com $G = 40$ rpm e $TML = 10$ minutos.

Da mesma forma que na etapa de coagulação, ou seja, com velocidades inferiores à de melhor resultado, os números de colisões entre os flocos foram menores, prejudicando o aumento no tamanho destes flocos e eventualmente a redução na turbidez.

Com o gradiente de agitação maior que 40 rpm, a análise também é parecida. O choque entre os flocos numa velocidade maior, pode ter provocado a quebra e a destruição destes flocos. Interferindo negativamente na eficiência de tratamento.

Os tempos de agitação lenta, tanto menores quanto maiores que 10 minutos, prejudicaram a eficiência na redução de turbidez. Valores menores podem não ter sido suficientes para uma boa formação de flocos. E valores superiores, podem ter provocado a quebra dos flocos.

Nesta etapa do tratamento, a redução na turbidez foi de 9.030 NTU para 59,8 NTU, comparando com a etapa anterior, houve uma melhoria na eficiência de 99,2 % para 99,3%.

Para a última etapa de testes, foram fixados a dosagem de quitosana em 5 mg/L, 10 mL/L para a solução de NaOH, a velocidade de agitação rápida em 140 rpm, o tempo de agitação rápida em 1 minuto, a velocidade de agitação lenta em 40 rpm e o tempo de agitação lenta em 10 minutos.

4.2.2.4 – Etapa de decantação

Esta é a última etapa no processo de tratamento dos efluentes. O rejeito, após ser floculado passam pelos decantadores, onde ocorre a sedimentação dos flocos. O lodo sedimentado no fundo dos decantadores é retirado e levado novamente para a barragem de rejeitos, a água tratada é coletada através de calhas superficiais e devolvida ao meio ambiente.

O parâmetro avaliado nesta etapa foi o tempo de decantação, ou seja, o tempo em que os flocos formados levam para se depositarem no fundo do decantador. Nesta etapa, quanto menor for o tempo de decantação, melhor para o sistema, pois com tempos menores de decantação, a vazão de tratamento da estação pode ser aumentada.

Foram realizados 7 ensaios, variando os tempos de decantação, como verificado na TABELA 23. Já a FIGURA 25, apresenta a evolução dos resultados de turbidez com a variação destes tempos.

Ao final, foram avaliados o resultado para redução na turbidez e com menor tempo de decantação.

Tabela 23: Tempo de decantação.

Teste	Tempo de decantação (min.)	Turbidez (NTU)
64	5	66,4
65	10	60,1
66	15	59,8
67	20	59,8
68	25	59,6
69	30	59,5
70	35	59,5

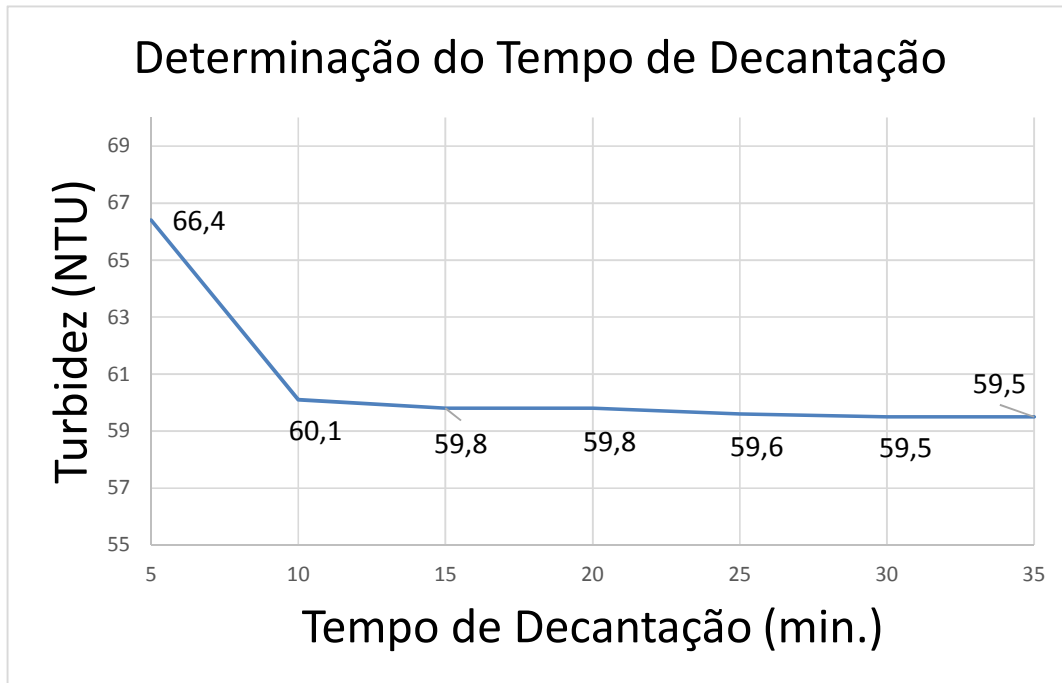


Figura 25: Determinação do tempo de decantação.

Comparando-se os resultados de tempo de decantação e redução de turbidez na TABELA 23, pode-se observar que, como esperado, ocorre a redução na turbidez com o avanço do tempo de decantação. Porém, percebe-se que após o ensaio 65, com 10 minutos de decantação, a redução na turbidez é muito baixa em relação ao tempo de espera.

Desta forma, o melhor resultado deve ser o do ensaio 65, com um tempo de decantação de 10 minutos e turbidez de 60,1 NTU.

4.2.2.5 – Sistema de tratamento

Após os 70 ensaios realizados para a otimização do sistema de tratamento utilizando a quitosana protonada como coagulante, os parâmetros para cada etapa de tratamento foram definidos em:

- Dosagem de quitosana protonada: 5 mg/L
- pH de reação: 7,5
- Gradiente de velocidade para coagulação: 140 rpm
- Tempo de mistura rápida: 1 minuto
- Gradiente de velocidade de floculação: 40 rpm
- Tempo de mistura lenta: 10 minutos
- Tempo de decantação: 10 minutos

Com a utilização destes parâmetros os estudos com *Jar Test* alcançaram uma redução de 9.030 NTU para 60,1 NTU e apresentaram uma eficiência no sistema de tratamento de 99,3 %.

A eficiência obtida na redução de turbidez em efluentes de mineração de bauxita mostra que a quitosana protonada pode ser considerada um bom coagulante a ser utilizado em estações de tratamento.

4.2.3 – Ensaios de *JAR TEST* com quitosana quaternizada

4.2.3.1 – Determinação da dosagem de coagulante e melhor pH

Foram realizados 21 ensaios TABELAS 24, 25 e 26, com variação nos valores do coagulante e do alcalinizante, os valores para as outras etapas da reação foram mantidos fixos.

Ao final, o melhor resultado para redução na turbidez foi escolhido e as dosagens de quitosana e alcalinizante foram fixados para as outras etapas de tratamento.

Tabela 24: Dosagem de coagulante e alcalinizante.

Teste	Dosagens de Quitosana Quaternizada (mg/L)	Dosagens de solução NaOH (mL/L)	pH	Turbidez (NTU)
1	1	1	6,9	76,2
2	3	1	6,9	55,9
3	5	1	6,9	15,8
4	10	1	6,9	25,8
5	15	1	6,9	68,4
6	20	1	6,9	90,1
7	30	1	6,9	92,3

Tabela 25: Dosagem de coagulante e alcalinizante.

Teste	Dosagens de Quitosana Quaternizada (mg/L)	Dosagens de solução NaOH (mL/L)	pH	Turbidez (NTU)
8	1	2	8,8	215,3
9	3	2	8,8	189,7
10	5	2	8,8	143,9
11	10	2	8,8	136,1
12	15	2	8,8	147,5
13	20	2	8,8	218,9
14	30	2	8,8	222,6

Tabela 26: Dosagem de coagulante e alcalinizante.

Teste	Dosagens de Quitosana Quaternizada (mg/L)	Dosagens de solução NaOH (mL/L)	pH	Turbidez (NTU)
15	1	5	9,3	369,6
16	3	5	9,3	394,7
17	5	5	9,3	298,5
18	10	5	9,3	325,3
19	15	5	9,3	356,7
20	20	5	9,3	410,9
21	30	5	9,3	562,8

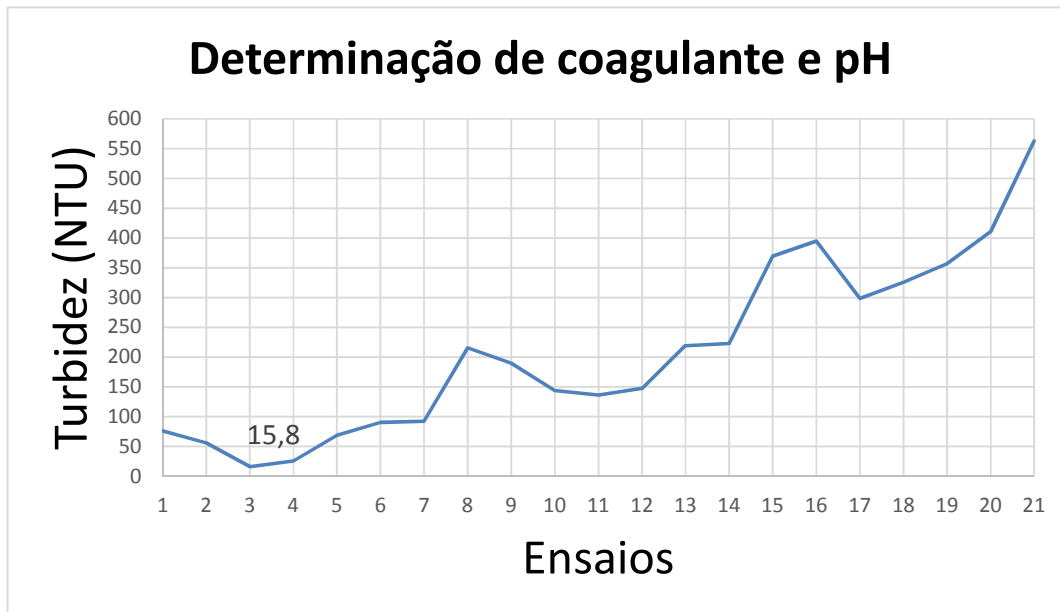


Figura 26: Determinação de coagulante e pH.

O melhor resultado para a redução de turbidez no efluente ocorreu no ensaio 3, com uma dosagem de quitosana quaternizada de 5 mg/L, da solução de NaOH de 1 mL/L e o melhor pH para a reação de 6,9.

O ensaio 3 apresentou uma redução de 9.030 NTU para 15,8 NTU, com uma eficiência no tratamento de 99,8 %.

Com esse resultado, para as etapas de coagulação, floculação e decantação, foi fixado a dosagem de quitosana quaternizada em 5 mg/L e 1 mL/L para a solução de NaOH.

4.2.3.2 – Etapa de coagulação

No teste de mistura rápida, foram avaliados os melhores valores para o gradiente de velocidade (G) e o tempo de mistura rápida (TMR).

Foram realizados 21 ensaios, variando os valores do gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida, TABELAS 27, 28 e 29. A FIGURA 27, apresenta a evolução dos resultados de turbidez com a variação destes parâmetros.

Ao final, o resultado mais eficiente para redução na turbidez foi escolhido e o gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida, repetidos nas outras etapas de tratamento.

Tabela 27: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
22	100	1	14,8
23	110	1	14,5
24	120	1	13,9
25	130	1	14,1
26	140	1	13,8
27	150	1	13,6
28	160	1	13,9

Tabela 28: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
29	100	2	15,3
30	110	2	15,6
31	120	2	14,1
32	130	2	15,5
33	140	2	14,9
34	150	2	14,8
35	160	2	14,3

Tabela 29: Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
36	100	3	15,1
37	110	3	14,9
38	120	3	15,8
39	130	3	15,4
40	140	3	16,7
41	150	3	16,3
42	160	3	15,9

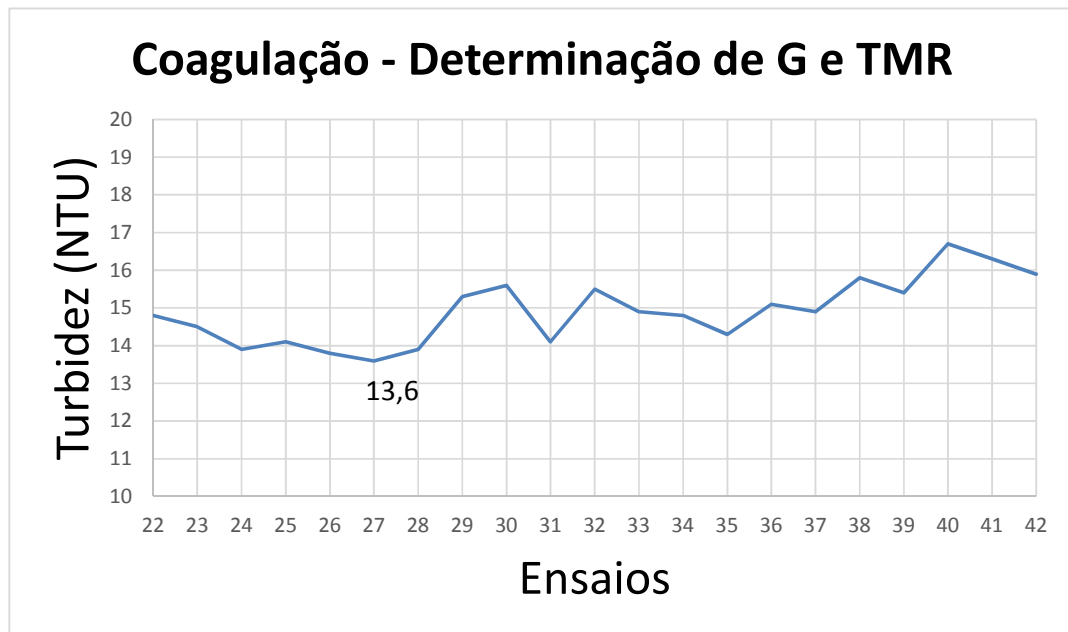


Figura 27: Coagulação – Determinação de G e TMR.

O melhor resultado para a redução de turbidez apresentado nas FIGURAS 27, 28 e 29, para os testes de definição de gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida, foi o do ensaio 27, com gradiente de velocidade em 150 rpm e tempo de mistura em 1 minuto.

Nesta etapa do tratamento, a redução na turbidez foi de 9.030 NTU para 13,6 NTU, aumentando a eficiência total de remoção de 99,8 % para 99,8%.

Para a próxima etapa de testes, foram fixados a dosagem de quitosana quaternizada em 5 mg/L, 1 mL/L para a solução de NaOH, a velocidade de agitação em 150 rpm e o tempo de agitação rápida em 1 minuto.

4.2.3.3 – Etapa de floculação

Na etapa de mistura lenta, foram avaliados os melhores valores para o gradiente de velocidade (G) e o tempo de mistura lenta (TML).

Foram realizados 21 ensaios, variando os valores do gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta, TABELAS 30, 31 e 32. A FIGURA 28, apresenta a evolução dos resultados de turbidez com a variação destes parâmetros.

Ao final, o resultado mais eficiente para redução na turbidez foi escolhido e o gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta, repetidos na última etapa de tratamento.

Tabela 30: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
43	20	5	13,4
44	30	5	13,7
45	40	5	13,1
46	50	5	13,9
47	60	5	12,9
48	70	5	13
49	80	5	13,2

Tabela 31: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
50	20	10	12,7
51	30	10	13,9
52	40	10	11,1
53	50	10	11,8
54	60	10	12,4
55	70	10	12,5
56	80	10	13,6

Tabela 32: Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta.

Teste	Gradiente de Velocidade (rpm)	Tempo de mistura (min.)	Turbidez (NTU)
57	20	15	12,4
58	30	15	13,1
59	40	15	13,9
60	50	15	13,6
61	60	15	13,4
62	70	15	13,4
63	80	15	13,9

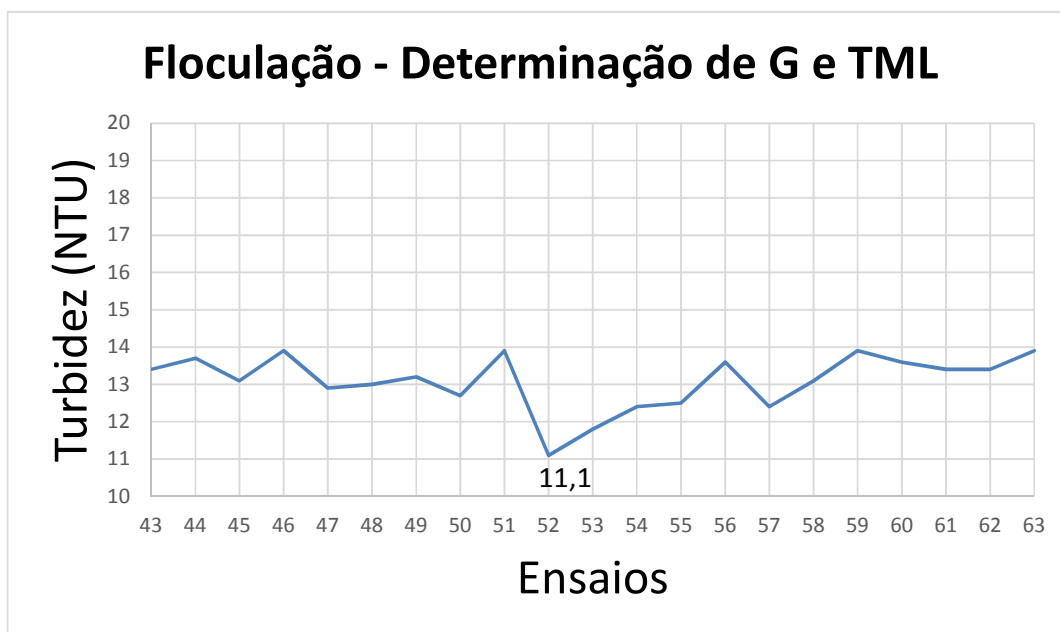


Figura 28: Floculação – Determinação de G e TML.

O resultado que apresentou a menor turbidez, FIGURAS 30, 31 e 32, foi o ensaio número 52. Com G = 40 rpm e TML = 10 minutos.

Nesta etapa do tratamento, a redução na turbidez foi de 9.030 NTU para 11,1 NTU, comparado com a etapa anterior, houve uma melhoria na eficiência de 99,8 % para 99,8 %.

Para a última etapa de testes, foram fixados a dosagem de quitosana quaternizada em 5 mg/L, 1 mL/L para a solução de NaOH, a velocidade de agitação rápida em 150 rpm, o tempo de agitação rápida em 1 minuto, a velocidade de agitação lenta em 40 rpm e o tempo de agitação lenta em 10 minutos.

4.2.3.4 – Etapa de decantação

Na etapa de decantação, foram realizados 7 ensaios, variando os tempos de decantação TABELA 33. A FIGURA 29, apresenta a evolução dos resultados de turbidez com a variação destes tempos.

Ao final, foram avaliados o resultado para redução na turbidez e com menor tempo de decantação.

Tabela 33: Tempo de decantação.

Teste	Tempo de decantação (min.)	Turbidez (NTU)
64	5	13,4
65	10	12,7
66	15	12,2
67	20	11,1
68	25	11,1
69	30	11,1
70	35	11,1

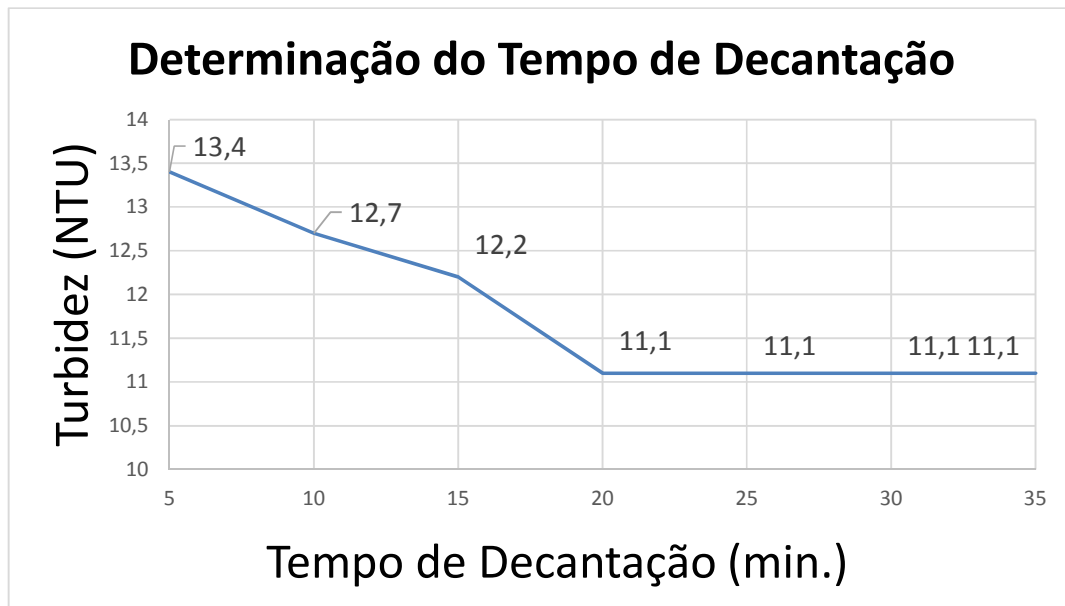


Figura 29: Determinação do tempo de decantação.

Comparando os resultados da redução na turbidez com a variação dos tempos de decantação, TABELA 33, observa-se que ocorre a redução na turbidez com o avanço do tempo de decantação.

A partir do ensaio 67, com 20 minutos de decantação, ocorre uma estabilização na turbidez.

Desta forma, o melhor resultado deve ser considerado o do ensaio 67, com um tempo de decantação de 20 minutos e turbidez de 11,1 NTU.

4.2.3.5 – Sistema de tratamento

Após os 70 ensaios realizados para a otimização do sistema de tratamento utilizando a quitosana quaternizada como coagulante, os parâmetros para cada etapa de tratamento foram definidos em:

- Dosagem de quitosana quaternizada: 5 mg/L
- pH de reação: 6,9
- Gradiente de velocidade para coagulação: 150 rpm
- Tempo de mistura rápida: 1 minuto
- Gradiente de velocidade de floculação: 40 rpm
- Tempo de mistura lenta: 10 minutos
- Tempo de decantação: 20 minutos

Com a utilização destes parâmetros os ensaios com *Jar Test* alcançaram uma redução de 9.030 NTU para 11,1 NTU e apresentaram uma eficiência no sistema de tratamento de 99,8 %.

A eficiência obtida na redução de turbidez em efluentes de mineração de bauxita mostra que a quitosana quaternizada pode ser considerada um excelente coagulante a ser utilizado em estações de tratamento.

4.2.2 – Comparação entre quitosana protonada e quaternizada

As duas formas de quitosana se mostraram eficientes e se enquadram para a redução de turbidez prevista na legislação, que é de 100 NTU. Porém, a quitosana quaternizada alcançou uma turbidez remanescente de apenas 11,1 NTU contra 60,1 da quitosana protonada.

Fazendo uma comparação dos parâmetros encontrados nos ensaios de *Jar Test*, TABELA 34, e sem levar em consideração o resultado final obtido, pois os dois alcançaram índice inferior ao exigido, temos:

- Dosagem do coagulante – as duas formas obtiveram o mesmo resultado, consumindo uma dosagem de 5 mg de polímero para cada litro de efluente tratado;
- Dosagem de alcalinizante – para que o pH da reação atingisse os valores necessários, a quitosana protonada consumiu no tratamento 10 vezes mais alcalinizante do que a quaternizada. O que pode ter influenciado esta diferença, foi que, para protonar a quitosana, foi utilizado uma solução de ácido clorídrico. E quando era adicionada ao efluente, reduzia o pH, exigindo um volume maior de alcalinizante para estabilizar o pH em 7,5;
- Gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida – foram praticamente os mesmos para os dois coagulantes, diferenciando apenas no tempo de mistura rápida;
- Gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta – foram iguais nos dois casos;
- Tempo de decantação – para atingir seu melhor resultado a quitosana quaternizada precisou do dobro do tempo de decantação que a quitosana protonada. Mas quando comparamos tempos iguais de decantação, a quitosana quaternizada sempre apresenta uma melhor eficiência no tratamento.

Tabela 34: Parâmetros comparativos entre quitosana protonada e quaternizada.

Parâmetro	Quitosana Protonada	Quitosana Quaternizada
Dosagem de Coagulante (mg/L)	5	5
Dosagem de alcalinizante (mL/L)	5	1
pH de reação	7,5	6,9
Gradiente de velocidade para coagulação (rpm)	140	150
Tempo de mistura rápida (min.)	1	1
Gradiente de velocidade de floculação (rpm)	40	40
Tempo de mistura lenta (min.)	10	10
Tempo de decantação (min.)	10	20
Turbidez remanescente (NTU)	60,1	11,1
Eficiência de tratamento (%)	99,33	99,87

A duas formas da quitosana, protonada e quaternizada, se mostraram coagulantes adequados para o tratamento de efluente de mineração de bauxita. Com

a formação de flocos grandes e de fácil decantação, os dois coagulantes responderam bem ao tipo de efluente a ser tratado e foram eficientes na redução da turbidez, atingindo índices inferiores aos exigidos pela legislação ambiental.

A melhor eficiência no tratamento apresentada pela quitosana quaternizada em relação a quitosana protonada, pode estar relacionada ao grau de quaternização obtido na modificação da quitosana. O número de repetições dos grupos metilados, pode ser superior que as repetições dos grupos protonados da quitosana, o que poderia ter resultado num maior caráter catiônico da quitosana quaternizada.

Outra possibilidade pode ser verificada no estudo, LARSSON, *et al.* (1999), que dispõe que, uma melhor eficiência na coagulação é afetada pela arquitetura molecular do polímero, e que um polímero ramificado pode ter uma maior amplitude e agregar um número maior de partículas.

É interessa observar que, mesmo com os números apresentando uma eficiência no tratamento muito próximas para os dois coagulantes estudados, o valor absoluto de turbidez remanescente (11,1 NTU) alcançado pela Quitosana Quaternizada está conforme, ou muito próximo a se enquadra dentro dos limites de turbidez indicados para os métodos de filtração existentes. DI BERNARDO (2003), classifica os métodos de filtração indicados de acordo com os parâmetros de turbidez apresentados após as etapas de coagulação, floculação e decantação.

Este fato, pode ser considerado um diferencial muito importante para a Quitosana Quaternizada, pois não apenas há torna apta para ser utilizada em processos de tratamento de efluentes destinados a devolução ao meio ambiente. Mas qualifica a quitosana para ser utilizada em processos de tratamento de água potável para abastecimento público. Aumentando desta forma as possibilidades de utilização deste eficiente coagulante e também dando ao material uma aplicação mais nobre.

Apesar do melhor desempenho da quitosana quaternizada, esta deve ser submetida a uma avaliação mais profunda em relação a sua produção, pois os custos envolvidos na obtenção do produto podem elevar consideravelmente o valor final do efluente tratado, o que poderia inviabilizar a produção em escala comercial deste coagulante.

CONCLUSÃO

- O estudo da metodologia de preparação e purificação do derivado de quitosana mostrou-se adequado para a obtenção do polímero quaternizado. A síntese foi realizada, dando origem a uma quitosana quaternizada, catiônica, solúvel em água e preparada para ser utilizada no tratamento de efluentes de bauxita;
- A caracterização do derivado de quitosana com as técnicas de FT-IR, RMN, DSC e TGA, apresenta resultados confirmáveis com os reproduzidos na literatura;
- Após os ensaios em *Jar Test*, foram definidos os melhores parâmetros a serem utilizados nas etapas de tratamento. Esta otimização do processo pôde ser evidenciada através do aumento da eficiência de coagulação dos dois polímeros no resultado final de turbidez remanescente;
- Os dois coagulantes estudados apresentaram bons resultados e reduziram a turbidez do efluente para índices abaixo do limite estipulado na legislação. Ao comparar os dois polímeros, a quitosana quaternizada apresentou resultados superiores na redução da turbidez do efluente, sendo os ensaios preparados nas mesmas condições.
- Focado nos benefícios ambientais, ambos os polímeros, quitosana protonada e quaternizada, se revelaram como boa alternativa para o tratamento de efluentes de barragens de rejeito de bauxita. Para o efluente com 9.030 NTU, a quitosana protonada apresentou uma redução para 60,1 com uma eficiência de 99,3 % e a quitosana quaternizada apresentou uma redução para 11,1 NTU com eficiência de 99,9 %.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL – Associação Brasileira de Alumínio. Disponível em: <http://www.abal.org.br/aluminio/historia-do-aluminio/>. Acesso em: 24 de mar. 2015.

ANDERSON, C. W. USGS Handbook for Water-Resources Investigations. Chapter 6-Field Measurement. Section 6.7-Turbidity. p. 3-53, 2005.

ÁVILA, J. P. Barragens de rejeitos no Brasil. Rio de Janeiro: CBDB, 11-14, 2012.

BOLTON, B. A. Soluble Polymers in Water Purification. Progress in Polymer Science. v. 20, p. 987-1041, 1995.

BRITTO, D., CAMPANA-FILHO, S. P. A. kinetic study on the thermal degradation of N,N,N-trimethylchitosan. Polymer Degradation and Stability. 84, 353–361, 2004.

CARNEIRO, J., TEDIM, J., FERREIRA, M.G.S. Chitosan as a smart coating for corrosion protection of aluminum alloy 2024: A review. Progress in Organic Coatings 2015.

CHEN, K., SHEN, Z., LUO, J., WANG, X., SUN, R. Quaternized chitosan/silver nanoparticles composite as a SERS substrate for detecting triclyazole and Sudan I. Applied Surface Science. 351, p. 466–473, 2015.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357/05. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 12 de ago. 2014.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430/11. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, SEMA, 2005. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 14 de abr. 2015.

CONSTANTIN, S., DOXARAN, D., CONSTANTINESCU, S. Estimation of water turbidity and analysis of its spatio-temporal variability in the Danube River plume (Black Sea) using MODIS satellite data. *Continental Shelf Research*. 112, p. 14-30, 2016.

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa 01/2008. 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. Minas Gerais, SIAM, 2008.
<<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=815>>. Acesso em: 14 de abr. 2015.

CURTI, E., BRITTO, D., CAMPANA-FILHO, S. P. Methylation of Chitosan with Iodomethane: Effect of Reaction Conditions on Chemoselectivity and Degree of Substitution. *Macromolecular Bioscience*. v. 3, n. 10, p. 571-576, 2003.

DAVIES-COLLEY R. J., SMITH, D. G. Turbidity suspended sediment, and water clarity: a review. *JOURNAL OF THE AMERICAN WATER RESOURCES ASSOCIATION*. v. 37, n. 5, p. 1085-1101, 2001.

DI BERNARDO, L. (Coord.). Tratamento de água para abastecimento por filtração direta. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. p. 114, 162, 498.

DOMARD, A., RINAUDO, M., TERRASSIN, C. New method for the quaternization of chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*; V. 8, April, 1986.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral – Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/aluminio-sumario-mineral-2014/view>>. Acesso em: 24 de mar. 2015.

FILHO, D. F. S. Tecnologia de tratamento de água: água para a indústria. São Paulo: Nobel, 18-25, 1981.

GONIL, P., SAJOMSANG, W., RUKTANONCHAI, U. R., PIMPFA, N., SRAMALA, I., NUCHUCHUA, O., SAESOO, S., CHALEAWLERT-UMPON, S., PUTTIPIATKHACHORN, S. Novel quaternized chitosan containing β -cyclodextrin moiety: Synthesis, characterization and antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*. 83, 905–913, 2011.

GONSALVES, A. A., ARAÚJO, C. R. M., SOARES, N. A., GOULART, M. O. F., ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Química Nova*. v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.

HERNANDEZ, H. M. O. Caracterização geomecânica de rejeitos aplicada a barragens de aterro hidráulico. 2002. 174 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Brasília, Brasília. 2002.

HOSSAM, A. The use of chitosan as a coagulant in the pre-treatment of turbid sea water. *Journal of Hazardous Materials*. p. 97–102, 2012.

HU, C., LO, S., CHANG, C., CHEN, F., WU, Y., MA, J. Treatment of highly turbid water using chitosan and aluminum salts. *Separation and Purification Technology*. v. 104, p. 322-326, 2013.

HUANG, J. *et al.* Effect of quaternization degree on physicochemical and biological activities of chitosan from squid pens. *International Journal of Biological Macromolecules*. 70, p. 545–550, 2014.

JINTAPATTANAKIT, A., MAO, S., KISSEL, T., JUNYAPRASERT, V. B. Physicochemical properties and biocompatibility of N-trimethyl chitosan: Effect of quaternization and demethylation. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 70, p. 563-571, 2008.

KASHYAP, P. L., XIANG, X., HEIDEN, P. Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture. *International Journal of Biological Macromolecules* 77, p. 36–51, 2015.

KUMAR, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*. v. 46, p. 1-27, 2000.

KUMAR, M. N. V., MUZZARELLI, R. A. A., MUZZARELLI, C., SASHIWA, H., DOMB, A. J. Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives. *Chemical Reviews*. v. 104, n. 12, p. 6017-6084, 2004.

LARSSON, A., WALLDAL, C., WALL, S. Flocculation of cationic polymers and nanosized particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 159, 65–76, 1999.

LI, J., JIAO, S., ZHONG, L., PAN, J., MA, Q. Optimizing coagulation and flocculation process for kaolinite suspension with chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 428, p. 100-110, 2013.

LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 831–842, 2010.

MARTINS, A. F., PEREIRA, A. G. B., FAJARDO, A. R., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C. Characterization of polyelectrolytes complexes based on N,N,N-trimethyl chitosan/heparin prepared at different pH conditions. *Carbohydrate Polymers*. 86, 1266–1272, 2011.

MEEBUNGPRAW, J., WIARACHAI, O., VILAIVAND, T., KIATKAMJORNWONGE, S., HOVEND, V. P. Quaternized chitosan particles as ion exchange supports for label-free DNA detection using PNA probe and MALDI-TOF mass spectrometry. *Carbohydrate Polymers*. 131, p. 80-89, 2015.

MOHAMMED, A. Chitosan application for active bio-based films production and Potential in the food industry: Review. *LWT - Food Science and Technology*. 43, 837–842, 2010.

MUCHA, M., PAWLAK, A. Thermal analysis of chitosan and its blends. *Thermochimica Acta*. 427, 69–76, 2005.

NAIR, V., PANIGRAHY, A., VINU, R. Development of novel chitosan–lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 254, p. 491–502, 2014.

NETO, C.G.T., GIACOMETTI, J.A., JOB, A.E., FERREIRA, F.C., FONSECA, J.L.C., PEREIRA, M.R. Thermal Analysis of Chitosan Based Networks. *Carbohydrate Polymers*. 62, p. 97–103, 2005.

NG, M., LIANA, A. E., LIU, S., LIM, M., CHOW, C. W. K., WANG, D., DRIKAS, M., AMAL, R. Preparation and characterisation of new-polyaluminum chloride-chitosan composite coagulant. *Water Research*. v. 46, p. 4614-4620, 2012.

NGUYEN, L. A. T., WARD, A. J., LEWIS, D. Utilisation of turbidity as an indicator for biochemical and chemical oxygen demand. *Journal of Water Process Engineering*. v. 4, 137-142, 2014.

PAN, J. R., HUANG, C., CHEN, S., CHUNG, Y. Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects*; v. 147, p. 359–364, 1999.

PARDESHI, V. C., BELGAMWAR, S. V. Controlled synthesis of N,N,N-trimethyl chitosan for modulated bioadhesion and nasal membrane permeability. *International Journal of Biological Macromolecules*. 82, p. 933–944, 2016.

PATEL, P. AGRAWAI, Y. K. SARVAIYA, J. Cyclodextrin based ternary system of modafinil: Effect of trimethyl chitosan and polyvinylpyrrolidone as complexing agents, *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015.

PHILIPPOVA, O., BARABANOVA, A., MOLCHANOV, V., KHOKHLOV, A. Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications. *European Polymer Journal*. 47, p. 542–559, 2011.

RENAULT, F., SANCEY, B., BADOT, P. M. CRINI. G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*. 45, p. 1337–1348, 2009.

ROTTA, J., MINATTI, E., BARRETO, P. L. M. Determination of structural and mechanical properties, diffractometry, and thermal analysis of chitosan and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas. 31, p. 450-455, 2011.

ROBERT, T., MERCER, S. M., CLARK, T. J., MARIAMPILLAI, B. E., CHAMPAGNE, P., CUNNINGHAM, M. F., JESSOP, P. G. Nitrogen-containing polymers as potent ionogens for aqueous solutions of switchable ionic strength: application to separation of organic liquids and clay particles from water. *Green Chemistry*. 14, 3053, 2012.

ROOSEN, J. ROOSENDAEL, S. V. BORRA, C. R. GERVEN, T. V. MULLENS, S. BINNEMANS, K. Recovery of scandium from leachates of Greek bauxite residue by adsorption on functionalized chitosan-silica hybrid materials. *Green Chem.*, 2015, DOI: 10.1039/C5GC02225H.

SAJOMSANG, W., RUKTANONCHAI, U. R., GONIL, P., WARIN, C. Quaternization of N-(3-pyridylmethyl) chitosan derivatives: Effects of the degree of quaternization, molecular weight and ratio of N-methylpyridinium and N,N,N-trimethyl ammonium moieties on bactericidal activity. *Carbohydrate Polymers*; 82, 1143-1152, 2008.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. Bauxita. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (Ed.) *Rochas e Minerais Industriais: Usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. p. 279-304.

SANTOS, D. M., BUKZEM, A. L., CAMPANA-FILHO, S. P. Response surface methodology applied to the study of the microwave-assisted synthesis of quaternized chitosan Carbohydrate Polymers. 138, p. 317-326, 2016.

SHAARI, N., KAMARUDIN, S. K. Chitosan and alginate types of bio-membrane in fuel cell application: An overview. Journal of Power Sources. 289, 71–80, 2015.

SHAW, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 4 ed. Burlington: Butterworth-Heinemann, 1992. p. 3.

SOARES, L. Barragem de rejeitos. In: LUZ, A. B., SAMPAIO J. A., FRANÇA, S. C. A. (Ed.) Tratamento de minérios. 5 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 831.

SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Editora UFMG - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte. ed. 3, p. 86, 2005.

SPINELLI, V. A., SENS, M. L., FÁVERE, V. T. Quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável. In: *21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 1, Setembro, 2001.

VADASARUKKAI, Y. S., GAGNON, G. A. Application of low-mixing energy input for the coagulation process. Water Research. 84, p. 333-341, 2015.

VAKILI, M., RAFATULLAH, M., SALAMATINIA, B., ABDULLAH, A. Z., IBRAHIM, M. H., TAN, K. B., GHOLAMI, Z., AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. Carbohydrate Polymers. 113, 115–130, 2014

WANG, C. H., LIU, W. S., SUN, J. F., HOU, G. G., CHEN, Q., CONG, W., ZHAO, F. Non-toxic O-quaternized chitosan materials with better water solubility and antimicrobial function. International Journal of Biological Macromolecules. 84, p. 418–427, 2016.

WIARACHAI, O., THONGCHUL, N., KIATKAMJORNWONG, S., HOVEN, V. P. Surface-quaternized chitosan particles as an alternative and effective organic antibacterial material. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 92, p. 121-129, 2012.

YIN, L., DING, J., HE, C., CUI, L., TANG, C, YIN, C. Drug permeability and mucoadhesion properties of thiolated trimethyl chitosan nanoparticles in oral insulin delivery. *Biomaterials*. 30, p. 5691–5700, 2009.

ZEMMOURI, H., DROUCHE, M., SAYEH, A., LOUNICI, H., MAMERI, N. Coagulation Flocculation Test of Keddara's Water Dam Using Chitosan and Sulfate Aluminium. *Procedia Engineering*. 33, p. 254–260, 2012.