

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**REMOÇÃO DE CHUMBO, BÁRIO E ZINCO DE UM EFLUENTE**  
**AQUOSO VIA FLOTAÇÃO POR AR DISPERSO**

**Samantha Grisol da Cruz**

**2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**REMOÇÃO DE CHUMBO, BÁRIO E ZINCO DE UM EFLUENTE AQUOSO  
VIA FLOTAÇÃO POR AR DISPERSO**

**SAMANTHA GRISOL DA CRUZ**

*Sob a Orientação do Professor*

**Dr Rui de Góes Casqueira**

Dissertação submetida como  
requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Ciência** em Engenharia  
Química, Área de concentração em  
Controle Ambiental.

Seropédica, RJ

Fevereiro, 2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**SAMANTHA GRISOL DA CRUZ**

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Controle Ambiental.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 02/02/2011

---

Prof. Rui de Góes Casqueira (DSc / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)

(Orientador e Presidente)

---

Prof. Hélio Fernandes Machado Júnior (Ph.D. / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)

Química/IT/UFRRJ)

---

Prof. Hudson Jean Bianchini Couto (DSc / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia/IFRJ)

Tecnologia/IFRJ)

*Dedico este trabalho  
a minha família e ao meu  
marido Gustavo.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sempre iluminou meus caminhos.

A toda minha família, em especial aos meus pais e ao meu esposo Gustavo, pelo incentivo, carinho e compreensão nos meus momentos de ausência.

Ao Prof. Dr Rui de Góes Casqueira pela orientação, paciência, incentivo e dedicação, o que resultou em uma amizade ao longo do desenvolvimento deste trabalho. A ele, que mesmo diante de algumas dificuldades, sempre acreditou em nosso trabalho e em mim.

Ao professor do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Paulo Jansen e a todo o corpo docente da UFRRJ, que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

A todo o corpo técnico do Instituto de Tecnologia da UFRRJ que ajudou na realização deste trabalho, em especial ao Eduardo.

Ao Departamento de Solos, em especial ao amigo Jair do Nascimento Guedes, pela ajuda nas análises absorção atômica.

Ao amigo José Wellington pelo potenciômetro.

Aos colegas do Laboratório de Termodinâmica Aplicada, em especial a Bruna e ao Pedro.

Aos amigos do mestrado, Bruna, Carol, Eduardo, Joyce, Thalita, Carlos Raimundo, Isabel Mota, Isabel, Renan, Vinícios, Skarllete, Wagner, Felipe Eller e Filipe Arantes.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para a compra de equipamentos e reagentes.

A CAPES, pela bolsa concedida.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade.

A todos que, de alguma forma, direta ou indireta, colaboraram na realização deste trabalho e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer o meu agradecimento.

## Resumo

CRUZ, Samantha Grisol. **Remoção de Chumbo, Bário e Zinco de um Efluente Aquoso via flotação por ar disperso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Controle Ambiental). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

A poluição ambiental por metais pesados resulta de diferentes atividades econômicas, entre elas, a perfuração de poços de petróleo tem sido uma das fontes de contaminação do solo por Chumbo, Bário e Zinco. Estes metais são provenientes de substâncias como a barita e a galena que são utilizadas para o controle da densidade de fluido de perfuração. Para remediação deste solo é feito uma lavagem com EDTA (1,0M), de onde será gerado um volume de líquido concentrado dos metais antes presentes no solo. Os metais presentes nesta solução aquosa encontram-se em concentrações reduzidas (entre  $10^{-7}$  e  $10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup>), o que dificulta resultados satisfatórios ao utilizar métodos tradicionais. Como alternativa de tratamento a flotação é uma técnica que possui uma capacidade viável de tratar grandes volumes de efluentes em áreas relativamente pequenas e que aceita combinações com outras técnicas, como a coagulação. O presente trabalho teve por objetivo verificar a eficiência de remoção dos metais Pb, Ba e Zn presentes em uma solução sintetizada, que simula o efluente gerado na lavagem do solo contaminado, via flotação por ar disperso. Os experimentos foram realizados em escala de bancada e nestes foram investigados a influência dos parâmetros envolvidos no processo. Tais como: pH, tempo de flotação, Altura da coluna e tamanho de bolha. Todo o estudo foi feito por flotação de colóides, usando o cloreto férrico como agente coagulante e o dodecil sulfato de sódio como coletor a uma razão estequiométrica de três de dodecil sulfato de sódio para um de metal. Os resultados obtidos mostraram que a técnica produziu resultados satisfatórios na remoção de chumbo, bário e zinco atingido até 100% de remoção do metal, sendo assim possível atender aos critérios e padrões de lançamento de efluentes descritos na RESOLUÇÃO N<sup>o</sup>. 357, DO CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA).

**Palavras-Chaves:** Flotação por ar disperso, Chumbo, Bário e Zinco.

## ABSTRACT

CRUZ, Samantha Grisol. **Removal of Lead, Barium and Zinc Aqueous Effluent by dispersed air flotation**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Controle Ambiental). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

Environmental pollution caused by heavy metals from different economic activities, including the oil wells drilling has been one source of soil contamination by lead, barium and zinc. These metals compose substances such as barita and galena, which are used to density control of drilling fluid. The soil remediation frequently uses EDTA (1.0 M) as extractor agent, which generates a large amount of concentrated liquid metals. The metals present in this aqueous solution are present at low concentrations (between  $10^{-7}$  and  $10^{-4}$  mols.dm<sup>-3</sup>), which can't be removed by traditional methods. Alternatively, flotation treatment is a technique that has a viable capacity to handle large volumes of effluent in relatively small areas and accepts combinations with other techniques such as coagulation. This study aimed to verify the removal efficiency of Pb, Zn and Ba present in a synthesized solution, which simulates the effluent generated by contaminated soil washing, by dispersed air flotation. The experiments were conducted at bench scale and have been investigated the influence of the parameters involved in the process, such as pH, flotation time, column height and bubble size. All the study was done by colloid flotation using ferric chloride as coagulant and sodium dodecyl sulfate as the collector of a stoichiometric ratio of three sodium dodecyl sulfate to one of metal. The results showed that the technique has produced satisfactory results in the removal of lead, barium and zinc reached up to 100% removal of the metal, making it possible to meet criteria and standards for effluent discharge described in the RESOLUTION N°. 357, THE NATIONAL COUNCIL ON THE ENVIRONMENT (CONAMA).

**Keywords:** dispersed air flotation, lead, barium and zinc.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Db - diâmetro da bolha

tf - tempo de flotação

ppm - partes por milhão

g - grama

mg - miligramas

L - litro

Pb - chumbo

Ba - bário

Zn - zinco

pH - potencial hidrogeniônico

PbSO<sub>4</sub> - sulfato de chumbo

BaSO<sub>4</sub> - sulfato de bário

ZnSO<sub>4</sub> - sulfato de zinco

FeCl<sub>3</sub> - cloreto férrico

NaOH- hidróxido de sódio

Fe - ferro

Mn - manganês

SST - sólidos suspensos totais

DBO - demanda bioquímica de oxigênio

NH<sub>3</sub> - amônia

P - fósforo

t - tonelada

η - eficiência de remoção

% - porcentagem

Ca - concentração na alimentação

C - concentração no clarificado

[DSS] - concentração de dodecil sulfato de sódio

rpm- rotação por minuto

mm - milímetro

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Superfícies hidrofílicas (A) apresentam ângulos de contato menores que 90°, enquanto superfícies hidrofóbicas (B) apresentam ângulos maiores que 90°. (MASSI <i>et al.</i> , 2007).....	4
<b>Figura 2.</b> Fenômeno de “captura” (colisão + adesão) de partículas de diâmetro $d_p$ por bolhas de diâmetro $d_b$ dentro de um raio crítico $r_c$ .....	5
<b>Figura 3.</b> Efeito da concentração de coletor sobre a recuperação (NICOL <i>et al.</i> , 1992).....	14
<b>Figura 4.</b> Efeito de aditivos químicos na recuperação de íons de ouro (ENGEL <i>et al.</i> , 1991).....	18
<b>Figura 5.</b> Efeito da força iônica na flotação de $Cr^{+6}$ ( $2 \times 10^{-4}$ mol.dm <sup>-3</sup> ) com dodecilamina ( $8 \times 10^{-4}$ mol.dm <sup>-3</sup> ) e etanol 1% v/v. Vazão de gás: $3,3$ cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> , pH=7,0 (ZOUBOULIS <i>et al.</i> , 1990).....	19
<b>Figura 6.</b> Esquema da Borda de Plateau (ADAMSON, 1990).....	21
<b>Figura 7.</b> Remoção de germânio em função do tempo (ZOUBOULIS <i>et al.</i> , 1990).....	22
<b>Figura 8.</b> Efeito da vazão de gás durante a flotação de $Cr^{6+}$ ( $2 \times 10^{-4}$ mol.dm <sup>-3</sup> ) por ar disperso em diferentes valores de pH (DUYVESTYEN, S. e DOYLE, F. , 1994).....	23
<b>Figura 9.</b> Efeito da temperatura na flotação de germânio (MATIS e MAVROS, 1991).....	24
<b>Figura 10.</b> Efeitos da adição de $Fe^{3+}$ na concentração residual de cada íon metal pesado. (ALEXANDROVA e GRIGOROV, 1996) .....	26
<b>Figura 11.</b> Representação do comportamento da configuração da Dupla Camada Elétrica (SENA, 2005).....	32
<b>Figura 12.</b> <i>Jar Test</i> (MARTINS, 2009).....	37
<b>Figura 13.</b> Esquema Flotação por ar disperso.....	39
<b>Figura 14.</b> Diagrama de especiação do $Pb^{+2}$ como função do pH (Martins, 2009).....	40
<b>Figura 15.</b> Distribuição das espécies de $Fe^{+3}$ em função do pH (Martins, 2009).....	41
<b>Figura 16.</b> Eficiência de remoção do Pb em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160 $\mu$ m.....	41
<b>Figura 17.</b> Eficiência de remoção do Pb em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160 $\mu$ m.....	42

<b>Figura 18.</b> Eficiência de remoção do Pb em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	42
<b>Figura 19.</b> Eficiência de remoção do Pb em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	43
<b>Figura 20.</b> Eficiência de remoção do Pb em função da altura da coluna de acordo com o pH para 30 minutos de flotação e razão coligante/coletor DSS de 1:3.....	43
<b>Figura 21.</b> Eficiência de remoção do Pb em função do Tempo de flotação e do tamanho de bolha a razão coligante / coletor DSS de 1:3 e pH = 8,0.....	44
<b>Figura 22.</b> Eficiência de remoção do Ba em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	45
<b>Figura 23.</b> Eficiência de remoção do Ba em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	46
<b>Figura 24.</b> Eficiência de remoção do Ba em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	46
<b>Figura 25.</b> Eficiência de remoção do Ba em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	47
<b>Figura 26.</b> Eficiência de remoção do Ba em função do Tempo de flotação e do tamanho de bolha a razão coligante / coletor DSS de 1:3 e pH = 10,0.....	48
<b>Figura 27.</b> Diagrama de especiação do Zn <sup>+2</sup> como função do pH.....	48
<b>Figura 28.</b> Eficiência de remoção do Zn em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	49
<b>Figura 29.</b> Eficiência de remoção do Zn em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	49
<b>Figura 30.</b> Eficiência de remoção do Zn em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	50

<b>Figura 31.</b> Eficiência de remoção do Zn em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	50
<b>Figura 32.</b> Eficiência de remoção do Zn em função do Tempo de flotação e do tamanho de bolha a razão coligante / coletor DSS de 1:3 e pH = 10,0.....	51
<b>Figura 33.</b> Eficiência de remoção do Pb, Ba e Zn em função do pH, a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160 µm.....	52
<b>Figura 34.</b> Eficiência de remoção do Pb, Ba e Zn em função do pH, a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160 µm.....	52
<b>Figura 35.</b> Eficiência de remoção do Pb, Ba e Zn em função do pH, a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160µm.....	53
<b>Figura 36.</b> Eficiência de remoção do Pb, Ba e Zn em função do tempo de flotação, pH 8,0, altura 2, a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160 µm.....	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Diferenças entre Flotação no Processamento Mineral e no Tratamento de Efluentes. MATIOLO, (2003).....	12
<b>Tabela 2.</b> Resumo dos usos e objetivos da flotação em distintas áreas da Engenharia. MATIOLO, (2003).....	13
<b>Tabela 3.</b> Efeito da concentração de surfatante na separação de $\text{Cu}^{+2}$ em soluções com alta força ( $1,6 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ ), $\text{pH}=9$ e tempo de flotação=10 min. (LIN e SHANG, 1994).....	19
<b>Tabela 4.</b> Concentrações dos reagentes utilizados.....	37

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 Fundamentos do Processo de Flotação.....	4
3.1.1 Probabilidade de Flotação.....	5
3.2 Tipos de Flotação.....	7
3.2.1 Flotação iônica.....	7
3.2.2 Flotação de precipitados.....	7
3.2.3 Flotação de colóides.....	8
3.3 Métodos de Geração de Bolha.....	8
3.3.1 Flotação por ar disperso.....	8
3.3.2 Flotação por ar dissolvido (FAD).....	9
3.3.3 Eletroflotação.....	9
3.4 Flotação por Ar Disperso.....	9
3.4.1 Recuperação do material no processo de flotação por ar disperso.....	11
3.4.2 Flotação por ar disperso aplicada ao tratamento de efluentes líquidos.....	12
3.4.3 Vantagens da flotação por ar disperso.....	13
3.5 Parâmetros Químicos do Processo.....	13
3.5.1 Tipo e concentração de coletor e coligante.....	13
3.5.2 Agente quelante.....	15
3.5.3 Tipo e concentração de espumante.....	16
3.5.4 pH.....	16

3.5.5 Força iônica.....	17
3.6 Parâmetros Físicos do Processo.....	20
3.6.1 Altura da espuma.....	20
3.6.2 Drenagem da espuma.....	20
3.6.3 Porosidade do dispersor/tamanho da bolha.....	22
3.6.4 Vazão de gás.....	23
3.6.5 Temperatura.....	23
3.7 Remoção de Metais.....	24
3.7.1 Chumbo (Pb).....	24
3.7.2 Bário (Ba).....	27
3.7.3 Zinco (Zn).....	28
3.8. Coagulação.....	30
3.8.1 Potencial zeta.....	31
3.8.2 Mecanismo da coagulação.....	32
3.8.3 Coagulantes.....	34
3.9 Floculação.....	34
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
4.1 Reagentes.....	36
4.2 Equipamentos.....	37
4.3 Procedimentos dos ensaios de flotação por ar disperso.....	38
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>40</b>
5.1 Condições ótimas de flotação do íon chumbo isoladamente.....	40
5.2 Condições ótimas de flotação do íon Bário isoladamente.....	44
5.3 Condições ótimas de flotação do íon Zinco isoladamente.....	48

5.4 Flotação do efluente sintetizado contaminado por Pb, Ba e Zn.....	51
<b>6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>57</b>
<b>8 ANEXOS.....</b>	<b>65</b>
8.1 Anexo 1 – Ensaio para o efluente com íons de chumbo.....	65
8.2 Anexo 2 - Ensaio para o efluente com íons de Bário.....	66
8.3 Anexo 3 - Ensaio para o efluente com íons de Zinco.....	68
8.4 Anexo 4 – Ensaio exploratório do efluente sintético que simula o efluente da lavagem do solo contaminado.....	70

## INTRODUÇÃO

O aumento da preocupação com o meio ambiente e, em especial, com o uso dos recursos hídricos resultou na valorização da água como bem de consumo e tem levado os órgãos de controle ambiental a revisar a legislação em vigor e estipular limites mais rigorosos para o descarte de efluentes industriais. Assim, avanços tecnológicos têm tornado viável a aplicação do processo de flotação no tratamento de efluentes contendo, entre outros poluentes e contaminantes, óleos, corantes e metais pesados.

Os metais têm estado associados a problemas de contaminação ambiental desde o início das atividades de mineração, na Idade Média, problemas estes intensificados a partir do início do século XIX com o processamento de metais em indústrias químicas e de fundição.

Desta forma, apesar da grande contribuição ao desenvolvimento industrial, os metais são também responsáveis por sérios problemas de poluição quando lançados em grande quantidade ao meio ambiente (BISINOT e JARDIM, 2004 e COTTA *et al.*, 2006).

Outras importantes fontes de contaminação do solo e água por metais são oriundas de minas abandonadas e poços petrolíferos desativados (adaptado de MARGUÍ *et al.*, 2004). Nas cidades de Santa Maria (PR) e Mato Rico (PR) foram verificados elevados teores de chumbo e bário como contaminantes presentes no solo. Estes metais são provenientes de atividades petrolíferas que utilizam com grande frequência a Barita ( $BaSO_4$ ) e a Galena (PbS) como agentes controladores da densidade do fluido de perfuração, a fim de conferir à pressão hidrostática requerida na coluna para evitar os *blowouts*, ou seja, a penetração no poço de fluidos (gás, óleo ou água) pressurizados, durante a passagem por rochas permeáveis que poderão ser encontradas durante a perfuração, bem como evitar o desmoronamento do poço (adaptado de CASTELLI, 1994).

Como uma opção técnica de remoção dos contaminantes do solo, pode-se utilizar de uma lavagem deste solo ou sedimento com água ou solventes, separando o contaminante da fração argilosa, que por causa de sua superfície ativa, retém os contaminantes inorgânicos que estão tipicamente associados a ela. Nesta lavagem do solo pode-se produzir um volume considerável de líquido contaminado pelos metais presentes no solo. Quando o solo descontaminado retorna para o seu local de origem, o volume de líquido retirado, e que é rico no metal contaminante, se torna um novo problema a ser resolvido, pois se trata de grandes volumes de líquido contaminado com metais em concentrações baixas, porém acima das normas de emissão de efluentes líquidos.

Como tratamento para este volume de líquido rico em metal, o processo de flotação que é um método de separação que abrange inúmeras aplicações, apresenta fundamental importância para o tratamento deste efluente.

A flotação apresenta simplicidade, flexibilidade e eficiência na sua operação, requer pouco espaço físico, gera um pequeno e concentrado volume de lama e pode ser utilizada em pequena, média e larga escala (NERBITT e DAVIS, 1994; ZOUBOULIS e GOETZ, 1991).

A flotação teve início na indústria de processamento mineral e passou a ser utilizada para separar outros tipos de partículas recebendo uma nomenclatura especial por este fato.

A flotação é descrita em termos do material a ser removido ou separado: flotação mineral, coloidal, iônica e de precipitados. Podendo ser classificada de acordo com o método de formação de bolhas: eletroflotação, flotação por ar disperso e flotação por ar dissolvido.

Qualquer que seja a técnica empregada é comprovado que o tamanho das partículas influencia a recuperação na flotação. O tamanho de bolhas é também uma variável importante e o seu controle é algo desafiador. A recuperação começa na etapa de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas e em seguida o agregado é formado e transportado até a espuma que será removida da célula após ter sido enriquecida (OLIVEIRA, 1985).

Os reagentes comumente utilizados no tratamento de efluente por flotação são os coletores, depressores e espumantes. O papel do coletor é o de proporcionar a hidrofobicidade à partícula e como papel secundário proporcionar a formação de espuma necessária à flotação das partículas hidrofobizadas. No entanto, a concentração de coletor requerida para a hidrofobização pode não ser a mais adequada para a produção ideal de espuma, podendo acarretar um excesso de espuma. Ou inversamente, em alguns casos pode ser necessária a adição de um espumante.

Os coletores são de natureza heteropolar, isto é, cada molécula é constituída de uma parte polar, que é adsorvida na partícula, e de uma parte apolar que permanece voltada para a fase solução. O grupo polar é iônico e por essa razão os coletores podem ser classificados em catiônicos, aniônicos e anfóteros. Neste trabalho será abordado o coletor aniônico, cuja função coletora é afetada pelo comprimento da cadeia carbônica, o número e a natureza dos grupos iônicos na estrutura do coletor. A solubilidade do coletor diminui em função do comprimento da cadeia carbônica.

Os espumantes são surfatantes que possuem a capacidade de baixar a tensão superficial em solução aquosa. CASSEL *et al.* (1975) verificaram que o espumante é o principal responsável pela redução do tamanho de bolhas utilizadas na flotação por ar induzido para remover ácido húmico.

A flotação empregada em soluções diluídas (lixívia, reciclagem, efluentes, etc.) contendo íons metálicos na ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup>, apresentam espécies metálicas, chamadas de coligante que interagem com o coletor adicionado no sistema. Com a passagem ascendente de ar, o produto da interação coletor-coligante, chamado de “sublate”, adsorve-se à superfície da bolha e é arrastado e retido na espuma, sendo removido fisicamente.

Ao final do processo de flotação, o coletor utilizado pode ser reciclado, tornando o processo mais viável economicamente. Além disso, nesta etapa o metal pode ser recuperado e reciclado, ou então, estabilizado (inertizado) o suficiente para ser disposto em bacias de rejeitos. O complexo coletor-coligante, gerado no processo, pode ser decomposto através de precipitação com hidróxidos ou sulfetos ou ainda por eletrólise (DOYLE *et al.*, 1995).

A maior vantagem da técnica de flotação, especialmente quando existem grandes volumes de efluentes a serem tratados, deve-se ao fato da quantidade requerida de coletor ser proporcional à quantidade de íons metálicos presentes e não ao volume de rejeito. Por outro lado, a maior desvantagem é a diminuição na eficiência do processo com o aumento da força iônica do sistema, devido à presença de diversos compostos inorgânicos e orgânicos (LIN e SHANG-DA, 1994).

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi investigar através de experimentos realizados em escala de bancada, o desempenho de uma unidade experimental de flotação por ar disperso para a remoção dos íons chumbo, bário e zinco, presentes em três efluentes sintéticos distintos e um efluente sintético que simula um efluente gerado da técnica de lavagem de solos contaminados por estes metais, retirado das regiões próximas a poços abandonados e que exerciam atividades petrolíferas.

Os objetivos específicos são:

- Investigar as melhores condições de tratamento dos contaminantes Pb, Ba e Zn;
- Investigar as condições ótimas de flotação do íon chumbo isoladamente;
- Investigar condições ótimas de flotação para íon bário isoladamente;
- Investigar condições ótimas de flotação para íon zinco isoladamente;
- Determinação da eficiência de remoção de cada poluente isoladamente;
- Determinação da eficiência de remoção dos poluentes chumbo, bário e zinco presentes no efluente que simula o efluente gerado na lavagem do solo contaminado;
- Determinação das melhores condições operacionais do sistema, tais como: a porosidade da placa, altura da coluna, pH e tempo de flotação;
- Atingir os critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos segundo a Resolução do CONAMA nº 397, NT-202. R-10, no que se refere aos elementos chumbo, bário e zinco.

Chumbo: 0,5mg/L

Bário: 5,0mg/L

Zinco: 5,0mg/L

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Fundamentos do Processo de Flotação

A flotação é uma técnica de separação de misturas que consiste na introdução de bolhas de ar em uma solução iônica ou em uma suspensão de partículas. Com isso, verifica-se que as partículas aderem às bolhas, formando uma espuma que pode ser removida da solução e separando seus componentes de maneira efetiva.

O importante nesse processo é que ele representa exatamente o inverso daquele que deveria ocorrer espontaneamente: a sedimentação das partículas. A ocorrência do fenômeno se deve à tensão superficial do meio de dispersão e ao ângulo de contato formado entre as bolhas e as partículas (DESOUSA e COLS, 2003).

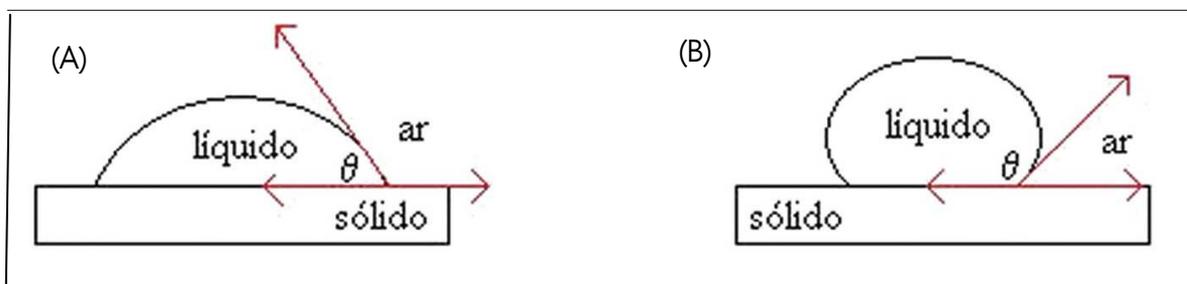
A tensão superficial é a responsável pela formação das bolhas e pode ser entendida como um efeito que ocorre na camada superficial de um líquido que leva a sua superfície a se comportar como uma membrana elástica. Isso explica porque, quando viramos um copo molhado algumas gotas permanecem presas à sua superfície ou porque uma torneira mal, fechada consegue segurar a gota de água até certo limite de tamanho antes que esta caia.

A justificativa para esse fenômeno está no fato de que as moléculas situadas no interior de um líquido são, em média, sujeitas à força de atração igual em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas, por exemplo, na superfície de separação líquido-ar, estão submetidas à força de atração não balanceada ou não equilibrada, o que resulta numa força preferencial em direção ao interior do líquido. O maior número possível de moléculas se deslocará da superfície para o interior do líquido e a superfície tenderá a contrair-se. Isso também explica porque gotículas de um líquido ou bolhas de gás tendem a adquirir uma forma esférica (JAFELICCI JR e MASSI, 2007).

Ao colocarmos um líquido em contato com uma superfície, temos que considerar duas possibilidades de interação: o líquido se espalha bem na superfície ou o líquido tende a se manter no formato de gota. Na realidade, o que observamos é reflexo da afinidade entre as superfícies: aquelas que se mantêm como gotas de maneira a diminuir o máximo possível o contato entre a água e a superfície são chamadas hidrofóbicas, enquanto aquelas em que observamos o espalhamento do líquido e têm afinidade à água são chamadas hidrofílicas.

O ângulo formado entre as superfícies, indicado na Figura 1, conhecido como ângulo de contato ( $\theta$ ), pode ser usado como uma medida da hidrofobicidade/hidrofilicidade do sólido.

Esse ângulo permite a quantificação dos vários graus de afinidade intermediários entre esses dois casos extremos (MASSI *et al.*, 2007).



**Figura 1.** Superfícies hidrofílicas (A) apresentam ângulo de contato menores que 90°, enquanto superfícies hidrofóbicas (B) apresentam ângulos maiores que 90° (MASSI *et al.*, 2007).

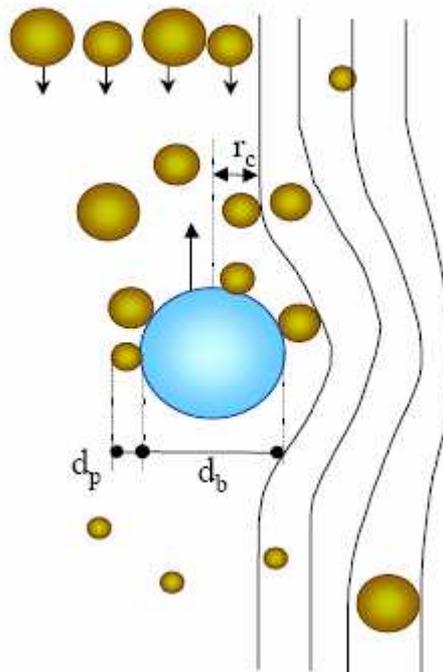
Para uma adesão satisfatória, são necessários ângulos de contato de pelo menos  $50^\circ$  a  $75^\circ$ , enquanto que, para uma boa adesão às bolhas, o ângulo de contato deve ser preferencialmente superior a  $90^\circ$ . Como esse ângulo pode rapidamente ser modificado por fatores, tais como substâncias gordurosas na superfície e materiais tensoativos, torna-se possível também controlar as condições para a flotação, tendo em vista que nem sempre a partícula desejada é hidrofílica.

Além da natureza físico-química da superfície, o tamanho da partícula também é fator limitante do processo, pois para ser arrastada, a partícula deverá ter dimensões próximas das coloidais. Colóides são sistemas dispersos constituídos de partículas com pelo menos uma dimensão entre 1 a 1000nm ou 10 a 10000nm, mas a base dessa classificação pelo tamanho da partícula admite a simetria esférica, o que nem sempre é o caso. Partículas que têm esse tamanho em uma dimensão (forma de disco) ou em duas dimensões (forma de agulha), mas que são muito maiores em outras dimensões, também se comportam como colóides (MARTINS, 2009).

Essa flexibilidade permite que vários sistemas sejam classificados como coloidais e possibilita o emprego da flotação como técnica de separação de misturas em vários processos industriais.

### 3.1.1 Probabilidade de Flotação

A flotação depende muito das características superficiais ou interfaciais do sistema partículas e bolhas. A flotação de partículas em suspensão é um fenômeno cinético composto por diversas etapas (ou micro-fenômenos) que se encontram ilustrados na Figura 2. Assim, associando-se probabilidades a cada uma dessas etapas, obtém-se um modelo probabilístico, microcinético desta tecnologia.



**Figura 2.** Fenômeno de captura (colisão + adesão) de partículas de diâmetro  $d_p$  por bolhas de diâmetro  $d_b$  dentro de um raio crítico  $r_c$  (MATIOLLO,2003).

Conforme exposto por RUBIO *et al.* (2001) a probabilidade de que a flotação ocorra é dada por:

$$P_f = P_c \cdot P_a \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

$P_f$  = probabilidade de flotação,  
 $P_c$  = probabilidade de colisão;  
 $P_a$  = probabilidade de adesão,

### **Probabilidade de colisão – $P_c$**

Basicamente controlado pela hidrodinâmica do sistema. Não existe uma teoria quantitativa que inclua ao mesmo tempo a influência da concentração de sólidos, distribuição de tamanho de bolhas e partículas, sob condições de regime laminar ou turbulento.

A probabilidade de colisão é, portanto, função do movimento relativo de partículas e bolhas, controlado pelos seguintes fatores:

- $F_d$ , força de cisalhamento devida ao movimento relativo entre o líquido e as partículas;
- $F_g$ , força de atração gravitacional com maior importância para partículas densas, de tamanho intermediário e partículas grossas;
- inércia e/ou momentum das partículas (partículas grossas);
- difusão ou movimento browniano (partículas ultrafinas).

### **Probabilidade de adesão – $P_a$**

O processo de adesão envolve as seguintes etapas:

- Indução, tempo que leva após da colisão de se localizar no ponto onde ocorre a adesão propriamente dita.  $t_i$  = tempo de indução é da ordem dos milissegundos e depende do ângulo de contato  $\theta$ , das forças interfaciais e da energia de colisão e inclui o adelgaçamento inicial do filme ou película líquida.
- Ruptura do filme ou película líquida.  $t_r$  = tempo de ruptura é da ordem de microssegundos e depende basicamente do ângulo de contato.
- Deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio (restauração do equilíbrio) (ou tempo de expansão da linha trifásica). O tempo  $t_d$  de deslocamento do filme é da ordem de milissegundos e depende do  $\theta$ , do tipo de tensoativo e da rugosidade (*roughness*) das partículas.

A captura aumenta com a diminuição do tamanho de bolhas e com o aumento do tamanho de partículas, depende do fluxo da área superficial de bolhas disponível (*lifting power*), de parâmetros hidrodinâmicos (peso no campo gravitacional, pressão hidrostática e capilaridade, tensão, compressão e forças de cisalhamento), fatores termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre bolhas e partículas e de fatores cinéticos como a energia mínima de colisão para destruir a camada líquida de água que antecede a adesão.

### 3.2 Tipos de Flotação

Existem diversos métodos específicos de flotação, entre os quais inclui-se a flotação iônica, de precipitados e de colóides. Estes três tipos de flotação são técnicas similares e classificadas como técnicas de separação por espuma, onde o material desejado é carregado e concentrado na espuma que é formada durante o processo (MARTINS, 2009).

#### 3.2.1 Flotação iônica

O fenômeno de flotação iônica foi observado primeiramente por Langmuir e Schaeffer (*apud* SEBBA, 1962) em 1937, quando verificaram que diminutas concentrações de íons metálicos alteravam significativamente a estabilidade das monocamadas de ácido esteárico na interface ar-água. Concluíram, então, que a alteração observada era controlada pela concentração de íons surfatantes e dos respectivos contra-íons. Contudo, foi somente em 1959 que SEBBA (1962), baseado no fenômeno observado por estes pesquisadores, propôs a técnica de flotação iônica como meio para concentrar íons pela formação de uma espuma na interface, bem drenada, rica em espécies metálicas, mediante o uso do surfatante adequado.

A base fundamental para este método consiste nas diferenças das atividades superficiais das várias substâncias que podem estar presentes em solução ou em suspensão.

As espécies a serem removidas são, geralmente, íons inativos superficialmente, chamados de coligantes. Estes são removidos das soluções aquosas por meio da adição de surfatantes (coletores e espumantes), que são capazes de formar complexos hidrofóbicos. Quando a fase gasosa é borbulhada na solução, o complexo coletor-coligante formado, conhecido como “sublate”, adsorve-se na interface líquido-gás (*apud* CASQUEIRA *et al.*, 2002). O “sublate” alcança a superfície do líquido através da espuma que é formada e é removido, fisicamente, da solução.

Geralmente, o surfatante utilizado possui um grupo funcional iônico com carga oposta ao coligante; cátions e ânions são flotados com coletores aniônicos e catiônicos, respectivamente. Entretanto, é possível utilizar um coletor não iônico, de modo que este estabeleça uma ligação de coordenação com o coligante (PINFOLD, 1972; SCORZELLI e TOREM, 1995). Neste processo, as concentrações dos coletores e coligantes são baixas, na ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  moles.dm<sup>-3</sup>. Se estas concentrações forem altas, o “sublate” pode precipitar antes do gás passar na solução e a flotação iônica realizada nestas condições passa a ter o comportamento de uma flotação de precipitados.

#### 3.2.2 Flotação de precipitados

O princípio da flotação de precipitados é semelhante ao da flotação iônica. Nesta técnica, é necessária a execução de uma etapa preliminar onde as espécies iônicas em questão são precipitadas e posteriormente flotadas com o uso de um coletor adequado. A eficiência da flotação de precipitados depende da hidrofobicidade dos precipitados formados, podendo ser

atingida pela formação de um composto quelatante insolúvel ou pela introdução de um surfatante (NERBITT e DAVIS, 1994; ENGEL *et al.*, 1991). Esta técnica pode ser classificada em duas categorias (MILOSHEV e NISHKOV, 1991; CABALLERO *et al.*, 1990; TOREM *et al.*, 1996):

(a) Flotação de precipitados de primeiro tipo: As espécies iônicas a serem removidas são antes de tudo, precipitadas com um reagente apropriado e após a precipitação, adiciona-se o coletor. O produto formado pode ser separado através da adsorção preferencial na interface líquido-gás. Por exemplo, o chumbo pode ser removido de uma solução diluída, precipitando-o como hidróxido e flotando o produto formado com o coletor dodecilamina.

(b) Flotação de precipitados de segundo tipo: Neste caso, a utilização de coletor não é necessária, uma vez que dois íons hidrofílicos são precipitados para formar um composto hidrofóbico. Um exemplo deste tipo de flotação é a remoção de cobre e zinco com a adição de 8-hidroxiquinolina. O fenômeno vem sendo profundamente estudado (*apud* CASQUEIRA *et al.*, 2002) devido a sua vasta aplicabilidade em diversos segmentos da indústria metalúrgica/química.

### 3.2.3 Flotação de colóides

A flotação de colóides envolve a adição de um agente coagulante, como por exemplo, um cloreto ou sulfato, seja de alumínio ou de ferro. Estas substâncias permitem a formação de um floco onde as espécies iônicas de interesse adsorvem-se e / ou co-precipitam através de interações eletrostáticas. Posteriormente, adiciona-se um coletor para tornar o floco flotável (MATIS *et al.*, 2005; PACHECO, 2002).

Esta técnica é similar à flotação de precipitados, sendo que a flotação de colóides envolve a adição de um coagulante (cloreto ou sulfato de alumínio ou ferro) para produzir um floco. Um surfatante é então adicionado adsorvendo a partícula floculada, tornando-a hidrofóbica. O floco contendo os íons metálicos adsorvidos é removido através da flotação.

O arsênio trivalente, por exemplo, pode ser removido com sulfato férrico (e/ou alumínio). A hidrólise do sulfato férrico produz o hidróxido férrico (sólido), no qual o arsênio adsorve-se, e com a adição do oleado de sódio como coletor, o arsênio pode ser removido (DUYVESTYEN, 1993).

## 3.3 Métodos de Geração de Bolha

As células ou colunas de flotação iônica podem diferir uma das outras dependendo da maneira pela qual as bolhas são geradas, isto é, ar disperso, ar dissolvido ou eletroflotação (ZOUBOULIS, 1987; MATIS e MAVROS, 1991 e TESSELE *et al.*, 1998).

### 3.3.1 Flotação por ar disperso

Este método de geração de bolhas consiste em introduzir o ar ou outro gás diretamente na célula de flotação. Entretanto, em pequenas células, bem como em colunas de flotação, um dispersor é sempre utilizado. O material do dispersor pode ser rígido (cerâmica porosa, aço ou polietileno) ou macio (borracha, filtro, etc.), enquanto que a forma pode variar (placa ou cilíndrica). O tamanho das bolhas vai depender do tamanho dos poros do dispersor (SREENIVASARAO, 1993).

### 3.3.2 Flotação por ar dissolvido (FAD)

A flotação por ar dissolvido é baseada na solubilidade do ar na água que varia de acordo com a pressão do sistema. Inicialmente, a água é saturada com ar em condições de alta pressão e quando a água é introduzida na célula de flotação, a troca para a pressão atmosférica libera bolhas de ar (SREENIVASARAO, 1993 e TESSELE *et al.*, 1998).

A quantidade de ar dissolvido na água para uma determinada pressão pode ser facilmente calculada pela lei de Henry.

### 3.3.3 Eletroflotação

O processo de eletroflotação depende principalmente da geração de gases hidrogênio e oxigênio durante a eletrólise da água. As bolhas de gás formadas na superfície dos eletrodos imersos na solução entram em contato com as partículas e então o agregado partícula-gás ascende no líquido para a superfície, onde pode ser facilmente retirado.

A eletroflotação é o método que gera bolhas extremamente pequenas e de tamanho uniforme. A variação da densidade de corrente possibilita o controle da variação da concentração das bolhas de gás no meio líquido, que por sua vez aumenta a probabilidade de colisão entre as bolhas de gás e as partículas ou gotas (HOSNY, 1996).

### 3.4 Flotação por Ar Disperso

O Processo de flotação em coluna pode ser considerado uma técnica muito recente, pois, só foi desenvolvida na década de 60 por Boutin e Tremblay, sendo que, a primeira implantação industrial se realizou em 1981 em *Les Mines Gaspé* no Canadá. Os estudos no Brasil tiveram início em 1985, e em 1990 foi instalada a primeira coluna de flotação na indústria brasileira (LUZ *et al.*, 2002).

Uma coluna de flotação consiste em um equipamento com um diâmetro efetivo (seções circulares ou não) de 0,3 a 4,5 metros e altura variando entre 10 e 15 metros, em escalas industriais (LUZ *et al.*, 2002). Para aplicações em laboratório recomenda-se um diâmetro de 2,5 a 5,0 cm e altura variando entre 4 e 9 metros (FINCH e DOBBY, 1990).

Segundo LUZ *et al.* (2002), são indicadas nas colunas duas zonas distintas:

- A zona de coleta (também chamada de zona de recuperação ou zona de concentração), entre a interface polpa-espuma e o sistema de aeração;
- A zona de limpeza (também conhecida como zona de espuma), entre a interface polpa espuma e o transbordo.

Para a alimentação da coluna o condicionamento da polpa deve ser feito antecipadamente e então são adicionados os reagentes químicos adequados para as diferentes propriedades em relação à água. O objetivo é produzir partículas hidrofóbicas, com a ajuda das bolhas de ar introduzidas na base da coluna, aderem-se às mesmas e são arrastadas para a zona de limpeza. No processo de flotação em coluna são adotados alguns termos técnicos utilizados na quantificação das variáveis, sendo esses constantemente citados durante o estudo (LUZ *et al.*, 2002).

*Hold up* (%) – É a fração volumétrica ocupada por uma das três fases em um dado ponto da coluna. Assim, o *hold up* do ar é normalmente determinado na seção de coleta e representa uma medida da quantidade de ar, expressa em percentagem do volume total ocupada pelo ar.

Velocidade superficial (cm/s) – É a relação entre a vazão volumétrica de determinada fase e a área da seção transversal da coluna, isto é, (cm<sup>3</sup>/s)/cm<sup>2</sup> ou cm/s. Esta unidade permite a comparação das variáveis operacionais entre colunas de dimensões diferentes.

Velocidade Intersticial (cm/s) – É a relação entre a vazão volumétrica de determinada fase por unidade de área disponível para esta mesma fase. Num sistema de três fases: sólido, líquido e ar, a área ocupada por uma das fases é a área total menos a área ocupada pelas outras duas fases.

Velocidade relativa – É a velocidade resultante entre duas fases distintas. Esta velocidade é obtida pela diferença ou soma das velocidades absolutas de cada fase considerando, respectivamente, movimentos no mesmo sentido ou no sentido oposto.

Capacidade de Carregamento (g/min.cm<sup>2</sup>) – É a maior vazão mássica de sólidos que pode ser descarregada por área de transbordo da coluna. A capacidade de carregamento pode ser determinada experimentalmente mantendo-se as condições operacionais da coluna constantes e variando a sua taxa de alimentação de sólidos até atingir um valor máximo de material flotado.

Capacidade de transporte (g/min.cm<sup>2</sup>) – é a vazão mássica de sólidos descarregada por área de transbordo da coluna em uma dada condição operacional. Nas colunas industriais de grande porte a capacidade de transporte deve ser no máximo igual a um terço da capacidade de carregamento.

Capacidade de transbordo (g/min.cm) – É a relação entre a vazão mássica de polpa e o perímetro de transbordo da coluna. Para colunas industriais o perímetro de transbordo não aumenta na mesma proporção da seção transversal da coluna dificultando o escoamento da polpa flotada. Nestas circunstâncias são utilizadas calhas internas para aumentar o perímetro de transbordo da coluna.

Capacidade de carga (g/min.m<sup>3</sup>) – É a maior vazão mássica de sólidos flotada por unidade volumétrica de ar.

Convenção de fluxos – São definidos como positivos os fluxos descendentes de sólidos e líquido e o fluxo ascendente de ar.

De acordo com PERSECHINI *et al.* (2001), as variáveis de uma coluna de flotação estão divididas em:

Variáveis controladas – envolvem a percentagem do material útil contido na alimentação que é recuperado no concentrado, a percentagem volumétrica de ar em uma determinada região da coluna e o nível ou altura da camada de espuma.

Perturbações – Variação em relação ao tamanho médio das partículas e variação na vazão de alimentação do ar.

Variáveis Manipuladas – são aquelas diretamente ligadas ao processo, em especial a vazão de ar que é uma das variáveis mais importantes do processo. Conforme a quantidade de bolhas de ar presentes na coluna, a recuperação do teor mineral desejado é consideravelmente elevada, pois com o aumento da vazão de ar, conseqüentemente ocorrerá uma melhor coleta de partículas hidrofóbicas em direção a zona de limpeza. Porém o excesso das bolhas na coluna pode levar a diminuição do rendimento, ou seja, partículas hidrofílicas podem ser arrastadas juntamente com as hidrofóbicas. A adição de reagentes deve ser feita antes do início do processo de flotação, o que proporcionará um controle no pH e um melhor ajuste nas características hidrofóbicas e hidrofílicas da polpa, melhorando o desempenho do processo.

### **3.4.1 Recuperação do material no processo de flotação por ar disperso**

A recuperação na flotação inicia-se com a colisão e adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas no interior da célula, seguida do transporte do agregado formado na polpa até a espuma, drenagem e enriquecimento da espuma, até completar-se com a remoção da espuma. No entanto, cada uma dessas etapas ocorre, de fato, em vários estágios.

A formação do agregado estável partícula-bolha é considerada a etapa controladora da velocidade de flotação. Para sua efetivação é necessário, em primeiro lugar, que as trajetórias da partícula e da bolha permitam uma aproximação até uma distância mútua muito pequena. Sendo a bolha, em geral, de dimensões bem maiores, o estágio inicial de colisão assemelha-se à situação de uma partícula aproximando-se de uma interface plana. A elasticidade da superfície da bolha permite a formação de uma depressão no momento do choque. PHILIPPOFF (1952) e EVANS (1954) desenvolveram uma teoria para calcular o tempo de contato ou indução, admitindo que a bolha absorve a energia cinética da partícula ao formar-se a depressão. A eficiência das colisões é decorrente ainda da turbulência e da hidrodinâmica do sistema mecânico utilizado. A importância dos aspectos hidrodinâmicos foi abordada recentemente por AQUINO *et al.* (2000), em estudo de células de coluna com agitação. Uma importante contribuição envolvendo aspectos teóricos e experimentais foi também apresentada recentemente por RODRIGUES *et al.* (2001). Para haver flotação, é necessário ainda que, durante o tempo de indução, ocorra o adelgaçamento e a ruptura do filme líquido que separa a partícula da bolha.

O estágio final da etapa de coleta no processo de flotação é representado pela expansão do menisco de contato formado no ponto de ruptura do filme, permitindo o estabelecimento de um ângulo de contato elevado e estável entre a partícula e a bolha. Ou seja, tem-se a formação de uma linha de contato envolvendo as três interfaces: sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás.

Estes conceitos básicos sobre os mecanismos envolvidos no processo têm sido aceitos nas últimas décadas sem questionamentos de vulto. De fato, a questão da hidrofobicidade e dos mecanismos que controlam a adesão das partículas às bolhas de ar parecem ser de uma lógica inquestionável. No entanto, nos anos recentes, as pesquisas envolvendo microscopia de força atômica (AFM) trouxeram novidades importantes (PREUSS e BRUT, 1998; PREUSS e BRUTT, 1999) que podem alterar as concepções dominantes e talvez acarretar desdobramentos importantes para o processo.

### 3.4.2 Flotação por ar disperso aplicada ao tratamento de efluentes líquidos

A flotação, como operação unitária aplicada ao beneficiamento de minérios, é um processo de separação de sólidos particulados através de sua adesão a bolhas de ar.

Os agregados (bolhas-partícula) formados apresentam uma densidade aparente menor do que a do meio aquoso e “flutuam” até a superfície de um reator, denominado de célula de flotação, onde são removidos. Entretanto, pode-se definir algumas diferenças fundamentais em função de sua aplicação na área de tratamento de águas e efluentes quando comparada ao beneficiamento mineral. Talvez a principal distinção esteja na atratividade econômica de ambas situações: na concentração de minérios a flotação faz parte do processo produtivo e na área ambiental significa custo operacional extra, advindo daí uma forte resistência à sua aplicação. Outras diferenças estão resumidas na Tabela 1, adaptada de RUBIO *et al.*, (2002).

**Tabela 1.** Diferenças entre Flotação no Processamento Mineral e no Tratamento de Efluentes MATIOLO (2003).

Parâmetro	Flotação de Minérios	Tratamento de Água e Efluentes
Tipo de material particulado	Sólidos cristalinos, incompressíveis.	Mistura de sólidos cristalinos finos com colóides, flocos amorfos e compressíveis
Tipo de separação	Sólido /sólido-líquido	Sólido/líquido; Sólido/líquido1/líquido2; Líquido/líquido
Percentagem de Sólidos (peso/peso, %)	25-40	< 4 (FAD) 10-30 (colunas)
Tamanho de partícula (µm)	10-150	1-50 (não floculado) e 1-5 mm (floculação com polímeros) <sup>(a)</sup>
Tamanho de bolhas (µm)	600-2000	30 - 100 (FAD)100-600 (jet/colunas)
Velocidade superficial de bolhas (m□h-1)	250-800 (valores aproximados)	0,7-30 (FAD) 30-1000 (jet/colunas)
Número de bolhas (cm- <sup>3</sup> )	9 x 10 <sup>3</sup> - 2 x 10 <sup>2</sup>	6 x 10 <sup>8</sup> – 2 x 10 <sup>6</sup> (FAD) 2 x 10 <sup>6</sup> – 9 x 10 <sup>3</sup> (jet/colunas)

(a) Flocos Aerados.

Dentre os métodos de flotação, o que tem maior aplicação no setor de saneamento e tratamento de águas é a flotação a ar dissolvido (FAD) que utiliza bolhas de dimensões micrométricas (30 – 100 µm), possibilitando a remoção de partículas coloidais e ultrafinas (<5µm). Comparativamente à FAD, sistemas em coluna, que operam com bolhas maiores e removem particulados de maior tamanho, são ainda pouco utilizados em tratamento de águas e efluentes (MATIS e LAZARIDIS, 2002). A flotação, na área ambiental, tem como objetivo remover (separar) particulados, sólidos (partículas) ou líquidos (gotículas) presentes em:

- Dispersões sólido/líquido (suspensões);
- Emulsões líquido1 (gotículas óleo)/líquido2 (água);
- Misturas sólido/líquido1 (gotículas óleo)/líquido2 (água).

A Tabela 2 mostra os usos e os objetivos da flotação em coluna como processo unitário ou de pré-tratamento associado a outros métodos.

**Tabela 2.** Resumo dos usos e objetivos da flotação em distintas áreas da Engenharia MATIOLO, (2003).

<b>USOS DA FLOTAÇÃO</b>	<b>OBJETIVOS</b>
• Águas de abastecimento	remoção de Fe, Mn, cor, SST e turbidez.
• Lazer (lagos, rios e barragens)	remoção de SST, algas, turbidez, cor, óleos, etc.
Esgotos	remoção de gorduras, SST, particulados grosseiros (DBO insolúvel).
• pré-tratamento	remoção de nutrientes (NH <sub>3</sub> e P), algas, cor, SST e turbidez.
• pós-tratamento	• remoção de gorduras, SST, particulados grosseiros, fibras, nutrientes (NH <sub>3</sub> e P), algas, cor, SST e turbidez, metais precipitados, óleos, microorganismos, pigmentos, compostos orgânicos e macromoléculas.
Efluentes industriais	• reuso ou reaproveitamento de águas de processo
Outros	• tratamento de minérios, celulose e papel, reutilização de tintas, plásticos, química analítica, etc.

### 3.4.3 Vantagens da flotação por ar disperso

- Emprego de menores concentrações de coagulantes e / ou floculantes, o que reduz custos operacionais;
- Maior concentração de sólidos no produto separado (lodo) e, por conseguinte, menor custo de desidratação do mesmo;
- Alta eficiência na remoção de sólidos (elevada clarificação);
- Elevada cinética de separação e portanto menor área requerida para instalação de equipamentos: apenas uma fração da área ocupada pelas unidades de sedimentação para capacidades similares;
- Maior eficiência na remoção de DBO de que outros processos de separação gravítica;
- Rápida retomada na operação.
- Possibilidade de determinação do tamanho da bolha.
- Removem partículas maiores em função das bolhas poderem ser maiores.
- Entrada direta de ar na coluna. Dependendo apenas de único equipamento (compressor) para fornecimento do ar.

### 3.5 Parâmetros Químicos do Processo

A eficiência da flotação iônica depende da escolha correta dos surfatantes (coletor e espumante) e do controle dos parâmetros químicos envolvidos no processo, tais como pH e força iônica (GRIEVES, 1990).

#### 3.5.1 Tipo e concentração de coletor e coligante

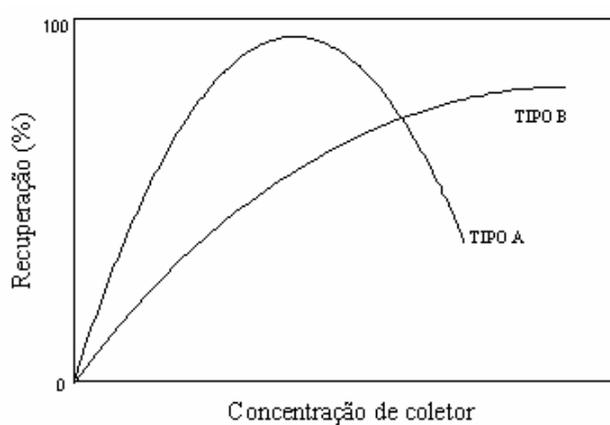
A recuperação máxima de uma determinada espécie está relacionada com a quantidade de coletor adicionada e, conseqüentemente, com a quantidade de espuma produzida. A escolha certa do coletor deverá ser realizada levando-se em consideração a sua atividade de

superfície, a formação de monocamadas na interface solução-ar e o tipo de interações com os íons a serem coletados (EVANS, 1995).

A formação de grande quantidade de espuma deve ser evitada, uma vez que efeitos prejudiciais à recuperação máxima das espécies podem ocorrer como, por exemplo, a formação de micelas, competição entre o complexo coletor-coligante, adsorção do coletor na superfície da bolha e quantidades residuais tóxicas de coletor no efluente final (ENGEL *et al.*, 1991; NICOL *et al.*, 1992 e DUYVESTYEN, 1993). A quantidade de espuma necessária ao sistema deve ser capaz de suportar o “sublate” e não permitir que ele redispere para a solução.

Nesta técnica, a quantidade de coletor necessária deve ser proporcional ao número de íons metálicos presentes, uma vez que o “sublate” formado é um composto químico coletor-coligante. Assim, a razão  $\phi$ , entre o coletor e o coligante, necessária para que a recuperação seja máxima, deve ser no mínimo estequiométrica (PINFOLD, 1972). No entanto, um excesso de coletor é recomendado para garantir que todos os íons coligantes se liguem aos íons coletores formando o “sublate”. Se os íons coletores e coligantes se juntarem somente na superfície da bolha, o tempo de residência da bolha deve ser o suficiente para permitir que esse processo se complete. Se isso não acontecer, o coletor flota sozinho e a remoção do coligante em quantidade estequiométrica torna-se impossível.

Na Figura 3 (GRIEVES, 1990; ENGEL, *et al.*, 1991 e NICOL, *et al.*, 1992) são encontrados dois tipos de curvas que mostram o efeito da concentração de coletor na recuperação máxima.



**Figura 3.** Efeito da concentração de coletor sobre a recuperação (NICOL *et al.*, 1992).

Para a curva do tipo A, sugere-se que precipitados estão sendo formados na solução antes da passagem de ar. Este tipo de curva foi observado por diversos autores (PINFOLD, 1972; GRIEVES, 1990; ENGEL, *et al.*, 1991 e NICOL, *et al.*, 1992), os quais relataram um máximo distinto, seguido por uma inibição da recuperação em elevadas concentrações de coletor. Por outro lado, as curvas do tipo B apresentam uma aproximação assintótica para um valor de 100% e são típicas de sistemas nos quais as espécies iônicas permanecem em solução (apud CASQUEIRA, 2004). O fenômeno de inibição da flotação devido a um excesso de coletor foi primeiramente observado por Lusher e Sebba, em 1965 (apud ZOUBOULIS *et al.*, 1990).

A supressão da flotação, quando o “sublate” estiver presente na solução sob a forma sólida, pode ocorrer da seguinte forma (CABALLERO *et al.*, 1990; NICOL *et al.*, 1992 e DUYVESTYEN *et al.*, 1994):

- as partículas ficam cobertas por uma camada de coletor à medida que a concentração deste aumenta. Esta camada arranjar-se-á de forma que os grupos não polares do coletor ficarão em contato com a superfície hidrofóbica do precipitado e os grupos iônicos orientados

na direção da solução atribuindo um caráter hidrofílico às partículas, que não serão, então, passíveis de serem flotadas (curvas tipo A da Figura 3);

- um aumento na concentração de coletor acarreta em uma competição entre partículas e íons do coletor por um lugar na superfície das bolhas, dificultando ainda mais a remoção do sublate. Quando o coletor e coligante estiverem presentes na solução sob a forma de íons, duas razões para tal supressão podem ser propostas (CABALLERO *et al.*, 1990 e DUYVESTYEN *et al.*, 1994):

1- interações coletor-coligante no seio da solução são mais prováveis, e a adsorção destas espécies às bolhas se torna mais difícil à medida que a concentração do coletor aumenta;

2- quando a concentração do coletor exceder a concentração micelar crítica (CMC), a flotação será realizada com uma eficiência menor, pois os íons coligantes se adsorverão às micelas, que por sua vez apresentam baixa flotabilidade devido ao seu caráter hidrofílico.

Portanto, nas situações descritas anteriormente, o coligante tenderá a permanecer parcialmente retido na solução fazendo com que a flotação não seja realizada na sua total plenitude (DUYVESTYEN, 1994).

A flotação iônica é mais eficiente quando aplicada a concentrações de coligante na faixa de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  moles.dm<sup>-3</sup>. Acima destes valores, a quantidade de “sublate” formado é muito grande e abaixo a quantidade de coletor presente é insuficiente para formar uma espuma estável afetando a remoção dos íons (PINFOLD, 1972 e ZOUBOULIS *et al.*, 1990).

Na flotação de precipitados e de colóides, a concentração de coletor tem que ser suficiente para formar uma espuma estável e persistente para manter o precipitado suspenso na superfície da solução e prevenir a sua redispersão (CABALLERO *et al.*, 1990; DUYVESTYEN, 1993 e PINFOLD, 1972).

### 3.5.2 Agente quelante

Dependendo da origem do efluente líquido a ser tratado, os agentes quelatantes podem estar presentes juntamente com os metais pesados. Neste caso, a presença destes agentes inibe severamente a remoção dos metais através de métodos convencionais como a precipitação (LEU *et al.*, 1994).

A utilização de agentes quelatantes para formar complexos com os íons metálicos na solução e subsequente separação por espumas tem sido estudada como um método para a remoção de traços de metais da água (CARLESON e MOUSSAVI, 1998). O processo envolve a adição de um agente quelatante para formar um complexo com o íon. O quelato metálico é geralmente hidrofóbico e migra para a interface gás-líquido, onde é concentrado. Em muitos casos, o agente quelatante orgânico se comporta como um espumante formando uma espuma estável (*apud* CASQUEIRA, 2004).

A formação de espécies complexas pode afetar a estrutura da interface gás-solução e as propriedades de superfície como, por exemplo, tensão superficial e potencial de superfície, tanto de forma positiva quanto negativa, dependendo dos reagentes presentes na solução. A relação entre a interação dos íons na solução e o fenômeno de superfície não é bem conhecido. No entanto, sabe-se que as mudanças nas propriedades de superfície são causadas pela reação do coletor com os ânions presentes (JURKIEWICZ, 1985).

Tanto os cátions metálicos quanto os ânions podem ser complexados. No caso dos cátions metálicos, o agente complexante deve possuir uma parte aniônica hidrofóbica a qual se combina estequiometricamente com o cátion.

Os agentes quelatantes mais comuns citados na literatura são: ácido cítrico, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), dietilditiocarbamato de sódio (NDDTC), oximas de amida, tiossulfato, tiocianato, xantatos e ácidos hidroxâmicos (LEU, 1994, CARLESON e MOUSAVI, 1998; STOICA *et al.*, 1998; SARKER *et al.*, 1987). Estudos têm mostrado que o uso de tio-compostos, como NDDTC e xantatos, é bastante eficaz na remoção de metais da solução. A transformação das espécies hidrofílicas  $[M(H_2O)_n]$  em espécies hidrofóbicas pode ser realizada diretamente pela interação com o coletor na flotação iônica ou indiretamente depois da formação de hidroxio-espécies insolúveis no processo de flotação de precipitados.

### 3.5.3 Tipo e concentração de espumante

Nos processos de flotação, o custo dos surfatantes necessários para formar partículas hidrofóbicas é bastante elevado (SARKER *et al.*, 1987). A utilização de sistemas mistos de surfatantes tem sido adotada frequentemente na flotação, reduzindo os custos e também aumentando a eficiência do processo. No entanto verifica-se na literatura que poucos estudos têm sido realizados envolvendo a flotação iônica, de precipitados e colóides.

Os surfatantes empregados como espumantes em sistemas de flotação são compostos não iônicos, geralmente pertencentes à classe dos álcoois ou dos éteres, seus derivados contendo grupo óxido de etileno e óxido de propileno, óleo de pinho e ácidos cresílicos. Entre os álcoois de cadeia ramificada o mais comumente empregado como espumante é o metil isobutil carbinol (MIBC). Alguns reagentes utilizados como coletores também têm poder espumante, como por exemplo, os ácidos graxos, em especial na sua forma solúvel, os sabões de sódio (LEJA, 1981).

A introdução de uma solução etanólica tem como objetivo evitar a formação de micelas, garantir a formação de pequenas bolhas e a melhor dissolução dos coletores, no qual são raramente muito solúveis (DOYLE, 1995 e EVANS, 1995).

Os espumantes têm como função cooperar ativamente com o coletor adsorvido no momento da ligação de partículas sobre as bolhas, reduzindo a tensão superficial e estabilizando a espuma (EVANS, 1993; ALEXANDROVA e GRIGOROV, 1996).

Na flotação, a eficiência de um determinado espumante está relacionada com aqueles que possuem radicais hidrocarbônicos ramificados e não formam filmes solidificados na interface líquido-gás. Estes se tornam espumantes, mais significativos, com o aumento do peso molecular e mais seletivos, quando possuem pesos moleculares menores. Além disso, reduzem o tempo necessário do processo de flotação. Este processo de adesão é importante no que tange a transferência de massa que determina a cinética de flotação (LASKOWSKI, 1993).

No processo de flotação iônica, a presença de pequenas quantidades de espumantes pode aumentar a recuperação de determinado íon significativamente. No entanto, verificou-se que grandes proporções podem ser nocivas ao processo.

### 3.5.4 pH

Este é um parâmetro estudado pela maioria dos pesquisadores. Em virtude de o pH alterar a natureza das espécies iônicas na solução, a variação deste pode afetar profundamente o processo de extração da espuma e, conseqüentemente, a recuperação máxima das espécies iônicas.

O pH pode alterar a carga dos íons metálicos através de hidrólise ou pela formação de complexos. À medida que o pH aumenta, o íon metálico pode precipitar como hidróxido,

mudando a natureza do processo de flotação iônica para a flotação de precipitados ou de colóides. Variações também podem ocorrer no grau de ionização do coletor utilizado. A extensão do grau de ionização pode causar alterações no modo de coleta ou na ligação com o coligante. A estabilidade da espuma pode ser afetada com a mudança de pH e, como consequência, a eficiência do processo pode não ser satisfatória.

Cada sistema de flotação deve possuir uma faixa ótima de pH na qual a remoção máxima do íon metálico específico ocorra. É possível, então, separar seletivamente íons metálicos diferentes pelo controle do pH (DUYVESTYEN, 1993; PINFOLD, 1972; PACHECO e TOREM, 2002).

### 3.5.5 Força iônica

A força iônica (equação 2), assunto abordado por vários autores (SCORZELLI *et al.*, 2002; PACHECO e TOREM, 2002; TOREM, 2002; BRAGA, 2002) é definida como sendo a metade da soma da concentração de cada íon presente na solução multiplicada pelo quadrado da carga (DOYLE, 1998):

$$I = \frac{1}{2} \sum_I c_I z_I^2 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:  $C_I$  = concentração de cada íon.  
 $Z_I$  = carga de cada íon.

A solubilidade de um determinado sal não deve ser afetada pela adição de um outro sal que não possua um íon comum com ele. No entanto, observa-se um aumento da solubilidade do sal com o aumento da concentração do íon “estranho” à solução. Este aumento é devido às forças interiônicas resultantes da adição do íon “estranho” à solução, mesmo que nenhuma reação química esteja ocorrendo entre os íons (DOYLE *et al.*, 1998). Desta forma, sugere-se que as interações, que podem acontecer na solução, são essencialmente atrações eletrostáticas dos íons de carga oposta.

As interações eletrostáticas não dependem da natureza dos íons, mas somente de sua carga. Assumindo que estes íons são cargas pontuais em um meio contínuo de constante dielétrica igual à da água, e fortemente relacionado com a força iônica da solução, Debye e Hückel obtiveram uma expressão teórica para calcular o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) do íon em solução diluída, onde a atividade do íon é menor que sua concentração:

$$\log \gamma_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{I} \quad \text{Equação (3)}$$

Em soluções diluídas, o coeficiente de atividade depende somente da força iônica da solução e da carga do íon. Por outro lado, em soluções concentradas, os íons não se comportam como cargas pontuais. Neste caso, os íons de carga oposta, que estão associados a um par iônico, atraem outros íons para formar agregados complexos. Esta associação tende a balancear as forças repulsivas. Como resultado, o coeficiente de atividade de um determinado íon depende da concentração e natureza de cada tipo de íon presente em solução (DOYLE *et al.*, 1998). Assim, considerando o desvio da idealidade em soluções concentradas tem se:

$$\log \gamma^{\pm} = Az_+z_- \frac{\sqrt{I}}{I + Ba\sqrt{I}} \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo:  $B = 50,3(\epsilon T)^{-1/2} = 0,328$  a 25°C em água

$\epsilon$  = permissividade

T = temperatura (°C)

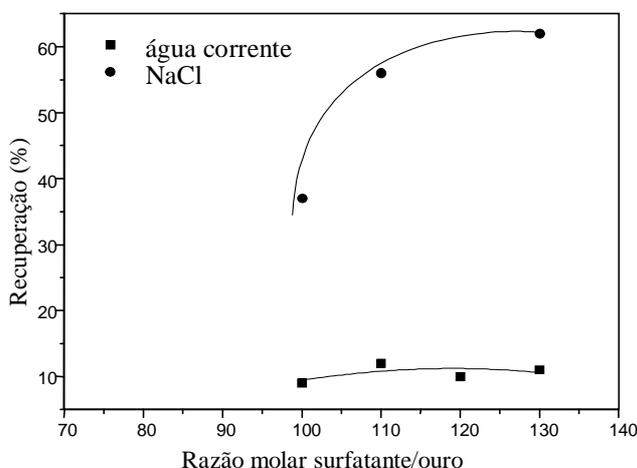
A = parâmetro de ajuste em Å

I = força iônica

$$A = 1,825 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \text{ a } 25^\circ\text{C em água} \quad \text{Equação (5)}$$

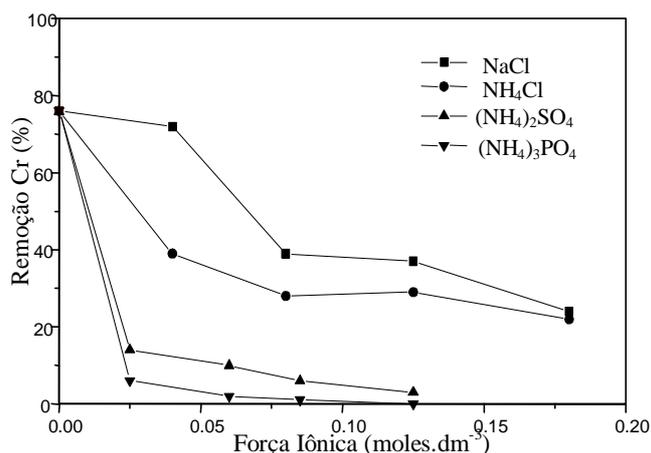
Na flotação iônica, observa-se que a eficiência do processo diminui quando diversos íons estão presentes e, conseqüentemente, há um aumento da força iônica do sistema. Uma explicação para a ocorrência deste fenômeno é a competição dos íons coligantes com os outros íons presentes para se ligarem ao coletor (DUYVESTYEN, 1993 e PINFOLD, 1972). Íons que possuem carga oposta à do coletor têm um efeito maior na força iônica que os íons que possuem a mesma carga. Além disso, quanto maior for a carga desses íons, maior será a contribuição para a força iônica. Assim, a ordem de interferência dos íons é a seguinte: íons trivalentes > íons divalentes > íons monovalentes (DUYVESTYEN, 1993).

ENGEL *et al.* (1991) mostraram que o uso da água corrente, contendo íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , afeta a remoção dos íons de ouro mais que a adição de cloreto de sódio (Figura 4).



**Figura 4.** Efeito de aditivos químicos na recuperação de íons de ouro (ENGEL *et al.*, 1991).

A Figura 5 apresenta o efeito da força iônica para o sistema de remoção de cromo na presença de diferentes sais. Além da carga do íon, o tipo de sal presente no sistema deve ser levado em consideração, como por exemplo, NaCl e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ZOUBOULIS *et al.*, 1990). Íons de carga oposta à do surfatante apresentam um efeito negativo mais pronunciado, como era de se esperar. Utilizando um surfatante catiônico, como a dodecilamina, verificou-se a seguinte ordem decrescente de interferência:  $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ , e foi constatado que o uso de um excesso de coletor melhorou o desempenho da remoção na flotação (ZOUBOULIS *et al.*, 1990).



**Figura 5.** Efeito da força iônica na flotação de  $\text{Cr}^{+6}$  ( $2 \times 10^{-4}$  moles. $\text{dm}^{-3}$ ) com dodecilamina ( $8 \times 10^{-4}$  mols. $\text{dm}^{-3}$ ) e etanol 1% v/v. Vazão de gás:  $3,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\text{pH}=7,0$  (ZOUBOULIS *et al.*, 1990).

Alguns pesquisadores (*apud* DOYLE, *et al.*, 1995) têm utilizado na flotação de colóides de metais pesados, em soluções com alta força iônica, uma mistura de coletores, como por exemplo, dodecilsulfato de sódio (DSS) e oleato de sódio. A utilização de uma mistura de coletores parece ser benéfica ao sistema, compensando o efeito negativo obtido com o aumento da força iônica. Entretanto, estudos mais detalhados deste fenômeno não têm sido bem explorados. A diminuição da eficiência da separação com o aumento da força iônica parece estar relacionada à diminuição do potencial zeta (BURNS *et al.*, 1997) do floco formado em alta força iônica (LIN e SHANG-DA, 1994).

LIN e SHANG-DA (1994) verificaram que a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  por flotação de colóides, utilizando  $\text{FeCl}_3$  como coprecipitante, melhorou utilizando uma mistura de DSS e oleato.

Observando a Tabela 3, pode-se verificar que adições de  $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  de oleato de sódio e de DSS foram efetivas na separação, no entanto, uma camada estável de espuma não foi formada (embora esta camada tenha sido mais estável que a produzida com surfatantes puros). Com adições maiores de DSS ( $20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), o floco foi flotado completamente e uma camada estável de espuma foi formada.

**Tabela 3.** Efeito da concentração de surfatante na separação de  $\text{Cu}^{+2}$  em soluções com alta força ( $1,6 \text{ moles} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ ),  $\text{pH}=9$  e tempo de flotação=10 min. (LIN e SHANG, 1994).

Oleato de Sódio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	DSS ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	Cu Residual ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )
10	0	>10
10	10	$1,46 \pm 0,48$
10	20	$0,27 \pm 0,02$

O trabalho de LIN e SHANG (1994) correlacionou o efeito da força iônica e da mistura de surfatantes com o potencial zeta do floco formado para explicar o aumento da eficiência do processo com a introdução destes agentes. Concluiu-se, então, que o aumento ou diminuição da recuperação está relacionado com o tipo de carga e o valor de potencial zeta do floco. A introdução do oleato de sódio modificou o potencial zeta do floco de positivo para

negativo, indicando que o oleato adsorveu-se na superfície do floco positivamente carregada, tornando a superfície do floco hidrofóbica e removendo-o completamente da solução.

PINFOLD (*apud* ZOUBOULIS, 1987) propôs três possíveis razões para a redução na remoção de íons metálicos por flotação iônica ou de colóides na presença de alta força iônica:

1- O potencial zeta das partículas é reduzido com o aumento da força iônica, resultando numa fraca interação entre o surfatante e as partículas;

2- A flotação de surfatante é mais rápida, provavelmente devido à redução da repulsão entre as bolhas;

3- As bolhas estão mais susceptíveis à ruptura e a drenagem é mais rápida, logo a redispersão ocorre mais livremente.

A literatura indica (PINFOLD, 1972 e GHAZY, 1995) que a flotação de precipitados é totalmente independente da força iônica.

### **3.6 Parâmetros Físicos do Processo**

#### **3.6.1 Altura da espuma**

A altura mínima da espuma é, geralmente, 10% da altura total da coluna. Entretanto, quanto maior a altura da espuma, maior será a quantidade necessária de coletor para tornar a estrutura da espuma mais estável (DUYVESTYEN, 1993). SREENIVASARAO *et al.* (1993) estudaram o efeito do tamanho da coluna de flotação, altura de espuma e tempo de drenagem na remoção de cobre utilizando dodecilsulfato de sódio e etanol como coletor e espumante, respectivamente. Quando a coluna menor foi utilizada, pode-se observar que o tempo de residência da bolha foi pequeno e, conseqüentemente, o tempo de drenagem não foi adequado, isto é, capaz de drenar todo o líquido antes da espuma chegar à zona de coleta. Além disso, aumentando a altura da solução na coluna, o tempo de drenagem torna-se menor, diminuindo assim, a remoção de cobre.

Espumas contendo uma quantidade mínima de água são desejáveis para que o processo de flotação iônica seja mais eficiente. Para que este fenômeno ocorra é necessário aumentar a altura da espuma para que a solução aquosa seja bem drenada (DUYVESTYEN, 1993; ENGEL *et al.*, 1991). À medida que o nível de solução aumenta na coluna, a zona de drenagem de espuma diminui. Como resultado, observa-se um tempo curto para drenagem antes da espuma ser coletada, conseqüentemente, uma espuma “molhada” é produzida não concentrando o íon metálico desejado (ENGEL *et al.*, 1991).

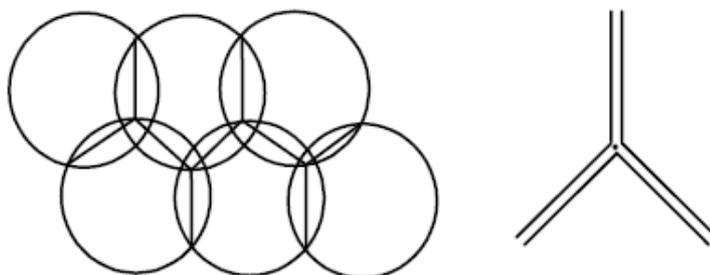
#### **3.6.2 Drenagem da espuma**

Uma vez que as bolhas foram formadas, estas tendem a coalescer (redução da área de superfície total e, portanto, da energia livre do sistema) e, se livres, a subir no líquido (segundo o "Princípio de Arquimedes"). A coalescência pode ser prevenida por “impurezas” ativas na superfície e a ascensão pela adesão a superfícies sólidas hidrofóbicas (LEJA, 1981).

A presença de um surfatante dissolvido na solução é capaz de retardar a coalescência das bolhas dando origem a uma espuma (LEJA, 1981; SEANG-BEUN e DINESH, 1991).

Na maior parte das espumas, as bolhas de gás são inicialmente esféricas, mas se arranjam em estruturas compactas onde as bolhas individuais estão separadas por um filme fino de líquido (ou lamelas). A diferença de pressão através das interfaces é, geralmente, muito pequena, tornando as bolhas de espuma esféricas em formas poliédricas (EVERETT, 1989).

O encontro de três filmes líquidos que separa uma bolha da outra ocorre em um ponto conhecido como borda de *Plateau* (Figura 6). Este ponto tem uma função importante no mecanismo de drenagem do filme, uma vez que a taxa de drenagem é fortemente dependente dos ângulos formados nesta borda (ADAMSON, 1990, GURURG *et al.*, 1995).



**Figura 6.** Esquema da Borda de *Plateau* (ADAMSON, 1990).

A drenagem da espuma é um processo hidrodinâmico complexo que acontece devido à redução de pressão na borda de *Plateau* envolvendo fluxo de líquido na lamela dentro da borda de *Plateau*, distribuição do líquido ao longo da coluna de espuma e sua drenagem pela influência das forças de sucção capilar e gravitacional (GURURG *et al.*, 1995; BHAKTA e RUCKENSTEIN, 1995; KHRISTOV e EXERROWA, 1995).

A estabilidade da espuma é afetada não só pelos efeitos puramente mecânicos como também pela drenagem do líquido na lamela, a difusão de gás através da lamela, a viscosidade da solução e a espessura da dupla camada elétrica (LEJA, 1981; EVERETT, 1989). A existência de um filme elástico é uma condição necessária para a produção de espuma, mas não é suficiente para a formação de uma espuma estável.

Para a espuma ser estável, devem estar presentes mecanismos que retardem a perda de líquido e gás bem como evitem a ruptura da lamela quando submetida a mecanismos de choque ou quando uma determinada espessura crítica (50 a 100Å) é atingida (LEJA, 1981).

A taxa de drenagem da espuma é afetada por diversos parâmetros como tamanho das bolhas, densidade da espuma (isto é, volume de líquido presente na espuma) e também pelas propriedades do líquido como viscosidade, tensão superficial, etc. (FORTES e CORGHLAN, 1994).

A drenagem do filme pode ocorrer por influência da gravidade e/ou tensão superficial. A drenagem por gravidade é importante quando as lamelas são grossas e por efeito da tensão superficial quando são finas. A viscosidade da solução espumante é o principal fator determinante da drenagem por gravidade em lamelas espessas. A drenagem por diferença de tensão superficial depende de gradientes de pressão em vários pontos na lamela. Quanto maior o tamanho da bolha na espuma, maior a tensão superficial da solução na lamela e maior a diferença de pressão causando drenagem. Outro fator determinante da estabilidade da espuma é a velocidade de difusão do gás de uma bolha para a outra através da lamela que as separa. A transferência de gás deve ocorrer através dos poros entre as moléculas dos surfatantes na superfície dos filmes. Um maior empacotamento da molécula do surfatante no filme decrescerá a velocidade de difusão do gás entre as bolhas. A resistência interfacial para difusão do gás aumenta com o aumento do número de átomos de carbono no grupo hidrofóbico do surfatante e com o decréscimo da massa molecular do grupo hidrofílico.

A repulsão eletrostática entre os dois lados do filme pode evitar o seu afinamento pelo menos no caso de surfatantes iônicos. A adição de eletrólitos causa compressão das duplas camadas elétricas associadas com a superfície do filme, decrescendo a mútua repulsão e diminuindo a estabilidade de espuma.

As propriedades espumantes da solução dos surfatantes podem ser totalmente modificadas pela presença ou adição de outros materiais orgânicos. Aditivos que decrescem a

tensão superficial de equilíbrio atuam como estabilizadores de espuma, aumentando a elasticidade do filme, decrescendo a CMC do surfatante e, portanto, abaixando a atividade do surfatante monomérico em solução (SEANG-BEUN e DINESH, 1991).

### 3.6.3 Porosidade do dispersor/tamanho da bolha

O tamanho da bolha tem uma função importante na eficiência da flotação iônica. Este tamanho é influenciado pelo método da geração de bolha, que pode ser por gás disperso, gás dissolvido ou eletrolítico, e pela presença de agentes ativos superficialmente, especialmente agentes espumantes (DUYVESTYEN, 1993). Para o processo por ar disperso, utilizam-se placas porosas de diferentes níveis de porosidade para a geração de bolhas. O tamanho das bolhas e, conseqüentemente, a eficiência da flotação são influenciados não somente pelo tipo de difusor utilizado na coluna de flotação, como também pela presença de surfatantes, altura da coluna e coalescência das bolhas (ZOUBOULIS, 1987, MATIS, e MAVROS, 1991).

ENGEL *et al.* (1991) estudaram a influência da porosidade na recuperação de íons de ouro. Esses pesquisadores concluíram que placas com porosidades mais grosseiras (Porosidade 1 - tamanho do poro entre 90-150  $\mu\text{m}$  ou Porosidade 2 - tamanho do poro entre 40-90  $\mu\text{m}$ ) produziam bolhas maiores, espumas mais secas e recuperações mais altas, devido à capacidade de suportar grandes quantidades de espuma arrastando quantidades significativas de solução aquosa, mesmo em altas vazões de gás. Entretanto, SEBBA (1962) mostrou que, em pequena escala, placas de porosidade 4 (tamanho do poro entre 10-15  $\mu\text{m}$ ) possuem melhor desempenho. Da mesma forma que SEBBA (1962), ZOUBOULIS *et al.* (1990) e KOUTLEMANI *et al.* (1994) comentam que um aumento na porosidade melhora a capacidade de remoção dos íons germânio, uma vez que o tamanho das bolhas diminui resultando em uma grande área superficial, conforme mostrado na Figura 7 (ZOUBOULIS *et al.*, 1990; MATIS e MAVROS, 1991).

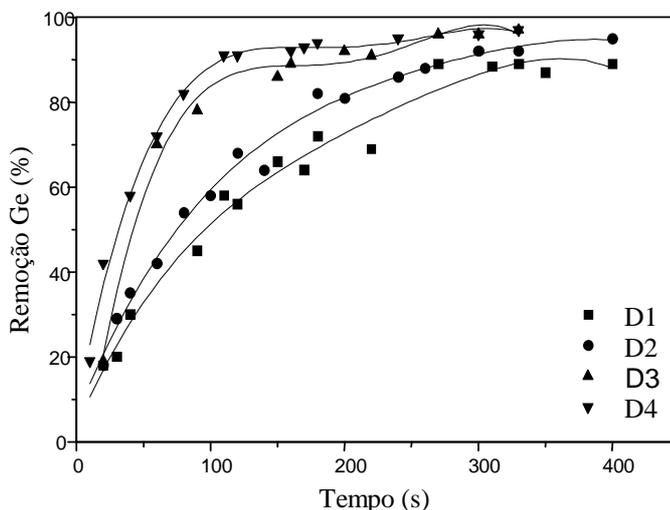
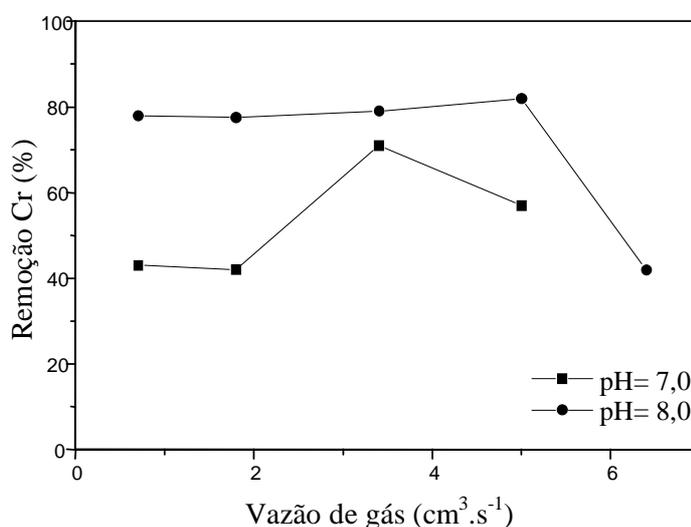


Figura 7. Remoção de germânio em função do tempo (ZOUBOULIS *et al.*, 1990).

### 3.6.4 Vazão de gás

À medida que o fluxo de gás aumenta, a recuperação das espécies torna-se mais rápida. Entretanto, em altas taxas de aeração, a remoção dos íons torna-se incompleta devido à redispersão do “sublate” na solução turbulenta e à formação de uma espuma com grande quantidade de água. A formação desta espuma diminui a recuperação das espécies, uma vez que os íons metálicos não estão sendo concentrados. Por outro lado, taxas de aeração baixas necessitam de tempo de retenção maior, isto é, se a forma de coleta depende do encontro do íon coletor e coligante na superfície da bolha, o tempo de residência das bolhas deve ser suficientemente alto para permitir que o processo se complete (DUYVESTYEN, 1993; PINFOLD, 1972; NICOL *et al.*, 1992). Se isto não acontecer, alguns surfatantes flutam sozinhos e então a remoção completa do íon em quantidade estequiométrica torna-se impossível. A Figura 8 mostra a influência da vazão de gás na remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  em diferentes valores de pH (ZOUBOULIS *et al.*, 1990).



**Figura 8.** Efeito da vazão de gás durante a flotação de  $\text{Cr}^{6+}$  ( $2 \times 10^{-4}$  moles. $\text{dm}^{-3}$ ) por ar disperso em diferentes valores de pH (DUYVESTYEN e DOYLE, 1994).

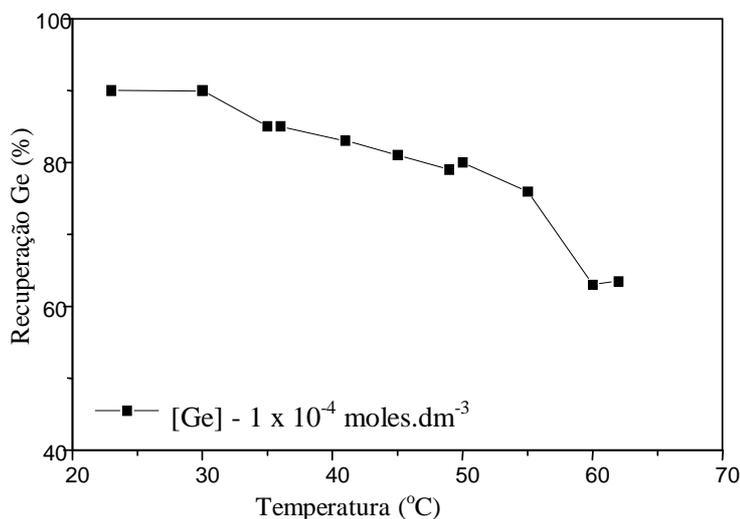
Os parâmetros tamanho das bolhas e vazão de gás geralmente influenciam significativamente a cinética do processo de remoção dos íons e, conseqüentemente, afetam o tempo de retenção dos metais na célula de flotação (ZOUBOULIS *et al.*, 1990; ZOUBOULIS e GOETZ, 1991).

### 3.6.5 Temperatura

A temperatura da solução afeta a flotação iônica modificando o caráter da espuma e a eficiência do processo. Em seus estudos, (PINFOLD, 1972 e GRIEVES *et al.*, 1976) sugeriram que a variação da temperatura, dentro da faixa investigada, não exerce influência significativa sobre a recuperação nos processos de flotação.

As variações de temperatura podem afetar as características físico-químicas do sistema como estabilidade da espuma, a quantidade de coletor que adsorve na bolha, a estabilidade do complexo coletor-coligante, a solubilidade do “sublate”, a viscosidade da solução e a tensão superficial da solução (ZOUBOULIS, 1987, MATIS. e MAVROS, 1991). Entretanto, este parâmetro é muito pouco estudado, possivelmente devido aos custos envolvidos no

aquecimento (ou resfriamento) do sistema em operações em larga escala. A Figura 9 apresenta o efeito da temperatura na flotação de germânio utilizando dodecilamina como coletor e ligante, respectivamente (MATIS e MAVROS, 1991). Um aumento na temperatura causa uma diminuição na remoção de germânio, provavelmente devido à adsorção, que é um processo exotérmico. Além disso, um aumento de temperatura leva à diminuição na quantidade de coletor presente na superfície da bolha. A baixa estabilidade da espuma e a alta solubilidade do precipitado formado são esperadas quando o aumento de temperatura ocorre.



**Figura 9.** Efeito da temperatura na flotação de germânio (MATIS e MAVROS, 1991).

### 3.7 Remoção de Metais

#### 3.7.1 Chumbo (Pb)

A produção mundial de chumbo é de aproximadamente 43 milhões de toneladas por ano. Na forma metálica ele geralmente é recuperado e reciclado, mas a maior parte do Pb usado na forma de composto é perdida para o meio ambiente.

O chumbo é vastamente usado na produção de baterias, soldas, ligas metálicas, protetor de cabos, pigmentos, inibidor de ferrugem, munição, vidraria e estabilizantes plásticos. O chumbo ocorre em uma variedade reduzida de minérios, sendo a galena a mais importante fonte primária de chumbo e principal fonte comercial (ASTDR, 1993 e W.H.O., 1995).

As principais propriedades do chumbo são: maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta densidade, alta opacidade aos raios X e gama, reação eletroquímica com o ácido sulfúrico e estabilidade química no ar, solo e água. O chumbo possui uma vasta aplicação na indústria química formando ligas com outros metais, presentes nas manufaturas das baterias e outros (W.H.O., 1995). As atividades de mineração e fundição de chumbo primário (minério) e o secundário (recuperação de sucatas e baterias) constituem importantes fontes poluidoras e os impactos dessas atividades persistem por muitos anos. As contaminações abrangem o ar, a água e o solo, contaminando assim, toda a cadeia alimentar (vegetais, animais e humanos), o que justifica a técnica de remediação das áreas contaminadas por chumbo usando a técnica da flotação por ar disperso.

A exposição direta ou indireta ao metal provoca algumas alterações nas pessoas, como por exemplo:

- A plumbemia, que reflete a dose absorvida de chumbo no sangue e a quantidade relativamente ativa no organismo (ZWENNIS *et al.*, 1990);
- A ASTDR (1993) cita estudos (MICHAELLIS *et al.*, 1991) que relatam aumento de casos de doenças cérebro vasculares associados à exposição ao chumbo, levando ao óbito.
- Efeitos cardiovasculares, gastrintestinais, renais, neurológicos, fraquezas nos membros inferiores e superiores, sonolência, nervosismo, destreza manual, impotência, fadiga, tontura, perda da memória, alucinações, tremores musculares e redução do QI em crianças, hiperatividade, falta de atenção e outros, sendo que os sintomas estão associados ao nível de chumbo presente no sangue (ASTDR, 1992, 1993, 2000);

Apesar de sua vasta aplicação, o chumbo é um veneno cumulativo, sendo que os mais susceptíveis a problemas de saúde são as crianças, fetos e mulheres grávidas. Seus efeitos no sistema nervoso central podem ser particularmente sérios. Os sinais de intoxicação aguda incluem inquietação, irritabilidade, curtos períodos de pouca atenção, dores de cabeça, cólicas abdominais, e encefalopatias. Estes sintomas ocorrem quando são atingidas concentrações de 100 a 120 µg de Pb/dL (decalitro) de sangue em adultos, sendo que em crianças isto ocorre em concentrações de 80 a 100 µg/dL de sangue (W.H.O., 1995).

No Brasil, CUNHA *et al.* (2003), verificaram na região do Alto Vale Ribeira (Adrianópolis, PR) níveis de chumbo no solo que variaram de 117,4 a 6.406 µg/g (mg/L), em uma área próxima a uma refinaria desativada de chumbo. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2001) estabelece para o chumbo concentrações máximas de 0,03 mg/L para as águas classificadas como doce e de 0,01 mg/L para as águas classificadas como salina e salobra. Em relação aos efluentes de qualquer fonte poluidora, o valor máximo estabelecido é igual 0,5 mg/L.

ROBERTSON *et al.* (1976), investigando a separação de zinco e chumbo por flotação de colóides sorventes, sugeriram que as baixas recuperações de Pb<sup>2+</sup> obtidas com a introdução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, utilizando DSS (dodecil sulfato de sódio) e FeCl<sub>3</sub> como coletor e coprecipitante, respectivamente, foram provavelmente devido à forte adsorção dos íons carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) nas partículas do floco carregadas positivamente, reduzindo sua carga elétrica e o potencial zeta.

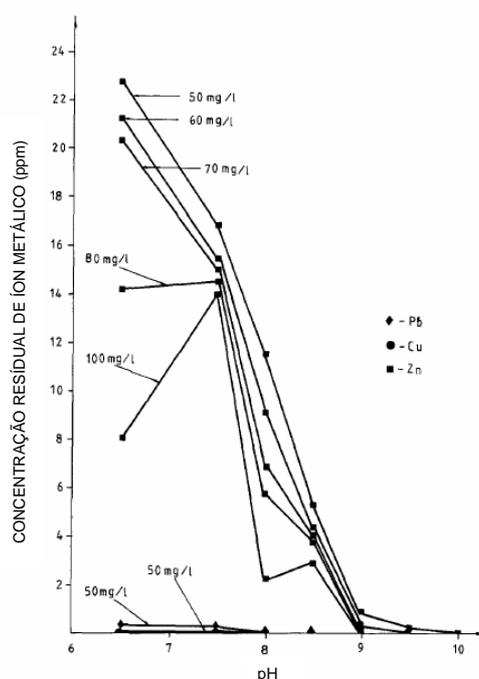
Métodos e técnicas de separação de cobre/chumbo foram bem documentados na literatura por SMITH (1976); MCQUISTON (1957); ROBERTS (1980) e BOLIN *et al.* (1991), especialmente os métodos envolvendo a depressão do chumbo e a flotação do cobre. No entanto, o dicromato de sódio é conhecido como um depressante ineficiente para o chumbo quando a mina explorada contém o cobre como mineral secundário (BULATOVIC *et al.*, 1982). O carboximetilcelulose (CMC) e fosfato de sódio foram avaliados como agentes complexantes para o dicromato, usado na separação do cobre/chumbo na mina que contém o mineral cobre como secundário. BULATOVIC *et al.* (2001) na mina de Raura (Peru), que contém depósitos de cobre, chumbo, zinco e prata, investigaram que a mistura de dicromato de sódio/ tiosulfato de sódio (RB depressante) resultou na melhor separação para o cobre/chumbo, enquanto o dicromato forneceu um rejeito pobre de chumbo.

SOMASUNDARAN *et al.* (1964); PREDALLI (1968) e CASES (1968), estudaram a seletividade de moléculas contendo mercaptobenzotiazol (MBT), aminotiofenol (ATP) e diferentes cadeias alifáticas por flotação. Verificou-se que os coletores MBT é seletivo ao Pb e que o ATP ao zinco. Os autores concluíram que no caso do MBT, as cadeias alifáticas com mais de três átomos de carbono asseguram a coleta e que o desempenho do coletor aumenta na presença de éter (átomo de oxigênio). E que para o ATP a presença da cadeia alifática e do éter são importantes para garantir a estabilidade da fase adsorvida e a seletividade aumenta com o aumento da cadeia carbônica.

BARBARO (1999), também investigou a seletividade do sistema Pb-Zn em presença de vários coletores do tipo mercaptobenzotiazol (MBT) e aminotiofenol (ATP), usados na flotação dos minerais chumbo e zinco. Foram realizados testes com seis réplicas para cada coletor e verificou-se que os coletores foram seletivos. A seletividade exibida pelos coletores foram então relacionados com a sua estrutura molecular, confirmando assim as pesquisas realizadas por SOMASUNDARAN *et al.* (1964); PREDALLI (1968) e CASES (1968).

DRYZMALA *et al.* (2003), empregaram a flotação diferencial no tratamento do concentrado industrial proveniente da flotação do cobre usando polissacarídeo como depressante e xantato (em presença de dextrina) como coletor, obtendo 80% de recuperação de Cu e Pb. Os autores concluíram que os polissacarídeos são reagentes promissores para a remoção do chumbo mineral do concentrado da flotação do cobre industrial contendo sulfeto de cobre, galena, e xistos betuminosos. Os experimentos foram realizados usando 2500 g/t de dextrina, 50 g/t de etil xantato de potássio, e 50 g/t do espumante ( $\alpha$ -terpineol). O pH de flotação foi entre 8,0 e 8,2.

ALEXANDROVA e GRIGOROV (1996) investigaram a flotação de precipitados e a flotação de colóides sorventes dos íons cobre, chumbo e zinco dissolvidos. Eles relataram que a coprecipitação de cada íon de metal pesado com hidróxido férrico é determinada como uma função do pH em solução com concentração inicial do íon metálico de 25 mg/L. Os resultados obtidos em diferentes valores de pH, ilustrados na Figura 10, mostraram que a coprecipitação do Cu e do Pb é completa pela adição de 50 mg/L de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  em pH de 7,5 - 10 e 100 mg/L de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  em pH = 6,5. Os Autores também investigaram os efeitos da adição do sal (sulfato de sódio -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e a concentração do coletor (oleato de potássio - KOL e etil xantogenato de potássio - KetX) na coprecipitação dos íons metais pesados. A eficiência da adsorção na flotação coloidal depende da concentração do sal e como resultado de estudos anteriores, a eficiência da coprecipitação é alta em concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  igual a  $5 \times 10^{-2}$  M (ALEXANDROVA *et al.*, 1993) e foi por esta razão que os autores mantiveram constante a concentração do sal. A força iônica é variada pela quantidade de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).



**Figura 10.** Efeitos da adição de  $\text{Fe}^{3+}$  na concentração residual de cada íon metal pesado. (ALEXANDROVA e GRIGOROV, 1996).

O oleato de potássio (KOL) é usualmente aplicado como coletor catiônico na flotação de colóides sorventes e na flotação de precipitados dos íons cobre com hidróxido férrico (coagulante), mas o KOL é também usado para melhorar a precipitação (MILOSHEV e NISHKOV, 1991). O etil xantogenato de potássio é usado como coprecipitante extra de  $Zn^{+2}$  na solução remanescente. A coprecipitação foi realizada com a adição de  $5 \times 10^{-2}$  M de  $Na_2SO_4$ , 100 mg/L de  $Fe^{+3}$ , pH entre 6,5 e 10 e diferentes concentrações do coletor KOL.

Os experimentos de flotação eletrolítica sob as mesmas condições da flotação por ar disperso alcançaram uma remoção de quase 100% do chumbo presente na solução, isso se deve a uma grande quantidade de bolhas pequenas que foram formadas, resultando em uma área de superfície maior (com mínima turbulência) durante a eletrólise.

YUAN *et al.* (2008) investigaram a evolução de um biosurfatante derivado da saponina (glicosídeos) na remoção de íons metálicos de um efluente diluído (Cd, Pb e Cu) por flotação iônica. Os parâmetros: pH da solução inicial, razão coletor-metal e força iônica influenciaram no desempenho da flotação em coluna ( $d_{in}=60$  mm) e a remoção máxima obtida do Pb, Cu e Cd foram 89,95%, 81,13% e 71,17%, respectivamente. A razão molar metal-coletor foi de 1:3. O biosurfatante desempenhou um bom papel na flotação iônica e poderia substituir os surfatantes químicos.

ASLAN e FIDAN (2008) otimizaram a flotação do Pb usando técnica estatística e programação quadrática. As variáveis analisadas foram: amil xantato de potássio (KAX) - coletor, sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) para alterar a força iônica e reguladores de pH. Os experimentos foram realizados usando o desenho fatorial Box-Behnken. A função resposta foi então otimizada usando o método de programação quadrática para a recuperação máxima de Pb dentro da faixa experimental estudada.

- Para pH=7, as condições ótimas foram: 100 g/t de KAX, 1250 g/t de  $Na_2S$  e o modelo previu 84,58% de remoção de Pb;

- Para pH=9, as condições ótimas foram: 212 g/t KAX, 1250 g/t de sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) e o modelo previu 47,44% de remoção de Pb.

### 3.7.2 Bário (Ba)

O mineral barita é um sulfato de bário ( $BaSO_4$ ) que pode ser encontrado em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares. A barita pura tem densidade em torno de  $4,5 \text{ g/cm}^3$  e contém 58,8% Ba, sendo a mais importante fonte comercial desse elemento. O bário também pode ser obtido a partir da witherita ( $Ba_2CO_3$ ), mas é um mineral raro com pouca importância econômica.

Atualmente, a barita é explorada em 66 países, sendo a China (3,5 Mt), a Índia (0,9 Mt) e os EUA (0,4 Mt) os maiores produtores e, também, os detentores das maiores reservas (SEARLS, 2004). Em termos mundiais, cerca de 90% da barita produzida destina-se ao uso de perfuração de poços de petróleo e parte significativa dos 10% restantes destina-se à manufatura de carbonato de bário para a fabricação de vidros de TV (GRIFFITHS, 1995 e HARBEN, 2002). No Brasil o perfil típico de consumo da barita tem a seguinte distribuição: indústria química 50%; indústria petrolífera 35%; outros (tinta, papéis, borracha, vidros, abrasivos etc.) 15% (VÉRAS, 2004). Sendo na indústria petrolífera o uso de maior importância da barita, devido às propriedades características de densidade elevada, pouca abrasividade, inércia química e não susceptibilidade magnética, a barita é amplamente utilizada como agente controlador da densidade das lamelas de perfuração de poços de petróleo e gás (LUZ e BALTAR, 2005).

O Bário não é considerado um elemento essencial para a nutrição humana, sendo que em altas concentrações, causa vasoconstrição, peristaltismo resultante do forte estímulo do músculo liso, convulsões e paralisias seguidas por estímulos do sistema nervoso central.

Dependendo da dose e da solubilidade do sal de Ba, pode ocorrer morte em alguns dias ou mesmo horas (W.H.O., 1995).

A flotação é usada para recuperação da fração fina descartada nas operações gravíticas ou como processo de beneficiamento de minérios contendo fluorita ou sulfetos. A seletividade barita/quartzo é conseguida com facilidade usando-se ácidos carboxílicos ou os seus sais (BALTAR e ALMEIDA, 1992; LENZO e SARQUIS, 1995), dodecil sulfato de sódio (HOLYSZ e CHIBOWSKI, 1992) ou sulfonatos (HOUOT *et al.*, 1984). Esses coletores adsorvem-se seletivamente na superfície da barita, formando sais de bário e conferindo-lhe a hidrofobicidade necessária à flotação. O uso de métodos não-convencionais, como aglomeração esférica (SADOWSKI, 1993), tem sido sugerido para a recuperação da fração ultrafina por agregação hidrofóbica (BALTAR e ALMEIDA, 1992).

Segundo BERNASCONI (1987), a flotação do íon bário com laurilsulfato de sódio como coletor foi estudada em solução aquosa (pH = 6 e 0,1 M) e em ácido nítrico (pH=1 e 0,1 M), usando a flotação por ar disperso (placa porosa fina de vidro, porosidade 4). O objetivo do autor foi definir os parâmetros básicos que poderiam facilitar o controle do processo. Esse controle dos mecanismos do processo de extração foi auxiliado com determinação da eletrocinética dos aglomerados Ba-DSS, da condutimetria, da tensão superficial e da turbidez.

GUIMARÃES e PERES (1999) estudaram a flotação de Barita e de Apatita com o emprego da flotação em coluna (batelada) da Empresa de Fertilizantes Serrana S.A. A flotação de barita foi realizada em pH=9,5 e foram estabelecidos limites máximos de tolerância dos íons cálcio (30 mg), magnésio (30 mg), fosfato (40 mg expressos com fósforo), fluoreto (50 mg). O coletor de barita usado foi flotinor S72 (Clariant) e o espumante Flotanol D14 (Clariant). Os autores concluíram que a utilização de água contendo íons dentro do limite de tolerância não prejudicou os processos de flotação de barita e apatita.

RÍSIA *et al.* (2007) investigaram o estudo de rotas de concentração para amostras de barita. Estudaram a flotação de quatro tipos de baritas, buscando-se um teor maior que 60% de BaO e menor que 6% de SiO<sub>2</sub> na recuperação. Realizou-se a flotação, testando-se diferentes reagentes e combinações desses reagentes. A presença de sulfetos nas amostras, levou à busca de sua retirada na flotação, a fim de melhorar a recuperação e o teor de BaO. A seletividade barita/quartzo foi obtida utilizando-se ácidos carboxílicos, dodecil sulfato de sódio e sulfonatos. Foi utilizada a flotação célula em Denver D12, variando o tipo de coletor, a proporção na mistura de coletores e a concentração do coletor para cada tipo de barita. Nas quatro amostras de barita, os melhores resultados obtidos demonstraram que o objetivo foi alcançado, ou seja, o teor de BaO ficou acima de 64%, o teor de SiO<sub>2</sub> abaixo de 3,3% e a recuperação de BaO acima de 79,4%. Para cada barita, porém, a rota de concentração foi diferente; na barita azul o cetil-estearil sulfato de sódio e o óleo de soja foram os melhores reagentes coletores, para a amostra de barita branca foi a mistura de sulfossucinato e ácido sulfônico que propiciou o melhor resultado, na barita T3 foi o óleo de soja e, na barita rejeito, o sulfossucinato. O principal mineral contaminante, quartzo, foi removido com bastante sucesso em todas as amostras. As baritas estudadas foram provenientes da Mineração Santa Rosa - Pequeri/MG, coletadas na região de Camamu/BA.

### 3.7.3 Zinco (Zn)

Os depósitos de zinco estão dispersos por todo o mundo, sendo muito comum encontrá-los associados ao ferro. Esses depósitos situam-se no Canadá (*British Columbia*), EUA (*Utah, Colorado e Idaho*), Peru (*Mina Cerro de Pasco*) e Austrália (*Broken Hill*) e tem a marmatita como mineral minério. Outro mineral de zinco, igualmente importante é a esfalerita (ZnS), sendo os maiores produtores de concentrados de zinco a partir deste mineral minério, Canadá (*Ontario e Quebec*), os EUA (*Missouri*), O Peru (Andes Centrais) e o Japão.

A willemita e a calamina, são minerais silicatados de zinco, que também contribuem com a produção do metal, sendo o Brasil o maior produtor.

O zinco é considerado o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorre em vários minerais e em diferentes formas (sulfetos ou carbonatos de Zn), seu maior uso é na galvanização de produtos de ferro (Fe), proporcionando uma cobertura resistente à corrosão. É utilizado em baterias, fertilizantes, aros e rodas de veículos, tintas, plásticos, borrachas, em alguns cosméticos como pós e bases faciais e produtos farmacêuticos como por exemplo, em complexos vitamínicos (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984; LESTER, 1987).

O zinco é um elemento essencial, com uma média diária indicada de 10 a 200 mg para os seres humanos, à maior parte do Zn que entra no organismo está relacionada à dieta, mais de 200 metaloenzimas requerem o Zn como co-fator. Porém a absorção excessiva do metal ao organismo pode levar a um quadro de intoxicação, resultando em sintomas como vômitos, diarreias e cólicas. A inalação de vapores de Zn produzidos nos processos de solda e fabricação de ligas de Zn causam grande irritabilidade e lesões ao sistema respiratório (Brito Filho, 1988).

No passado, os minerais de zinco eram processados por concentração gravítica, meio denso e forno *Waelz*. Com a diminuição do conteúdo de zinco e aumento da quantidade de finos no minério, além do alto custo operacional do forno *Waelz*, tornou-se inviável a utilização desses processos. Diversos pesquisadores desenvolveram estudos envolvendo o melhor caminho para concentrar os minerais de zinco. Dentre os vários estudos realizados com minérios de oxidados de zinco, a flotação provou ser o processo mais eficiente.

Os processos gravíticos usados para concentrar minérios oxidados de zinco apresentam recuperações e seletividade baixa, além disso, não são adequados para tratar minérios oxidados de zinco a baixo teores e requerem uma deslamagem rigorosa. A flotação é o processo mais indicado para tratar esse tipo de minério, pois é economicamente viável e possibilita o descarte de uma quantidade de massa menor na deslamagem. A concentração de minérios de zinco de baixo teor por flotação permite melhor aproveitamento e um aumento das reservas desses minérios (BORGES E PERES, 1993).

Várias linhas de flotação de minérios de oxidados de zinco foram pesquisadas, tais como:

- Flotação com coletores aniônicos;
- Mercaptanas (6 a 7 carbonos), xantatos de cadeias mais longas, ácidos graxos e ditiocarbamatos;
- Flotação da ganga ou de alguns minerais componentes da ganga com coletores diversos;
- Flotação catiônica com sulfetização prévia.

Segundo pesquisas, a flotação catiônica com sulfetização prévia, usando como coletor uma amina primária, alquilamina, é a opção mais adequada para concentrar minérios oxidados de zinco. Os reagentes utilizados no início foram xantatos mais poderosos e mercaptanas, mais tarde aminas graxas. A sulfetização com Na<sub>2</sub>S foi considerada necessária pois estas condições tornaram possível a flotação de carbonatos e silicatos de zinco (REY *et al.*, 1954).

Estudos de flotação realizados com minério contendo carbonato de zinco usando etilxantato de potássio como coletor e sulfidril e íons de cobre como ativadores apontaram a possibilidades de flotar os grãos finos de ZnCO<sub>3</sub>. Tal enriquecimento requer moagem dos grãos minerais abaixo de 75µm, e uso de consideráveis concentrações de íons ativadores (Cu<sup>2+</sup> e HS<sup>-</sup>) e coletor (EtX<sup>-</sup>). Além disso, a espessura da camada de Cu<sup>2+</sup> e HS<sup>-</sup> na superfície do mineral alcança o valor de cobertura da monocamada de 40 para obter uma boa flotação (JANUSZ *et al.*, 1983).

REY e RAFFINOT (1953) mostraram que mercaptanas e xantatos com seis ou mais átomos de carbono na molécula têm um efeito de coleta nos minerais de zinco. Eles

concluíram que outros radicais tiveram um efeito similar quando eles foram combinados com ação sulfetizante. Este é o caso de aminas primárias e ditiocarbamatos. Em testes de flotação com minério de *San Giovanni* e *Buggeru* com um acetato de amina primária, prévia deslamagem e sulfetização foram obtidos teores de zinco de 43,38 e 40,9% e recuperações de 80,5 e 82,5%, respectivamente.

Segundo BILLI (1957), na flotação com minério oxidado de zinco de Gorno, usando uma deslamagem inicial e condicionamento da polpa aquecida a 50°C com sulfeto de sódio e silicato de sódio em pH 11, seguido por flotação a 45% de sólidos com amil xantato de potássio de sulfato de cobre, conseguia-se obter uma recuperação de 76,4%.

CICCU *et al.*, (1979) alcançaram resultados de 40% de zinco no concentrado e recuperação de 71,6% com um minério oxidado de zinco de baixo teor (Sardenia), utilizando 100g/t de silicato de sódio, 2500g/t de Na<sub>2</sub>S e 120g/t de dodecilamina.

REY *et al.*, (1954), testaram mais 50 diferentes tipos de aminas catiônicas. A conclusão foi que sais amônio quaternário, aminas secundárias e terciárias não têm poder de coleta. Resultados satisfatórios foram obtidos apenas com aminas primária. Entre estas, as aminas alifáticas foram excelentes, ao passo que as aminas aromáticas tais como anilina, toluidina, xilidina e benzidina não mostraram poder de coleta.

O maior problema relacionado com a flotação de minério silicatado de zinco brasileiro é o fenômeno de “*slime-coating*”, ou seja, recobrimento das partículas maiores pelos finos ou lamas causado pela grande presença de lamas dolomíticas na polpa de minério.

Esses finos alteram as características de superfície de partículas, além disso, sua grande superfície específica aumenta a reatividade, causando uma elevação considerável no consumo de reagentes (GALLERY *et al.*, 1985). MALGHAN (1986) também chama a atenção para o efeito deletério da presença de lamas, salientando que as mesmas aumentam o consumo de sulfeto de sódio.

Rey *et al.* (1954) citam que a flotação pode ser realizada na presença de lamas se estas são condicionadas e neutralizadas de forma correta. Isto deve ser feito pelo uso de carbonato de sódio e silicato de sódio, polifosfatos (calgon), e alguns colóides protetores orgânicos, tais como, amido e carboximetilcelulose. Em alguns casos as lamas são tão nocivas que é melhor deslamar o minério antes de flotar. FORMANEK (1967) *apud* REY *et al.*, (1979) testou grandes séries de compostos de aminas graxas que diferenciavam no número de átomos de nitrogênio na estrutura e, em certos casos, contendo oxigênio ou enxofre na molécula. Do ponto de vista prático, os resultados mais significativos foram que tioaminas (enxofre) podem ser usados de pH 8-8,5 (economia de sulfeto de sódio) e que amido-aminas (oxigênio) são muito menos sensível às lamas que as aminas graxas normais (REY *et al.*, 1979)

### 3.8. Coagulação

Quando um efluente a ser tratado apresenta partículas finas (suspensões coloidais) que apresentam grande estabilidade devido a sua pequena dimensão e a existência de cargas superficiais que promovem a sua repulsão, os métodos físicos de separação somente não são efetivos. Um dos métodos utilizados para desestabilizar essas suspensões é a coagulação através da adição de produtos químicos.

O termo coagulação é originário do latim *coagulare*, que significa “manter-se junto”. Esse processo descreve o efeito produzido pela adição de um produto químico sobre uma dispersão coloidal, resultando na desestabilização das partículas através da redução das forças que tendem a manter as mesmas afastadas (BAUMANN, 1971).

As partículas coloidais que conferem turbidez e cor, principalmente em águas naturais, são carregadas negativamente. A desestabilização por meio da adição de produtos químicos

adequados na água provoca a aglomeração das partículas para posterior remoção por meio de sedimentação, flotação ou filtração (CARDOSO, 2003).

Estudos sobre a cinética das reações, estabilidade das partículas e química da coagulação são de fundamental importância para a otimização deste processo. A compreensão da coagulação melhorou muito com os trabalhos realizados sobre o Potencial Zeta, a desestabilização das partículas e o tempo de formação dos flocos, bem como a otimização da intensidade da mistura, determinando os gradientes de velocidades mais adequados no processo de coagulação (DI BERNARDO, 1993).

Segundo AZEVEDO NETTO (1976): “*coagular significa reduzir o Potencial Zeta a tal ponto que se consiga a união das partículas coloidais produzindo flocos*”.

Alguns passos são necessários para se obter a coagulação-floculação, tais como:

- Redução do Potencial Zeta;
- Fornecimento de energia para provocar agitação que acarrete maior número de choques;
- Adição de produtos químicos que auxiliem na formação de aglomerados de partículas.

### 3.8.1 Potencial zeta

A medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta e o meio líquido no qual se desenvolve é chamada de Potencial Zeta e mede o potencial de uma partícula em movimento livre em um líquido. As forças eletrostáticas atraem os íons de carga contrária ao colóide, enquanto que a agitação térmica e o movimento browniano são responsáveis pela distribuição homogênea na massa líquida. Esse sistema composto de cargas, superfície do colóide e camada do sinal contrário, é chamado de dupla camada.

O Potencial Zeta é uma função da carga da camada difusa e sua extensão é proporcional à velocidade, ou seja, quanto maior a densidade e extensão da camada difusa, maior será a velocidade da partícula dispersa sob a ação de um campo elétrico, ao passo que o atrito entre as partículas e o líquido que contém a camada difusa será menor (AZEVEDO NETTO, 1976).

O Potencial Zeta é positivo quando as partículas migram do pólo positivo para o pólo negativo, e negativo quando ocorre o contrário.

As forças de *Van der Waals*, mais representativas que as forças gravitacionais, diminuem à medida que aumenta a distância entre as partículas, não tendo efeito significativo, a não ser quando as partículas estão muito próximas.

Quando estão muito próximas, as forças de *Van der Waals* provocam a aderência entre as partículas formando aglomerados passíveis de serem removidos. Para que isso ocorra, é necessário reduzir a força de repulsão eletrostática, ou seja, o Potencial Zeta.

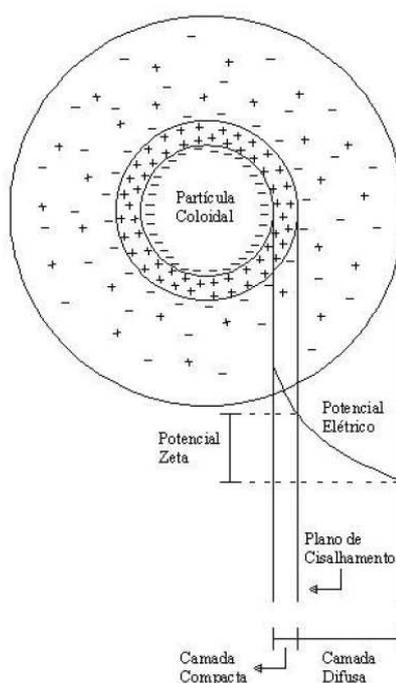
A dupla camada elétrica é formada por duas superfícies de cargas elétricas opostas mantidas por forças eletrostáticas. A concentração das cargas contrárias diminui exponencialmente entre as fronteiras da camada compacta e da camada difusa até igualar a concentração de cargas da solução, intervalo esse em que o potencial elétrico formado é conhecido como Potencial Zeta. A dupla camada elétrica exerce uma significativa importância, pois é responsável pela estabilidade do sistema coloidal, tornando impossível sua separação do líquido por meio de decantação (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991).

A desestabilização das partículas coloidais ocorre pelas forças de gravidade, *Van der Waals* e pelo movimento Browniano. O trabalho necessário para manter afastadas duas partículas coloidais, partindo-se de uma distância infinita, chama-se potencial de repulsão e, tanto maior será essa força quanto menor for a distância entre as partículas.

À medida que aumenta a concentração iônica da camada difusa, diminui o Potencial Zeta. Com isso, ocorre uma redução das forças de repulsão, possibilitando a aglomeração das partículas mediante aumento da concentração eletrolítica da solução ou através da neutralização das cargas com adição de íons com cargas opostas, por meio de coagulantes químicos ou polieletrólitos.

### 3.8.2 Mecanismo da coagulação

Grande parte das partículas presentes na água encontra-se carregada eletricamente com carga negativa. Os íons positivos dissolvidos na água, atraídos pela carga elétrica da partícula, formam uma camada “rígida”, compacta, denominada camada de Stern, que se caracteriza por mover-se junto com o colóide. No plano de cisalhamento da camada dos íons positivos se inicia a camada difusa, ou camada de Gouy-Chapman, onde a concentração de íons diminui com o aumento da distância em relação à superfície da partícula (MASSCHELEIN, 1992). A Figura 11 mostra a configuração da dupla camada elétrica.



**Figura 11.** Representação do comportamento da configuração da Dupla Camada Elétrica (SENA, 2005).

A camada difusa resulta da atração eletrostática de contra-íons, da repulsão eletrostática de íons de carga igual a da partícula e da difusão térmica ou molecular (AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1990). Em função da distribuição de cargas da partícula, ao longo da camada difusa desenvolve-se uma diferença de potencial que é responsável por manter as partículas de cargas similares afastadas, evitando a agregação das mesmas.

A desestabilização das partículas coloidais, que consiste em minimizar ou eliminar as forças de repulsão entre elas, pode ocorrer de diferentes formas. Os mecanismos de desestabilização das partículas podem ser: compressão da dupla camada elétrica; adsorção e neutralização da carga; varredura; adsorção e formação de pontes.

O fenômeno da coagulação caracteriza-se pela alteração da força iônica do meio. Em tratamento de água e efluentes isto é feito, principalmente, pela adição de sais de alumínio ou de ferro ou de polímeros sintéticos.

A literatura apresenta quatro principais formas de desestabilização de partículas coloidais (FERREIRA *et al.* 1997; CUBAS, 1999 e HASSEMER, 2000):

a) Compressão da Camada Difusa

A introdução de um eletrólito indiferente num sistema coloidal causará um aumento na densidade de cargas na camada difusa e diminuirá a “esfera” de influência das partículas, ocorrendo a coagulação por Compressão da Camada Difusa. Concentrações elevadas de íons positivos e negativos acarretam acréscimo do número de íons na camada difusa que, para manter-se eletricamente neutra, tem seu volume reduzido, de tal modo que as forças de *Van der Waals* sejam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática. Dois aspectos são importantes nesse mecanismo de coagulação:

- para haver a coagulação, a quantidade de eletrólitos é praticamente independente da concentração de colóides na água.

-para qualquer quantidade adicionada de eletrólitos, é impossível causar a reestabilização das partículas coloidais, ou seja, a reversão da sua carga, que passa a ser positiva.

b) Adsorção e Neutralização de Cargas

O mecanismo de adsorção-neutralização de carga é muito importante quando o tratamento é realizado através da tecnologia de filtração direta, pois as partículas desestabilizadas são retidas no meio filtrante.

A desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente. As interações entre coagulante e solvente são responsáveis pela adsorção do coagulante na interface colóide-água. No caso de espécies hidrolisadas de alumínio e ferro ou de polímeros sintéticos catiônicos, é comum ocorrer a adsorção específica, causada pela interação entre coagulante e colóide.

c) Varredura

A formação de precipitados do tipo  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  poderá ocorrer dependendo da quantidade adicionada destes sais, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água. As partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados e, como este mecanismo não depende da neutralização da carga dos colóides, a condição ótima da coagulação pode não corresponder àquela em que é mínimo o potencial zeta.

O mecanismo de varredura é intensamente utilizado nas estações de tratamento em que se tem a floculação e a sedimentação antecedendo a filtração, pois os flocos resultantes são de maior tamanho e apresentam velocidades de sedimentação relativamente maiores do que os dos flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção-neutralização.

d) Adsorção e Formação de Pontes

Este mecanismo é desenvolvido por intermédio da utilização de compostos orgânicos utilizados como coadjuvantes de coagulação.

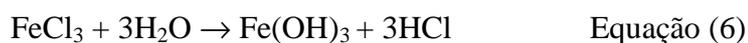
Existe uma variedade significativa de compostos orgânicos sintéticos e naturais caracterizados por grandes cadeias moleculares, que apresentam sítios ionizáveis ao longo da cadeia e atuam como coagulantes.

### 3.8.3 Coagulantes

A escolha do coagulante e sua aplicação é muito importante no tratamento de efluentes industriais. Os coagulantes podem ser classificados em polieletrólitos ou auxiliares de coagulação e coagulantes metálicos (LEME, 1990). Os coagulantes mais empregados são os inorgânicos (sais de alumínio e ferro), como por exemplo, o sulfato de alumínio, o cloreto férrico e o sulfato férrico.

- Cloreto férrico

A equação 6 refere-se à reação de hidrólise do cloreto férrico, sendo esta, a responsável pela formação de hidróxido de ferro, que possui ação coagulante sobre as partículas:



### 3.9 Floculação

Processos de floculação e flotação na indústria mineral são principalmente concebidos para separar uma partícula da outra. Em contrapartida, para o tratamento de águas residuais, a flotação é projetada para remover todas as partículas, geralmente encontradas em emulsão muito fina, sólidos em suspensão, microorganismos e dispersões coloidais. Assim, os processos são otimizados pela máxima recuperação de água limpa com a menor concentração de poluentes e de lamas contendo baixo percentual de sólidos (ou óleos) (RUBIO, 2003).

A floculação consiste na agregação das partículas já desestabilizadas, resultante do choque entre as mesmas, formando partículas maiores e mais densas (microflocos), passíveis de separação. Ocorre sob condições de agitação lenta. Os gradientes que produzem tensão cisalhante nos flocos existentes são limitados para que não ultrapassem a capacidade de resistência ao cisalhamento dessas partículas.

A representação matemática da floculação tem sido baseada considerando o processo em duas etapas: transporte e atração. O transporte levando à colisão das partículas é realizado devido à variação da velocidade do fluido/ partícula resultante de:

- a) movimento Browniano das partículas (floculação pericinética);
- b) gradientes de velocidade devido à agitação (floculação ortocinética);
- c) diferenças na velocidade de sedimentação/flotação das partículas individualmente (sedimentação diferencial).

A atração é então parte de um número de pequenas forças variáveis geralmente pertencentes à natureza da superfície da própria partícula. Os dois preceitos são sucintamente expressos como uma taxa de sucessivas colisões entre partículas de diferentes tamanhos. Os tamanhos das partículas envolvidas na colisão têm um efeito significativo nos valores de várias taxas de floculação (THOMAS *et al.*, 1999).

Relações complexas existem entre os numerosos fatores que afetam o fenômeno da floculação. Estes fatores podem ser: o sistema químico, incluindo o tipo e concentração do coagulante, pH, alcalinidade, tipo e concentração de íons no meio líquido; heterogeneidade de uma suspensão em relação ao tipo, tamanho e fração de volume de partículas; e o tipo de reator incluindo o grau de mistura e variação na escala e intensidade da turbulência (AYOUB, 1996).

O pH de floculação do meio líquido é muito importante. Uma faixa pH entre 6 e 7 é dita como a mais adequada para floculação com alumínio, mas sais de ferro como cloreto

férrico e sulfato férrico fornecem uma variação muito grande de pH para a formação dos flocos. Deve ser notado que a variação do pH ótimo depende dos tipos de sólidos suspensos e da temperatura do meio líquido, especialmente na floculação com alumínio (MCCONHACHIE *et al.*, 1999).

O efeito da temperatura no processo de floculação também é muito importante. O tempo de formação dos flocos é muito menor em meio líquido frio quando o alumínio é usado como coagulante. Entretanto, o uso de coagulante férrico em meio líquido frio geralmente resulta em uma rápida formação de flocos e a turbidez se mantém igual ou menor do que a floculação com alumínio em meio líquido quente (ERNEST *et al.*, 1995).

Em velocidades mais elevadas, o escoamento apresentará comportamento laminar somente nas paredes do tubo enquanto que no restante do tubo, o fluido apresentará flutuações caóticas em todas as direções, tornando-se turbulento. Os choques entre partículas podem ocorrer entre íons, moléculas, colóides e partículas em suspensão. A agitação aumenta a probabilidade de colisões entre as partículas facilitando a agregação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios de flotação por ar disperso foram realizados em uma coluna de acrílico modular em escala de bancada. Para estes ensaios foram necessários o uso de reagentes e equipamentos que estarão listados abaixo.

### 4.1 Reagentes

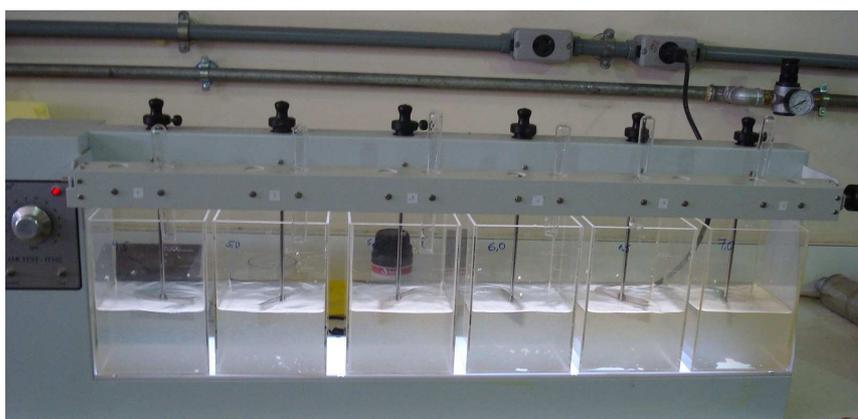
- Dodecil sulfato de sódio, DSS, ( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ), Marca B' HERZOG, utilizado como coletor e espumante na flotação.
- Sulfato de Chumbo II, ( $PbSO_4$ ), (99%), P.A, Marca VETEC, utilizado para sintetizar o efluente utilizado na flotação.
- Sulfato de Bário, ( $BaSO_4$ ), P.A., Marca ISO FAR, utilizado para sintetizar o efluente utilizado na flotação.
- Sulfato de Zinco P.A. ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), Marca VETEC, utilizado para sintetizar o efluente utilizado na flotação.
- Cloreto Férrico, P.A ( $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ ), Marca ISO FAR, utilizado como sorvente e coágulo transportador dos metais.
- Hidróxido de sódio, (NaOH), Marca VETEC, utilizado para ajuste de pH.
- Água deionizada, utilizada para a preparação dos efluentes sintéticos e lavagem de vidrarias.
- Efluente sintético, que simula o efluente proveniente da lavagem do solo, contendo íons metálicos Ba, Pb e Zn simultaneamente com concentração de 15 mg/L.
- Efluente sintético contendo íons metálicos Pb com concentração de 15 mg/L, utilizados nos ensaios exploratórios do íon chumbo;
- Efluente sintético contendo íons Ba com concentração de 15 mg/L, utilizados nos ensaios exploratórios do íon bário.
- Efluente sintético contendo íons Zn com concentração de 10 mg/L, utilizados nos ensaios exploratórios do íon Zinco.

**Tabela 4:** Concentrações dos reagentes utilizados.

Metal	Sal metálico (mg/L)	DSS (mg/L)	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (mg/L)
Chumbo (Pb)	22,17 PbSO <sub>4</sub>	84,34	50
Zinco (Zn)	43,97 ZnSO <sub>4</sub>	132,1	20
Bário (Ba)	25,45 BaSO <sub>4</sub>	94,38	50
(Pb, Zn e Ba)	(22,17 PbSO <sub>4</sub> + 43,97 ZnSO <sub>4</sub> + 25,45 BaSO <sub>4</sub> )	310,48	120

## 4.2 Equipamentos

- Balança Analítica AG 200 GEHAKA, utilizada para obtenção de massa com alta exatidão.
- Medidor de pH HANN pH 21 pH / mV meter, utilizado para ajuste do pH.
- Coluna de Flotação por Ar disperso, utilizada no estudo do mecanismo de flotação por ar disperso para remoção de Pb, Ba e Zn.
- Rotâmetro, utilizado para medir o fluxo de ar na entrada da coluna de flotação.
- Compressor WAYNE modelo W- 840, utilizado como fonte de ar para a coluna de flotação por ar disperso.
- *Jar test*, mostrado na Figura 12: utilizado para determinar a dosagem ótima do coagulante a ser adicionado na solução sintetizada.
- Espectrofotômetro de Absorção atômica, utilizado para determinar quantitativamente a presença de metais.



**Figura 12.** Equipamento de *Jar Test* utilizado nos ensaios (MARTINS, 2009).

### 4.3 Procedimentos dos ensaios de flotação por ar disperso

Os ensaios de flotação envolveram etapas prévias de coagulação/Floculação. Para tal foram realizados testes com o auxílio do *jar test* para a determinação da dosagem do cloreto férrico a ser usado no preparo da solução de zinco. Para as soluções de chumbo e bário utilizou-se a concentração estudada em MARTINS (2009). Os ensaios de *jar test* ocorreram da seguinte maneira:

1. Seis soluções com 10 mg/L de zinco foram preparadas e transferidas para o jar test.
2. A determinação da dosagem ótima de cloreto férrico foi feita por tentativa e comparação. Para tal foram testadas inicialmente cinco concentrações. 20, 40, 60, 80 e 100 mg/L de cloreto férrico.
3. O ajuste de pH foi necessário e para isto foram testadas 3 concentrações de hidróxido de sódio. 15, 20 e 25 mg/L de NaOH.
4. O sistema de agitação iniciou-se com 180 rpm no primeiro minuto e reduzido para 80 rpm durante os próximos quinze minutos.
5. Das cinco concentrações testadas teve-se bons resultados de coagulação e floculação as de 20 e 40 mg/L de cloreto férrico para qualquer concentração de Hidróxido de Sódio.
6. Para a confirmação dos resultados, foram testadas novas concentrações. 10, 20,30,40 e 50 mg/L de cloreto férrico.
7. Confirmou-se os melhores resultados para 20 mg/L de cloreto férrico para qualquer concentração de hidróxido de sódio. Sendo 15mg/L a concentração utilizada.

A razão molar entre o metal/coletor não foi objetivo deste estudo, visto que em MARTINS (2009) foram realizados estudos avaliando a influência da razão coletor/coligante e o melhor resultado foi obtido com a proporção molar de um de metal para três de coletor. O mesmo foi feito para o preparo das soluções em estudo. Após a determinação das concentrações dos reagentes a serem utilizados iniciou-se o procedimento de flotação por ar disperso.

O sistema de flotação por ar disperso proposto para o tratamento do efluente de chumbo, bário e zinco está representado na Figura 13. O equipamento usado para o tratamento do efluente é composto por uma coluna de flotação de 1 m de altura e 10 cm de diâmetro interno, com capacidade em torno de 5 L, além de um compressor de ar como fornecedor da fração gasosa e um rotâmetro para controle da vazão de ar.

A coluna de flotação utilizada nos testes foi projetada e construída em acrílico, a base da coluna é constituída por um meio poroso, que serve como dispersor das bolhas de ar, conforme o trabalho desenvolvido por PUGET *et al.*, (2005).

O efluente a ser tratado era preparado no Laboratório de Controle Ambiental (LCA) da UFRRJ a partir de soluções contendo 15mg/L de chumbo, 15mg/L de Bário e 10mg/L de zinco. Para isto usou-se o Sulfato de Chumbo ( $PbSO_4$ ), Sulfato de Bário ( $BaSO_4$ ), Sulfato de zinco ( $ZnSO_4$ ), Dodecil sulfato de sódio, DSS, ( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ) como coletor e espumante na flotação e cloreto férrico, P.A. ( $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ ), como sorvente e fonte do coágulo transportador dos metais, uma vez que a flotação em estudo também envolveu etapas de coagulação/floculação. Os reagentes foram previamente pesados em uma balança analítica e eram preparadas soluções contendo 5 L do efluente sintético.

Após o preparo do efluente sintético contendo íons de chumbo, bário e zinco, era necessário o ajuste do pH com ácido sulfúrico 0,01 M e hidróxido de sódio 0,1 M. Foram

realizados experimentos com os seguintes valores iniciais de pH: pH = 4,0; pH = 6,0; pH = 8,0 e pH = 10,0.

Após montagem da coluna flangeada (Figura 13), o efluente era alimentado pela parte superior e através do compressor, o ar era injetado pela base permeando a placa de vidro sinterizado a uma vazão de 0,24 L/s.

O tempo de flotação inicialmente proposto era de duas horas. Eram coletadas nove amostras em cada ponto de saída da coluna (alturas de 35 cm, 55 cm e 75cm), totalizando vinte e nove amostras para análise. A primeira coleta era feita nos primeiros cinco minutos, as próximas eram coletadas a cada quinze minutos próximos até totalizar duas horas de experimento.

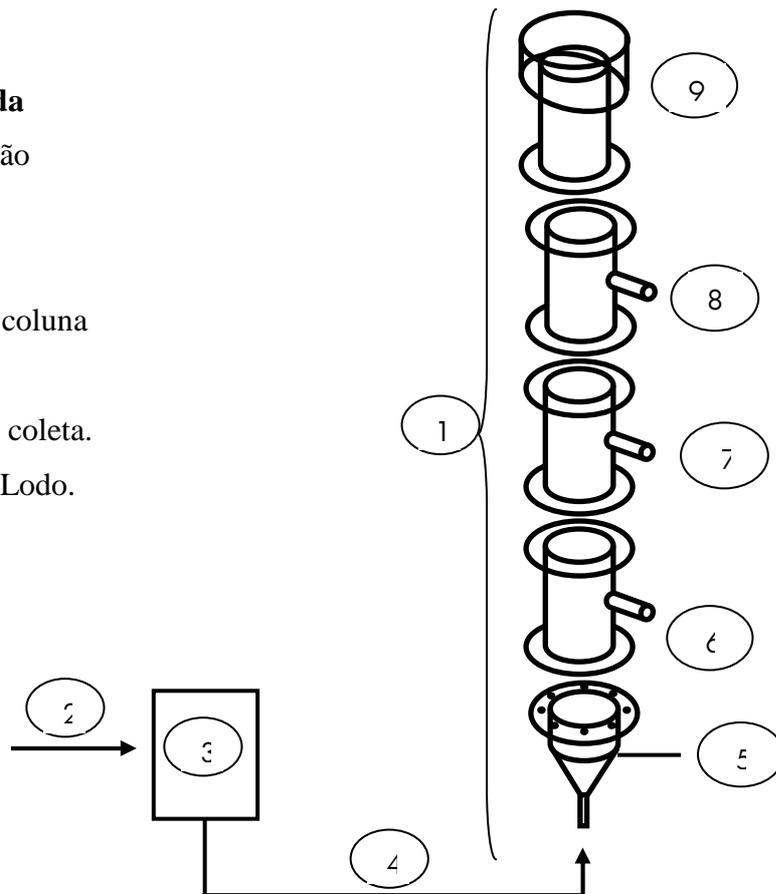
As amostras coletadas foram analisadas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (SpectrAA 55B, comprimento de onda 217 nm, lâmpada de catodo oca e água destilada, cuja absorbância é zero, como branco durante as análises.).

A eficiência de remoção dos metais foi calculada a partir da equação 7 que consiste em uma função que envolve a concentração do metal na alimentação e no efluente clarificado.

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{c}{c_a}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação (7)}$$

**Legenda**

- 1. Coluna de flotação
- 2. Entrada de ar
- 3. Rotâmetro
- 4. Saída de ar para coluna
- 5. Placa Porosa
- 6, 7, e 8. Pontos de coleta.
- 9. Reservatório do Lodo.



**Figura 13.** Esquema Flotação por ar disperso

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de flotação por ar disperso para remoção de chumbo, bário e zinco estão representados sob a forma de gráficos que apontam a eficiência de remoção em função das variáveis estudadas.

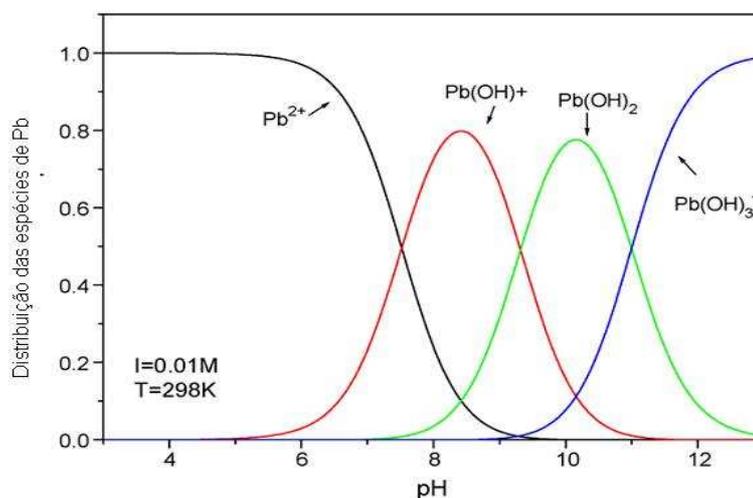
As discussões estarão organizadas de acordo com os objetivos do trabalho. Primeiramente os resultados obtidos nos ensaios para remoção de cada metal isoladamente e em seguida os resultados obtidos nos ensaios com o efluente sintetizado que simula o efluente gerado na lavagem do solo contaminado por chumbo, bário e zinco.

### 5.1 Condições ótimas de flotação do íon chumbo isoladamente.

A análise de desempenho do equipamento foi feita considerando como parâmetros o pH, a altura da coluna, o tempo de flotação e o tamanho de bolha.

O pH é um parâmetro químico largamente estudado pela maioria dos pesquisadores, pois a variação do mesmo pode alterar a natureza das espécies iônicas na solução e isso pode afetar a recuperação das espécies pretendidas (DUYVESTYEN, 1993 e PINFOLD, 1972).

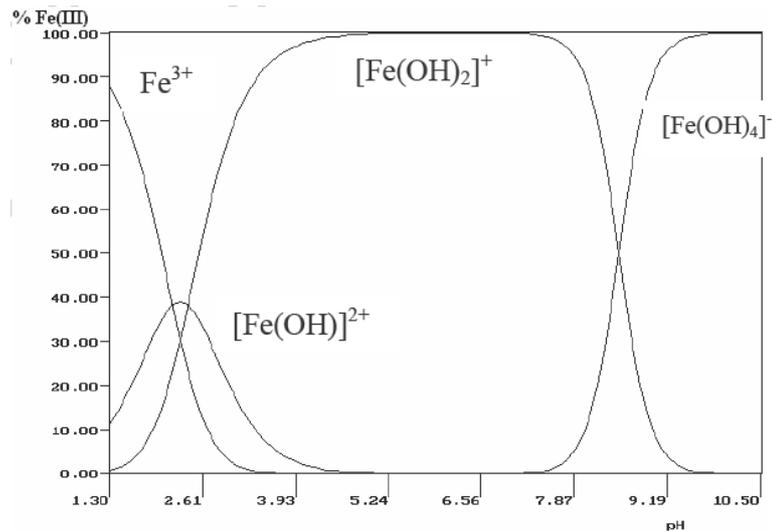
De acordo com o diagrama de especiação do chumbo, mostrado na Figura 14, observa-se a distribuição das espécies de chumbo em função do pH. Para valores de  $\text{pH} < 6,0$ , a Figura 14 mostra o predomínio da espécie  $\text{Pb}^{2+}$  e para valores de  $\text{pH} > 6,0$ , o diagrama mostra uma distribuição mais específica das espécies de chumbo ao longo da faixa de pH, o que justificaria uma investigação desnecessária na faixa de  $\text{pH} < 6,0$ . (DI XU *et al.*, 2008).



**Figura 14.** Diagrama de especiação do  $\text{Pb}^{2+}$  como função do pH (MARTINS, 2009).

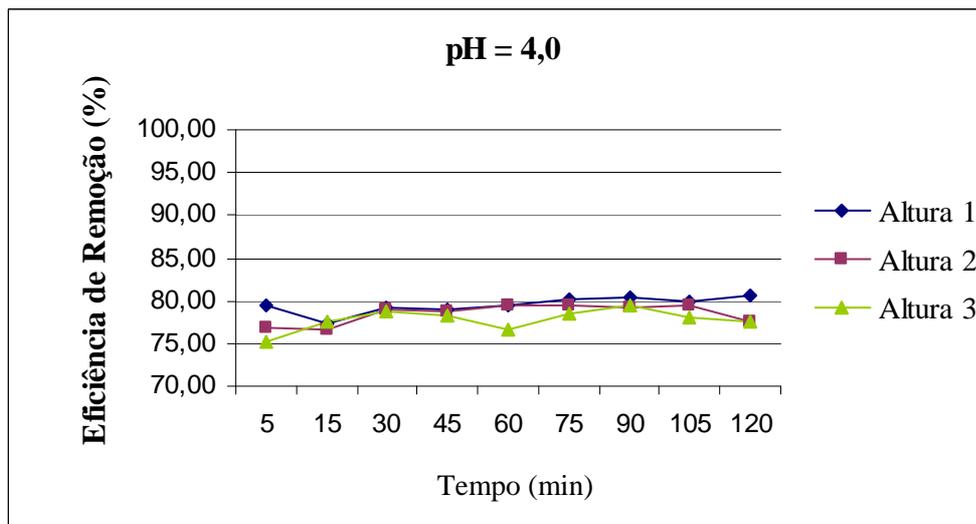
Entretanto, nos ensaios de flotação por ar disperso houve etapas de coagulação/flotação, sendo necessário à adição de cloreto férrico. A geração de íons ferro em solução, ocorre, inicialmente, com a geração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e em seguida ocorre hidrólise desses íons em meio alcalino. Entretanto, íons de  $\text{Fe}^{+3}$  podem ser formados em meio ácido. A Figura 15 mostra o diagrama de distribuição das espécies de  $\text{Fe}^{+3}$  em função do pH (GUIMARÃES, 2005).

Segundo este diagrama, a partir do pH 4 já existe uma distribuição mais específica das espécies de ferro, não havendo apenas espécies de  $\text{Fe}^{+3}$ , e por isso a investigação do efeito do pH sobre a remoção do chumbo foi iniciada em pH 4.



**Figura 15.** Distribuição das espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  em função do pH (MARTINS, 2009).

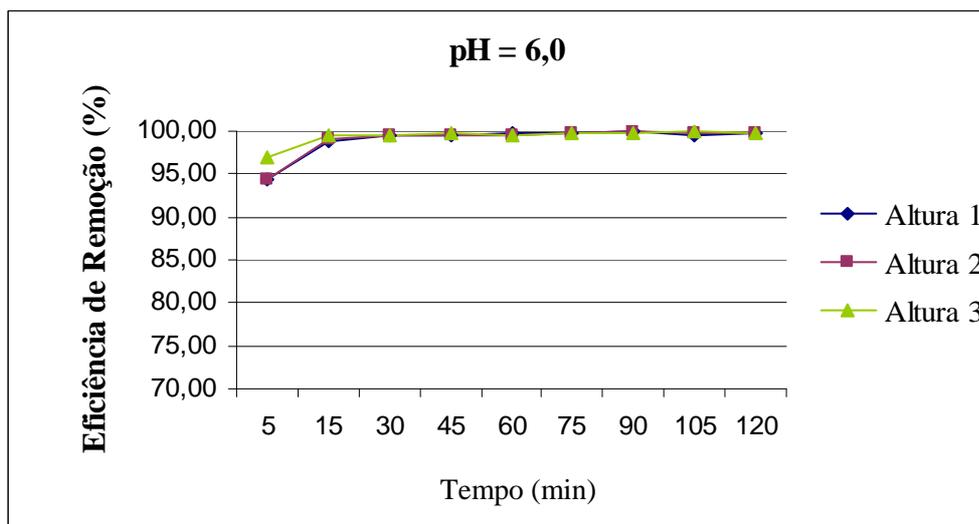
Com base na especiação provável das espécies presente em solução, a Figura 16 mostra a eficiência de remoção de chumbo em função do tempo de ensaio de uma solução com pH igual a 4,0. Nas três alturas de coluna investigadas é possível observar que nesse valor de pH a remoção de chumbo não passou de 80% durante todo o tempo de flotação.



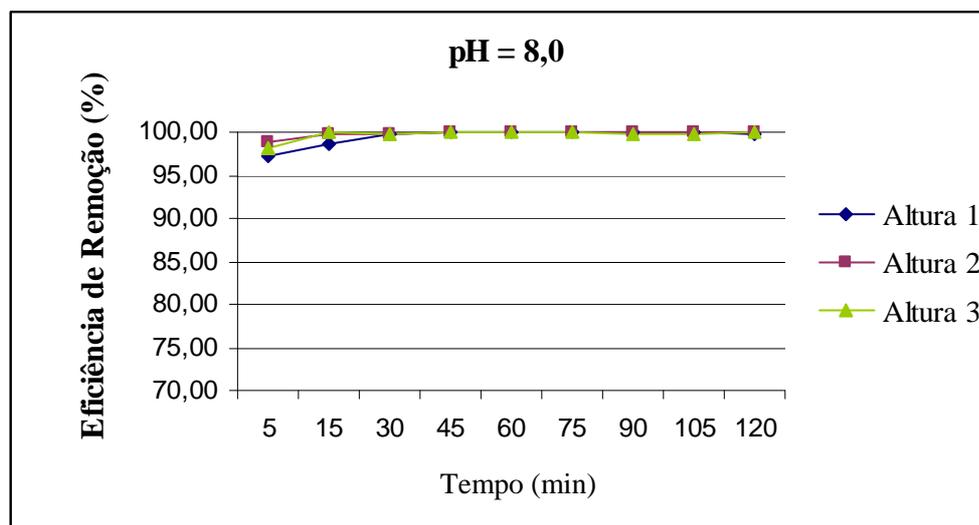
**Figura 16.** Eficiência de remoção do Pb em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

Este resultado está de acordo com o publicado por MARTINS (2009) aplicando a flotação por ar dissolvido. As eficiências de remoção em torno de 80% são altas, contudo não produzem um efluente próprio para descarte. Neste pH inicial as espécies presentes (catiônicas) formam o sublate com o coletor e o agente coagulante mas não possuem afinidade eletrostática ideal para que acontece a remoção de forma satisfatória.

As Figuras 17 e 18 mostram a eficiência de remoção de chumbo para soluções com pH inicial igual a 6,0 e 8,0 respectivamente. Nas duas condições mostradas, pode-se observar que a remoção de chumbo alcançou valores acima de 98% a partir dos 15 minutos de flotação para qualquer altura.

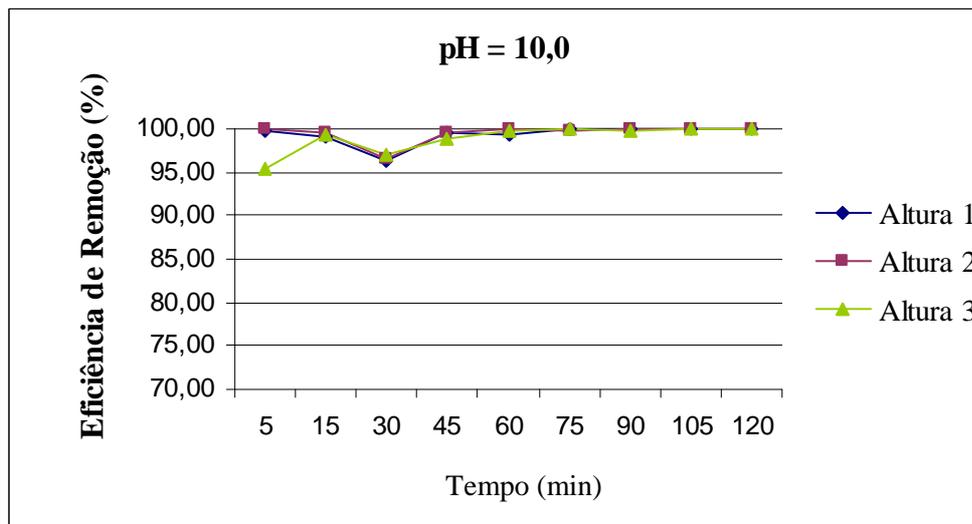


**Figura 17.** Eficiência de remoção do Pb em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .



**Figura 18.** Eficiência de remoção do Pb em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

Para remoção de chumbo em pH 10, mostrado na Figura 19, observamos ótimos valores de remoção de chumbo, acima de 99% durante todo tempo e a qualquer altura. Entretanto para todas as alturas observamos uma diminuição na remoção do chumbo entre os 15 e 45 min. Segundo a distribuição das espécies mostrada na Figura 14 podemos justificar este comportamento devido à precipitação do chumbo como  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , o que acarreta em uma queda na eficiência de remoção em alguns pontos.

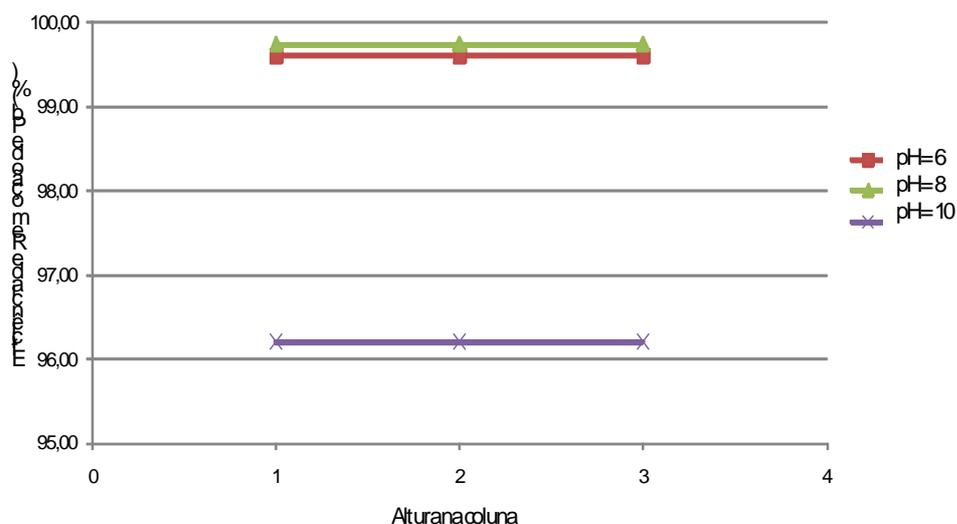


**Figura 19.** Eficiência de remoção do Pb em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

De acordo com a legislação, a concentração limite para descarte de chumbo é de 0,5 mg/L. Para que este valor fosse atingido, foi necessária remoção acima de 96,6%.

Os resultados mostraram que para pH 4 a eficiência de remoção de chumbo é inferior ao esperado para que se atinja aos critérios e padrões de lançamento de efluentes descritos na legislação. Já para todos os outros valores de pH, a eficiência de remoção atingiu valores acima de 98% em 30 minutos.

Em todas as alturas são observadas pequenas oscilações nos valores de remoção, obtendo-se, entretanto, uma remoção crescente ao longo do tempo até atingir 100% de eficiência de remoção. Operando em pH igual a 4 há uma estabilidade na eficiência de remoção do chumbo (79,2 – 78,9 e 78,7%) nas três alturas de coluna estudadas. A Figura 20 ilustra a mesma estabilidade na remoção, onde a altura da coluna não foi influente sobre a eficiência de remoção. Deve se destacar que em todos os casos o efluente tratado possui condições de descarte com a concentração final de chumbo menor que 0,5 mg/L.



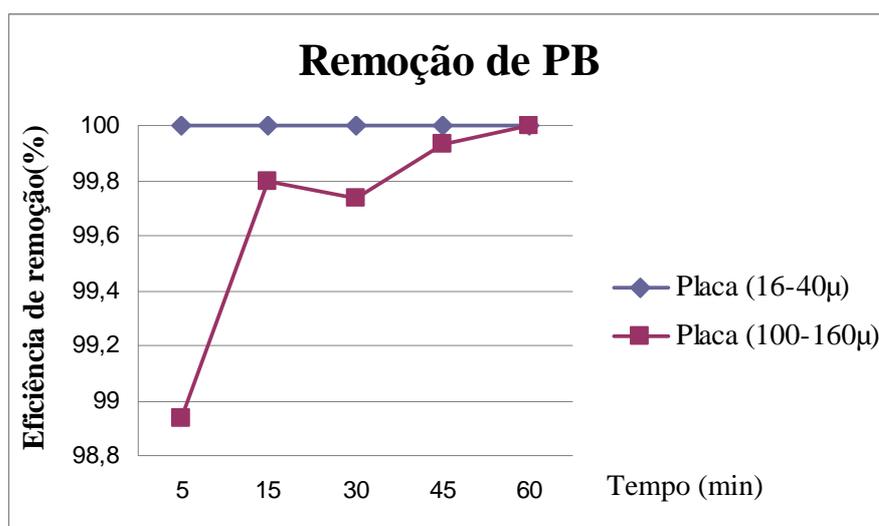
**Figura 20.** Eficiência de remoção do Pb em função da altura da coluna de acordo com o pH para 30 minutos de flotação e razão coligante/coletor DSS de 1:3.

Portanto as melhores condições para que a flotação por ar disperso remova chumbo do efluente em estudo foram diretamente influenciadas pelo pH e tempo de flotação.

Estes resultados podem ser confirmados em ALEXANDROVA e GRIGOROV, (1996) e MARTINS, (2009) em que a remoção de chumbo teve os melhores resultados em pH entre 6 e 8 para um curto tempo de flotação. Uma vez determinadas as melhores condições de remoção do chumbo, foram feitos ensaios para verificar a influência do tamanho de bolha na eficiência de remoção do metal. Os resultados anteriores foram obtidos utilizando bolhas na faixa de diâmetro de 100-160  $\mu\text{m}$ . Os melhores resultados foram obtidos em pH 8 para 30 minutos de flotação a qualquer altura.

Com o objetivo de verificar a influência do tamanho das bolhas (porosidade da placa difusora), foram realizados testes onde manteve-se a melhor condição de pH, os teste de flotação foram realizados em até 60 minutos para ter uma faixa maior de segurança, visto que alguns estudos mostram que bolhas menores exigem tempo maior de flotação (LEMOS, 2010). Em todos os testes a coleta das amostras foi feita na altura mediana da coluna e placa com porosidade na faixa de 16-40  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 21 podemos observar que para ambas as faixas de diâmetros houve remoção acima de 96,6% de chumbo atendendo assim as exigências das legislações. Ressaltando que para a placa de menor diâmetro houve 100% de remoção de chumbo durante todo o tempo de flotação. Este resultado está de acordo com a literatura, com os obtidos por LEMOS (2010), pois alguns estudos mostram que quanto menor o tamanho da bolha maior a recuperação das partículas, aumentando assim o poder de adesão entre bolha e partícula.



**Figura 21.** Eficiência de remoção do Pb em função do Tempo de flotação e do tamanho de bolha a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e pH = 8,0.

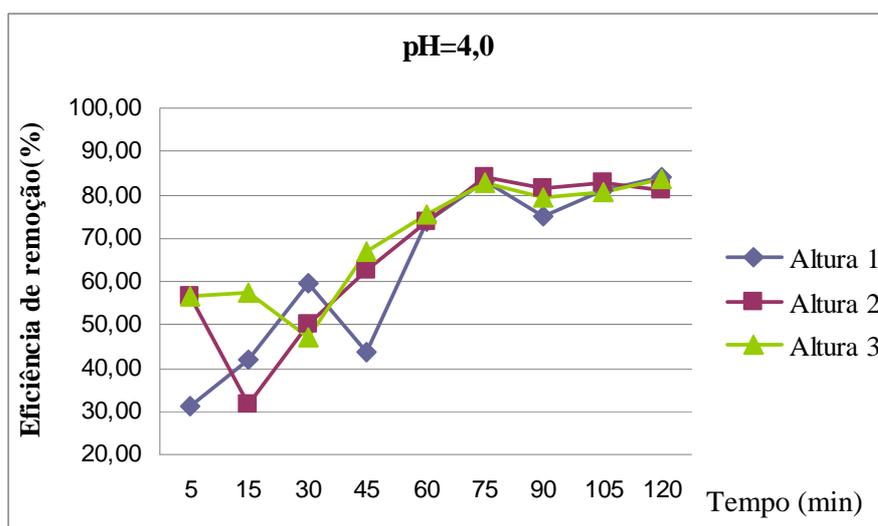
## 5.2 Condições ótimas de flotação do íon Bário isoladamente.

A análise de desempenho do equipamento para remoção de bário foi feita com as mesmas condições utilizadas para chumbo, verificando a influência do pH que pode alterar a natureza do íon bário na solução e com isso afetar a sua recuperação e a influência do tempo de flotação, altura da coluna e tamanho de bolha.

De acordo com a legislação, a concentração limite para descarte de bário é de 5,0 mg/L. Para que este valor fosse atingido, foi necessária remoção acima de 66,6%. Em todas as

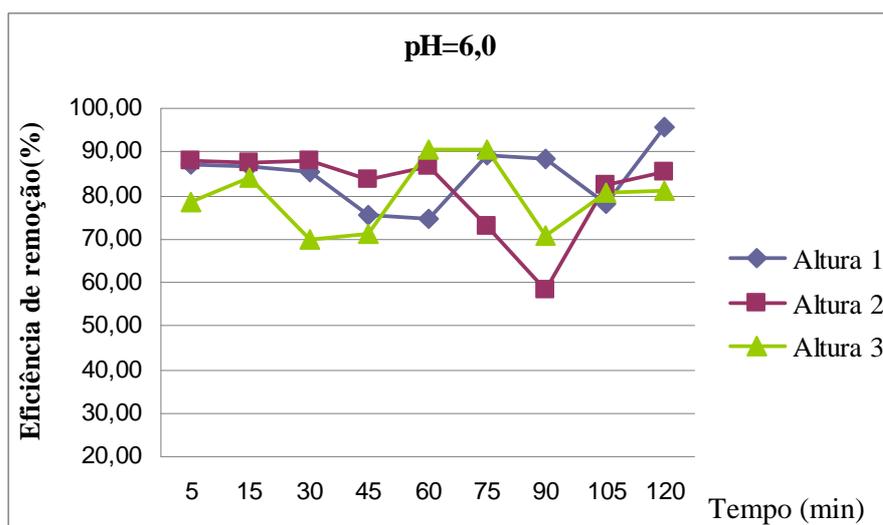
condições de estudo foram alcançados resultados satisfatórios tendo cada um sua particularidade.

A Figura 22 mostra a eficiência de remoção do bário em função do tempo de ensaio de uma solução com pH igual a 4,0. A remoção do bário só foi satisfatória a partir dos 45 minutos para qualquer altura de coleta uma vez que nos primeiros 60 minutos de experimento as concentrações de bário oscilaram muito, reduzindo-se a valores que correspondem a apenas 30% de remoção do metal alcançando uma remoção máxima do bário de 80%.



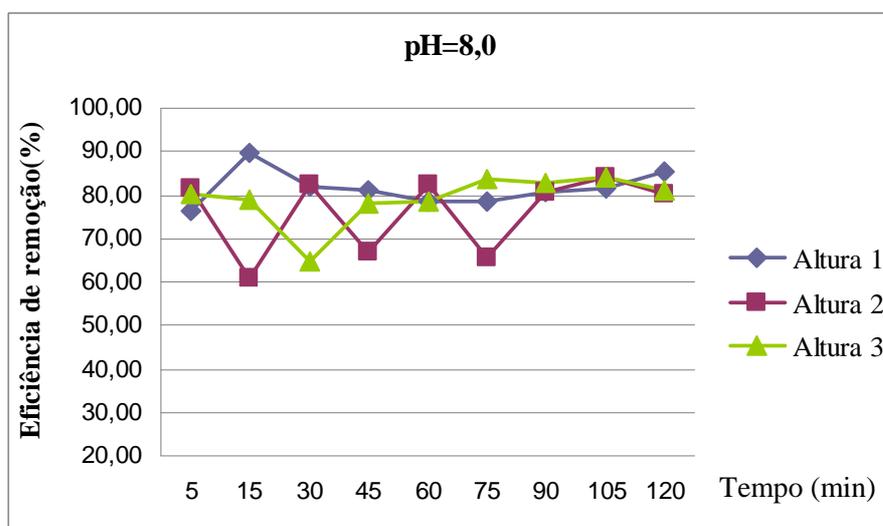
**Figura 22.** Eficiência de remoção do Ba em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

A Figura 23 mostra a eficiência de remoção do bário em função do tempo de ensaio de uma solução com pH igual a 6,0. Observamos que houve uma instabilidade nas concentrações de bário durante todo o período de flotação e em todas as alturas. Chegando a uma eficiência máxima de remoção de 95% e eficiência mínima de remoção de 60%. Apesar das oscilações durante quase todo período a concentração de bário manteve-se abaixo do permitido para descarte. Com base nos resultados mostrados na Figura 23 é possível indicar que a remoção de bário via flotação por ar disperso nas condições investigadas ocorre já nos primeiros cinco minutos de flotação. Esse fato se repete para as mesmas condições em pH = 8 e em pH = 10. Pode se sugerir que todo bário flotável é removido da solução nos primeiros minutos e durante o tempo restante esse bário recolhido permanece retido na espuma.



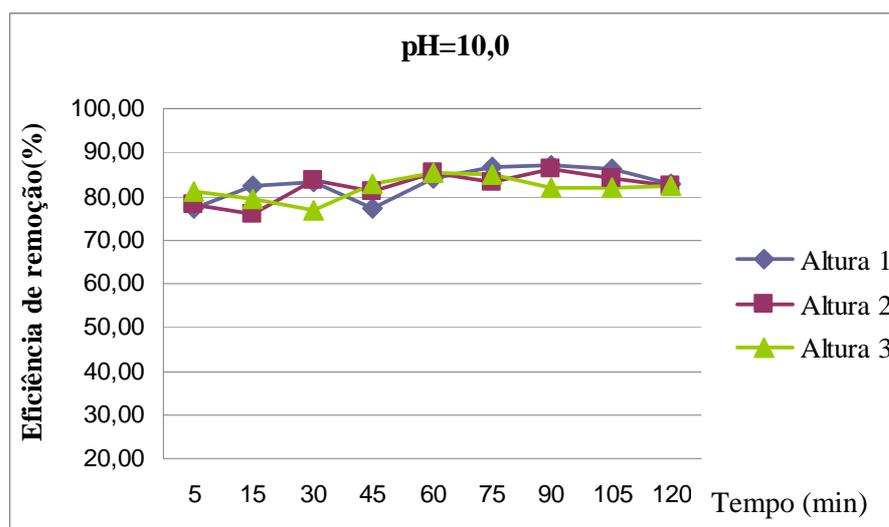
**Figura 23.** Eficiência de remoção do Ba em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

A Figura 24 mostra a eficiência de remoção do bário em função do tempo de ensaio de uma solução com pH igual a 8,0 e observamos os mesmos comportamentos vistos em pH 6, porém com uma faixa menor de eficiência de remoção entre 60 e 90%. Entretanto obtendo valores abaixo do permitido pela legislação durante quase todo o período de flotação.



**Figura 24.** Eficiência de remoção do Ba em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

A Figura 25 mostra a eficiência de remoção do bário em função do tempo de ensaio de uma solução com pH igual a 10,0. Observamos que nos primeiros 5 minutos já se consegue uma eficiência de remoção de aproximadamente 80%, valor este acima do exigido por legislação, mantendo-se em torno deste valor durante todo o tempo de flotação e a qualquer altura de coleta.



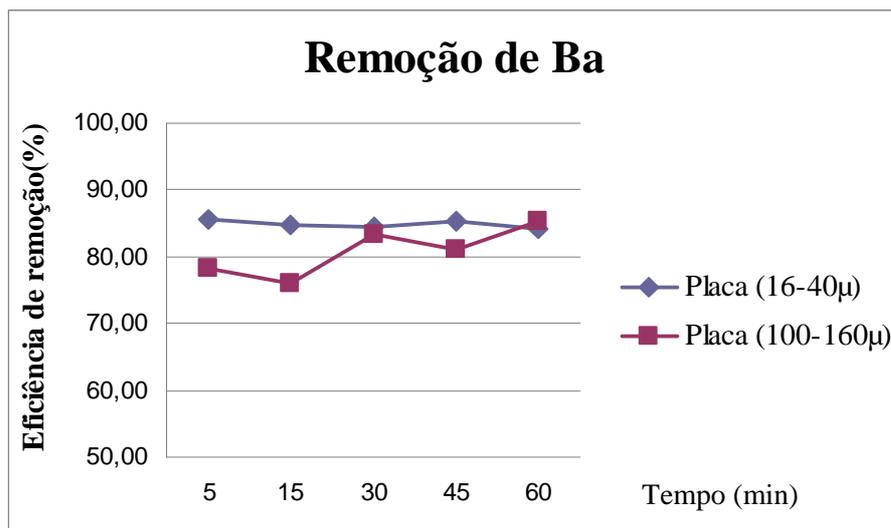
**Figura 25.** Eficiência de remoção do Ba em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

Podemos observar que o bário se comportou de maneira contrária ao chumbo. Isto se justifica por suas especiações em função do pH, em que o chumbo se apresenta em forma de precipitado ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) a partir de pH 10, obtendo seus melhores resultados em pH entre 6 e 8 na forma de ( $\text{PbOH}^+$ ). Já o bário se apresenta na forma de  $\text{BaOH}^+$  a partir de pH 10 e na forma de precipitado ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) entre os pH 6 e 8, obtendo seus melhores resultados em pH 10.

Este resultado confirma os resultados de GUIMARÃES e PERES (1999) e MARTINS (2009) indicando o pH 10 sendo o ideal para a remoção de íon bário. Como observado em chumbo, em todas as alturas são observadas pequenas oscilações nos valores de remoção de bário.

Da mesma forma, feito para chumbo, as melhores condições para eficiência de remoção de bário foram reproduzidas de maneira a verificar a influência do tamanho de bolha na eficiência de remoção. Um novo ensaio foi feito em pH 10, com 60 minutos de flotação e coleta de amostra na altura mediana da coluna para uma placa com porosidade na faixa de 16-40  $\mu\text{m}$ , visto que o teste anterior foi realizado com uma placa de porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

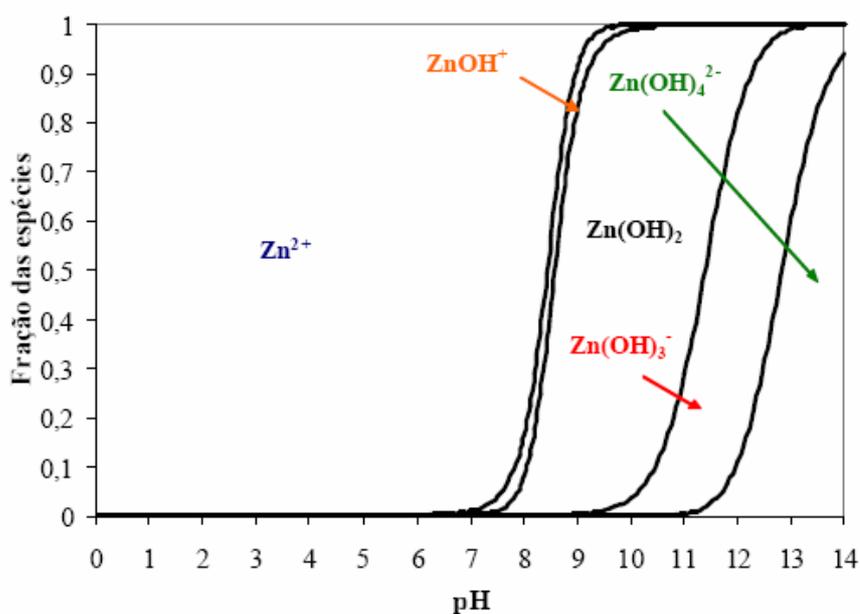
Observamos na Figura 26 que novamente a placa com menor faixa de diâmetros de bolhas apresentou resultados com valores de eficiência de remoção acima dos observados na placa com faixa de diâmetro maior. Ressaltando que em ambos os casos o íon bário se mantém abaixo dos valores exigidos pela legislação para descarte durante todo o tempo de flotação.



**Figura 26.** Eficiência de remoção do Ba em função do Tempo de flotação e do tamanho de bolha a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e pH = 10,0.

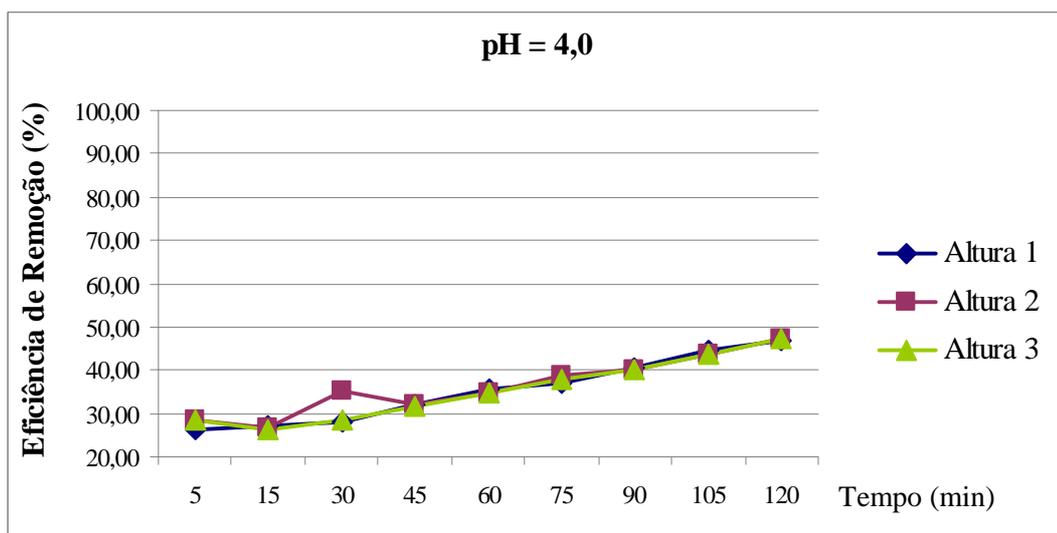
### 5.3 Condições ótimas de flotação do íon Zinco isoladamente.

A análise de desempenho do equipamento foi feita com as mesmas condições utilizadas para chumbo e bário. Foi verificada a influência do pH sobre a natureza do íon bário na solução e com isso afetar a sua recuperação e a influência do tempo de flotação, altura da coluna e tamanho de bolha. De acordo com o diagrama de especiação do zinco, mostrado na Figura 27, observa-se a distribuição das espécies de zinco em função do pH, o que justifica a escolha dos pH em estudo. Entre pH 3 e 4 a espécie predominante é o  $Zn^{2+}$ , passando a uma sorção constante entre os valores de pH de 4 e 6, e um aumento entre 6 e 8, para pH acima de 8 a remoção cai rapidamente devido sua precipitação como  $Zn(OH)_2$ .



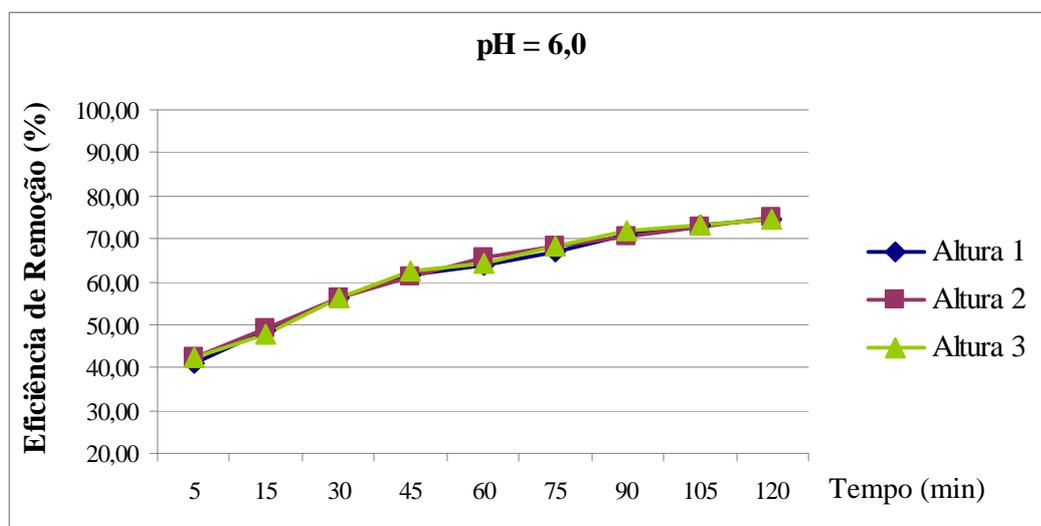
**Figura 27.** Diagrama de especiação do  $Zn^{+2}$  como função do pH (PUC-RIO, 2002)

De acordo com a legislação, a concentração limite para descarte de zinco é de 5,0 mg/L. Para alcançar este valor, era necessária remoção acima de 50%. Os resultados obtidos se comportaram exatamente como o previsto pelo diagrama. A Figura 28 mostra a eficiência de remoção do zinco em função do tempo de ensaio de uma solução com pH igual a 4,0. A remoção de chumbo chegou muito próximo de 50% após todo o tempo de flotação e em todas as alturas, entretanto não atendeu os critérios das legislações para descarte. Este resultado pode ser justificado pelo diagrama de especiação do zinco em que no pH 4,0 o zinco encontra-se na forma iônica dificultando a separação.



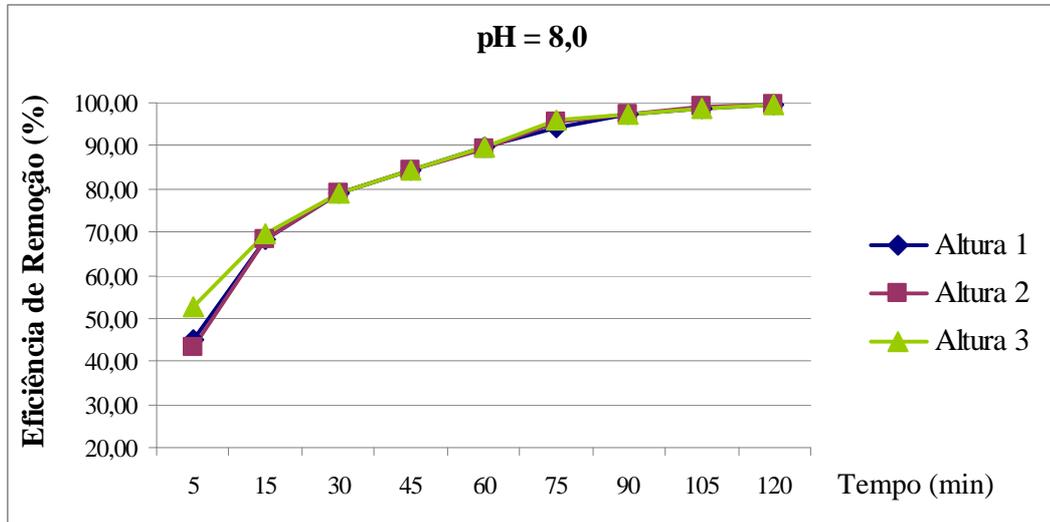
**Figura 28.** Eficiência de remoção do Zn em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

A Figura 29 mostra a eficiência de remoção do zinco em função do tempo de ensaio de uma solução com pH igual a 6,0. Observamos que nos primeiros quinze minutos já houve 50% de eficiência de remoção e alcança uma remoção máxima em torno de 80% em 2 horas de flotação com amostras recolhidas em qualquer altura da coluna.



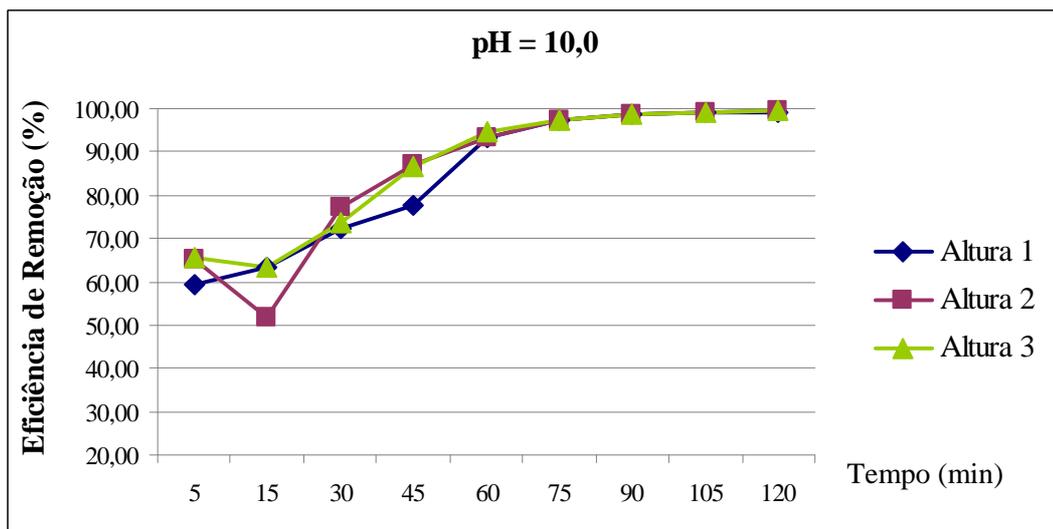
**Figura 29.** Eficiência de remoção do Zn em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

A Figura 30 mostra a eficiência de remoção do zinco em função do tempo de ensaio de uma solução com pH igual a 8,0. Observamos que nos primeiros cinco minutos e na altura 3 da coluna já se obtém 50% de eficiência de remoção, chegando a 100% de remoção em 2 horas de flotação e a qualquer altura.



**Figura 30:** Eficiência de remoção do Zn em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160 $\mu$ m.

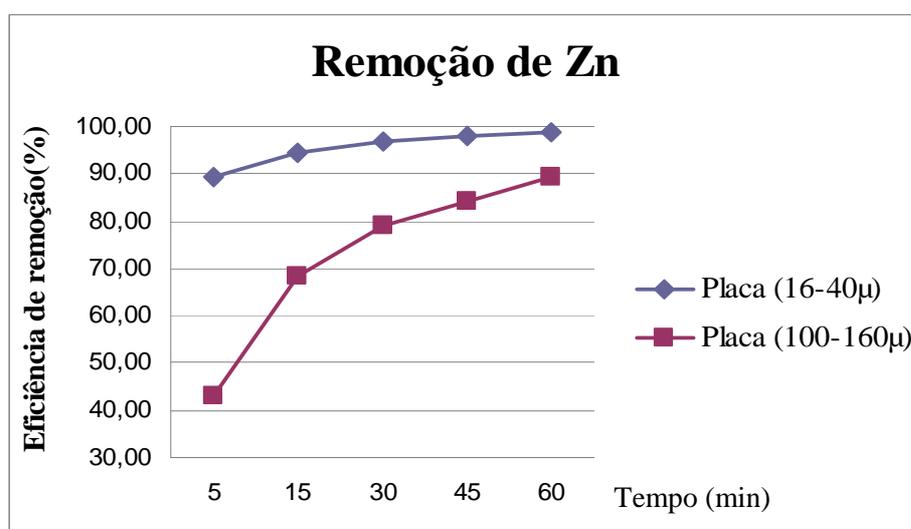
A Figura 31 mostra a eficiência de remoção do zinco em função do tempo de ensaio de uma solução com pH igual a 10,0. Observamos ótimos resultados com remoção acima de 60% nos primeiros cinco minutos, entretanto observamos queda na remoção ao longo do tempo devido à precipitação do íon zinco em pH 10, o que já era previsto pelo diagrama de especiação e alcançando 100% de remoção (remoção completa) após duas horas de flotação.



**Figura 31.** Eficiência de remoção do Zn em função do tempo de flotação e altura da coluna a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu$ m.

Os resultados mostrados na Figura 31 podem ser confirmados em RUBIO e TESSELE, (1997) e ALEXANDROVA e GRIGOROV, (1996) em que os melhores resultados para remoção de zinco encontra-se em torno de pH igual a 8. Como observado nos ensaios de chumbo e bário, em todas as alturas são observadas pequenas oscilações nos valores de remoção de zinco.

Da mesma forma que foi feito para chumbo e bário, as melhores condições para eficiência de remoção do zinco foram reproduzidas de maneira a verificar a influência do tamanho de bolha na eficiência de remoção. Um novo ensaio foi feito em pH 8, 60 minutos de flotação e coleta de amostra na altura mediana para uma placa com porosidade na faixa de 16-40  $\mu\text{m}$ , visto que o teste anterior foi realizado com uma placa de porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .



**Figura 32.** Eficiência de remoção do Zn em função do Tempo de flotação e do tamanho de bolha a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e pH = 10,0.

Observamos na Figura 29 que novamente a placa com menor faixa de diâmetros de bolhas apresentou resultados com valores de eficiência de remoção acima dos observados na placa com faixa de diâmetro maior. Ressaltando que em ambos os casos o íon bário se mantém abaixo dos valores exigidos pela legislação para descarte.

#### 5.4 Flotação do efluente sintetizado contaminado por Pb, Ba e Zn.

Após analisar cada íon isoladamente e determinar as melhores condições para uma eficiência de remoção igual ou menor aos padrões exigidos pela legislação, iniciou-se a verificação da viabilidade de tratamento por flotação por ar disperso para o efluente sintético.

A análise de desempenho do equipamento foi feita considerando como parâmetros o pH e a altura da coluna. O tempo de flotação foi estimado de acordo com os tempos considerados ideais na remoção de cada íon isoladamente. Sendo 60 minutos o tempo escolhido para a flotação do efluente. De acordo com as Figuras 33, 34 e 35 podemos observar que em 60 minutos de flotação os resultados foram entre 95-100% de eficiência de remoção.

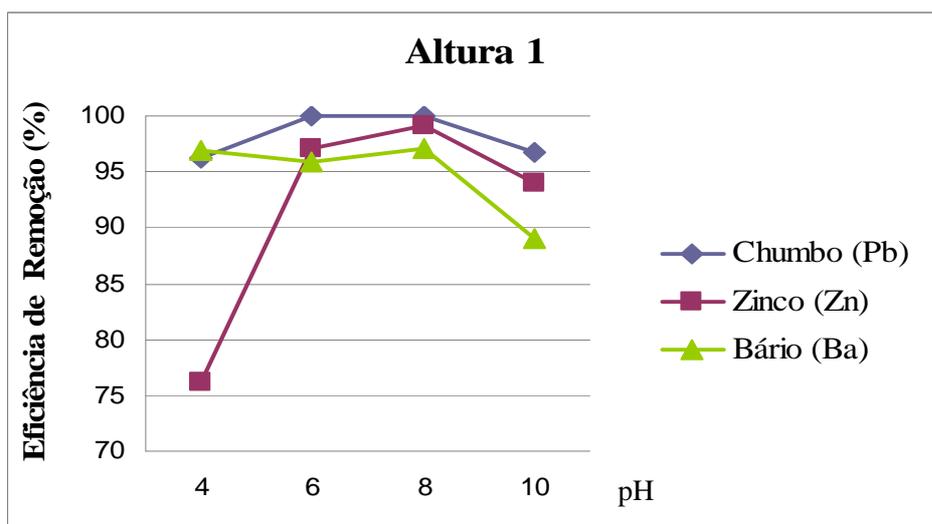
Os metais se comportaram de maneira muito semelhante quando comparados com os resultados de remoção de cada íon isoladamente e juntos em um mesmo efluente.

Em pH 4 observamos que o chumbo e o bário chegaram a 95% de remoção, entretanto para o chumbo este resultado não é satisfatório, e o zinco chegou a 75% de remoção, resultado este melhor do que o obtido nos testes com íon zinco isoladamente.

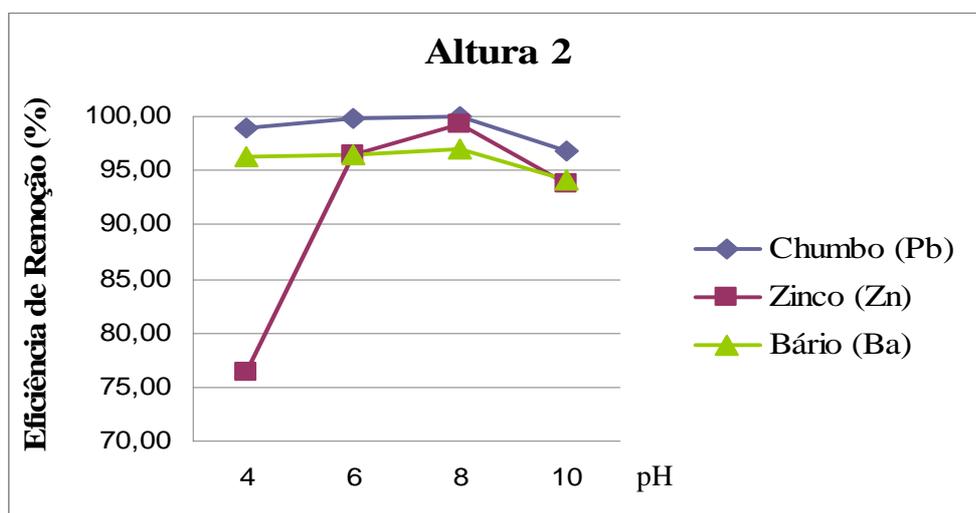
Em pH 6 observamos remoção em torno de 95% para o bário e o zinco e de 100% para chumbo. Resultados estes satisfatórios e semelhantes aos obtidos com cada íon isoladamente.

Em pH 8 observamos remoção em torno de 100% para todos os metais e em pH 10 observamos uma queda na remoção devido à precipitação dos íons chumbo e zinco.

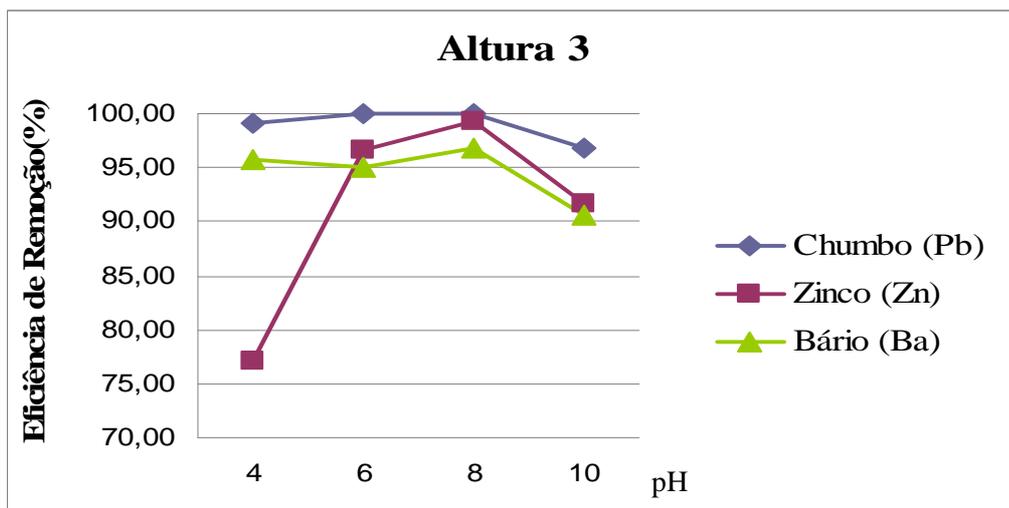
Como observado nos ensaios para cada íon isoladamente, em todas as alturas são observadas pequenas oscilações nos valores de remoção do chumbo, bário e zinco.



**Figura 33.** Eficiência de remoção do Pb, Ba e Zn em função do pH, a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

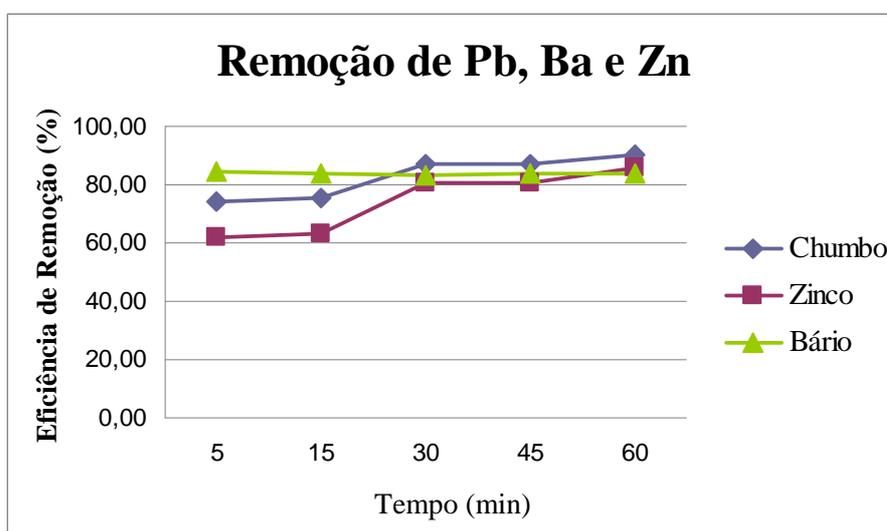


**Figura 34.** Eficiência de remoção do Pb, Ba e Zn em função do pH, a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .



**Figura 35.** Eficiência de remoção do Pb, Ba e Zn em função do pH, a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

Seguindo os mesmos procedimentos feitos para remoção de cada íon flotado isoladamente, as melhores condições para determinação da eficiência de remoção do efluente contendo os três íons foram reproduzidas de maneira a verificar a influência do tamanho de bolha na eficiência de remoção. Um novo ensaio foi feito em pH 8, sessenta minutos de flotação e coleta de amostra na altura mediana da coluna para uma placa com porosidade na faixa de 16-40  $\mu\text{m}$ , visto que o teste anterior foi realizado com uma placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .



**Figura 36.** Eficiência de remoção do Pb, Ba e Zn em função do tempo de flotação, pH 8,0, altura 2, a razão coligante/coletor DSS de 1:3 e placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ .

De acordo com os resultados mostrados na Figura 36 podemos observar que com a diminuição do diâmetro das bolhas a eficiência de remoção não produziu resultados satisfatórios frente à legislação, uma vez que a remoção do chumbo não foi suficiente, diferentemente do que aconteceu na flotação em que o diâmetro das bolhas era maior (Figura 34). Segundo LEMOS (2010), há um grande número de evidências experimentais que comprovam que a eficiência de adesão partícula-bolha aumenta com a diminuição do tamanho da bolha. Contudo, o uso de pequenas bolhas também envolve desvantagens. Devido à baixa velocidade de ascensão do agregado partícula-bolha, há a necessidade de elevados tempos de flotação, o que resulta em tempos de residência elevados nos circuitos de flotação. Além disso, MIETTINEN *et al.*, (2010) também observaram que o emprego de microbolhas proporciona uma elevada recuperação de água, o que aumenta o arraste de ganga. Portanto para se atingir resultados satisfatórios perante a legislação, seria necessário aumentar o tempo de flotação, o que não seria viável visto que para uma placa com porosidade na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$ , se alcançou uma remoção ótima de chumbo, bário e zinco em 60 minutos. Além disso pode-se verificar a concentração dos metais removidos na espuma uma vez que o tamanho das bolhas influencia na drenagem da espuma e portanto na concentração final do metal recolhido.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos mostraram que a técnica de flotação por ar disperso em escala de bancada foi capaz de produzir resultados satisfatórios para remoção de chumbo, bário e zinco dentro das condições estudadas atendendo assim aos critérios e padrões de lançamento de efluentes descritos pelas legislações. As conclusões pontuadas retratam a influência dos principais parâmetros que foram testados nos ensaios de flotação por ar disperso.

- A remoção do íon chumbo isoladamente via flotação por ar disperso mostrou-se eficiente dentro de determinadas faixas dos parâmetros investigados, uma vez que somente na condição de pH igual a 4 a remoção não foi satisfatória, se mostrando satisfatória em todas as demais condições testadas.

- A remoção do íon bário isoladamente via flotação por ar disperso mostrou-se eficiente dentro de todas as faixas dos parâmetros investigados.

- A remoção do íon zinco isoladamente via flotação por ar disperso mostrou-se eficiente dentro de determinadas faixas dos parâmetros investigados uma vez que somente na condição de pH igual a 4 a remoção não foi satisfatória, se mostrando satisfatória em todas as outras condições testadas.

- A remoção de chumbo, bário e zinco presentes no efluente sintético que simula o efluente gerado na lavagem do solo contaminado por estes metais, via flotação por ar disperso mostrou-se eficiente dentro de determinadas faixas dos parâmetros investigados, uma vez que somente na condição de pH 4 a remoção não foi satisfatória na altura de primeira coleta, se mostrando adequada em todas as outras condições testadas.

- O pH das soluções investigadas mostrou-se bastante influente nos resultados obtidos, visto que é uma condição para a aplicação da flotação de colóides, pois uma das espécies tem que se apresentar na forma sólida e a outra na forma iônica dentro da faixa investigada. O valor de pH=10 para a realização dos demais ensaios foi sugerido pela literatura como sendo o ideal para este tipo de estudo e confirmou-se proporcionando os maiores valores de remoção dos metais testados neste trabalho

- Visualmente, foi possível identificar a formação dos flocos pela coagulação. Essa formação dos flocos e seu deslocamento ascendente e vertical através da solução aquosa ocorreram logo no início da flotação por ar disperso. A rápida remoção inicial dos poluentes é atribuída ao rápido processo de coagulação/flotação das partículas coloidais e das partículas suspensas finamente divididas.

- A rapidez em que uma alta remoção foi obtida na maioria dos ensaios de flotação de colóides atribui ao sistema uma característica de versatilidade e economia.

- As melhores condições para a remoção do chumbo, bário e zinco presentes no efluente sintéticos são:

- Eficiência de remoção de acima 96,6% para Chumbo
- Eficiência de remoção de acima 50% para Zinco
- Eficiência de remoção de acima 66,6% para Bário
- pH =8,0

- Tempo de flotação = 60 minutos
- Placa porosa na faixa de 100-160  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro
- Não teve influência direta da altura

Diante dos resultados encontrados, propõem-se como sugestões:

- Realizar o estudo da modelagem dos resultados encontrados e avaliar a eficiência dos mesmos.
- Investigar a adição do EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) à solução contendo chumbo, bário e zinco, visto que o EDTA é usado como extrator de íons metálicos no solo contaminado.
- Investigar as condições de operação ideal da flotação por ar disperso para o efluente sintético (chumbo, bário, zinco e EDTA).
- Aplicar as condições operacionais da flotação por ar disperso encontradas com efluente sintético ao efluente real.
- Estudar a recuperação dos metais chumbo, bário e zinco presentes nas amostras concentradas na espuma.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**, Wiley-Interscience, Fifth Edition, USA, 774 p. 1990.

ALEXANDROVA, L. e GRIGOROV, L. Precipitate and Adsorbing Colloid Flotation of Dissolved Copper, Lead and Zinc Ions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 48, p. 111-125, 1996.

AMIRTHARAJAH, A. e O' MELIA, C.R. "Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation." In: Pontius, F.W. (ed.) **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. 4a. edição. American Water works Association. MacGraw-Hill, Inc., E.U.A. 269-365, 1990.

[ASTDR] **Toxicological profile for lead**. U.S. Department of health and human services. Public Health Service. Agency for toxic Substances and Disease Registry, 1993.

AZEVEDO NETTO, J. M. **Técnicas de abastecimento e tratamento de água**. Vol.2: CETESB, São Paulo, 1976.

AYOUB, G. M. A. A model for flocculation in a gravel reactor: development and assessment. *J. Water SRT –Aqua*. V. 45, n.2, p. 76-83, 1996.

BALTAR, C. A. M. e ALMEIDA, A. B. L. **Influência de uma agregação hidrofóbica prévia na flotação de finos de barita**. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, **Anais**. Recife-PE, p. 595-602, 1992.

BALTAR, C. A. M. **Flotação de minérios oxidados de zinco, uma revisão da literatura**. CETEM, 1980.

BARBARO, M. e PIGA, L. Comparison of Pb-Zn selective collectors using statistical methods. **Minerals Engineering**, Rome, Italy, v. 12, n. 4, p. 355-366, 1999.

BAUMANN, E. R. **Water quality and treatment –a handbook of public water supplies**. 3th ed. AWWA. McGraw –Hill, 1971.

BERNASCONI, P.; POIRIER, J. E.; BOUZAT, G. e BLAZY, P. Barium Ion Flotation with Sodium Lauryl Sulfate. I. Mechanisms Controlling the Extraction Process. **International Journal of Mineral Processing**, v. 21, p. 25-44, 1987.

BHAKTA, A. e RUCKENSTEIN, E. **Drainage of a Standing Foam**. *Langmuir*, v. 11, n.5, p. 1486-1492, 1995.

BILLI, M. How Gorno Recovers Oxidized Zinc. **Engineering and Mining Journal**, 158 (4); 82-86. Apr. 1957.

BISINOT, M. C. e JARDIM, W. F. **O Emprego de Técnicas Analíticas na Especificação de Metais Pesados e a sua importância para o Estudo do Ambiente**. Caderno Temático, v.2. UNICAMP. Campinas, 2004.

BRAGA, N. C. A. S. **Remoção de Cr III por Flotação de Precipitados**. Dissertação de Mestrado, DCMM-PUC-Rio, 75p. 2002.

BULATOVIC, S., WYSOUZIL, D. M. e BERMEJO, F. C. Development and introduction of a new copper/lead separation method in the Raura plant (Peru). **Minerals Engineering**, Vol. 14, No. 11, pp. 1483-1491, 2001.

BURNS, S. E.; YIACOUMI, S. e TSOURIS, C. Microbubble Generation for Environmental and Industrial Separations. **Separation and Purification Technology**, v.11, p.221-232, 1997.

CABALLERO, M.; CELA, R. e PEREZ-BUSTAMANTE, J. A. **Analytical Applications of Some Flotation Techniques - A Review**. *Talanta*, v.37, n.1, p. 275-300, 1990.

CARDOSO, M. **Efeito do tipo de coagulante na produção de lodo de estação de tratamento de água**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CARLESON, T. E. e MOUSSAVI, M. Chelation and Foam Separation of Metal Ions from Solutions. **Separation Science and Technology**, v. 23, n. 10-11, p. 1093-1104, 1998.

CASQUEIRA, R. G. Eletroflotação e eletrocoagulação aplicada à remoção de zinco e cádmio. Tese de Doutorado, DCMM/PUC-Rio. 2004.

CASTELLI, A.V. Well drilling materials. In: **Industrial Minerals and Rocks**, SMME, 6<sup>th</sup> edition, Editor Donald C. Carr, Littleton, Colorado-USA, p. 1113-1118. 1994.

CICCU, R.; CURRELI, L.; GUIANIM. – The Beneficiation of Lean Semioxidized Lead-Zinc Ores. Technical and Economical Evolution of Different Flotation Flowsheets Applied to Sardinian Ores. In: **INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS**, 13. Varsóvia, P.125-43, 1979.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O. e PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em Sedimentos do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v.29, n. 1, p. 40-45, 2006.

CUNHA, F. C.; PAOLIELO, M. M. B.; FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M. Contaminação humana e ambiental por chumbo em Adrianópolis, no Alto Vale do Ribeira, no Estado do Paraná, Brasil. In: **Congresso Brasileiro de Geoquímica, IX, SBGq**, Belém, PA, Livro de Resumos Expandidos, p. 68-70, 2003

DESOUSA, S. R.; OLIVEIRA, K. F.; SOUZA, C. S.; KILIKIAN, B. V.; LALUCE, C. Yeast flotation viewed as the result of the interplay of supernatant composition and cell-wall hydrophobicity. **Colloid and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 29, p. 309-319, 2003.

DOYLE, F. M.; DUYVESTYEN, S. e SREENIVASARAO, K. **The Use of Ion Flotation of Metal-Contaminated Waters and Process Effluents**. Proceedings of the XIX IMPC, São Francisco, v. 4, p. 175-179, 1995.

DRZYMALA, J.; KAPUSNIAK, J. e TOMASIK, P. Removal of lead minerals from copper Industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin, **Int. J. Miner. Process**, v.70, p. 147-155, 2003.

DUYVESTSEYN, S. e DOYLE, F. M. **The Effect of Frothers and Ionic Strength on Metal Ion Removal Using Ion Flotation**. In: Extraction and Processing for the Treatment and Minimization Waste, The Minerals, Metals and Materials Society, p. 85-97, 1994.

DUYVESTSEYN, S. **Removal of Trace Metals Ions from Dilute Solutions by Ion Flotation: Cadmium-Dodecyl Sulfate and Copper-Dodecyl Sulfate System**. Master Thesis, University of California at Berkeley, USA, 49 p. 1993.

ENGEL, M. D.; LEAHY, G. J.; MOXON, N. T. e NICOL, S. K. **Selective Ion Flotation of Gold from Alkaline Cyanide Solutions**. WORLD GOLD'91, Cains, April 21-25, p. 121-131, 1991.

EVANS, L. F. Bubble-mineral attachment in flotation, **Ind. Eng. Chem.**, v. 46, p. 2420-2424, 1954.

ERNEST, A. N.; BONNER, J. S. e AUTENRIETH, R. L. Determination of particle collision efficiencies for flocculent transport models. **Journal of Environmental Engineering**. V. 121, N.4, P. 320-329, 1995

EVERETT, D. H. **Basic Principles of Colloid Science**, Royal Society of Chemistry, London, 243 p. 1989.

FERREIRA, S. S. F. Comportamento químico do alumínio e do ferro em meio aquoso e implicações no tratamento de água. **Sanare**, p. 50-58, 1997.

FINCH, J. A. e DOBBY, G. S. **Column Flotation**. 1ª edição. Pergamon Press, 1990.

GUIMARÃES, R. C. e PERES A. E. C. **Maquinas de flotação**. Relatório Técnico BT/PMI/046, Escola Politécnica DEM-USP, 1995.

FORTES, M. A. e CORGHAN, A. Simple Model of Foam Drainage. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 7, p. 4029-4035, 1994.

GARLIPP, A. B. **Variação Espacial e Sazonal de Elementos Maiores e Traços no Estuário do Rio Curimataú (RN), através de dados Geoquímicos e de Sensoriamento Remoto**. Tese de Doutorado, UFRN, 2006.

GUIMARÃES, R. C. e PERES, A. E. C. Interfering ions the flotation of a phosphate ore in a batch column. **Mineral Engineering**, v.12, n. 7, p. 757-768, 1999.

GRIEVES, R. B. Foam Fractionation and Ion Flotation of Simple and Complex Anions with Cationic Surfactant. **Israel Journal of Chemistry**, v.30, p. 263-270, 1990.

GRIFFITHS, J. B. A Heavyweight Amongst Fillers. In: Raw Materials for Filler, Pigments and Extender, Second Edition, **An Industrial Mineral Consumer Survey**, Edited by R. L. Bolger and M. J. O'Driscoll, p.55-58, 1995.

GURURG et al A Network Model of Static Foam Drainage. **Langmuir**, v.11, n. 4, p. 1381-1391, 1995.

HARBEN, P. W. **The Industrial Minerals Handbook**, 4<sup>th</sup> Edition. Barite and barium compounds, p.28-34. 2002.

HOLYSZ, L. e CHIBOWSKI, E. Surface free energy components and flotability of barite precovered with sodium dodecyl sulfate. **Langmuir**, 8, p. 303-308, 1992.

HOSNY, A. Y. Separating Oil from Oil-Water Emulsions by Electroflotation Technique. **Separation Technology**, v. 6, p. 9-17, 1996.

HOUOT, R. Beneficiation of phosphatic ores through flotation: review of industrial applications and developments. **International Journal of Mineral Processing**, n. 9, p. 353-384, 1982.

JAFELICCI JUNIOR, M.; MASSI, L. Introdução à química de colóides e superfícies. Disponível em <<http://www.iq.unesp.br/flotacao/index.htm>>. (Acesso em 05/04/2010).

JURKIEWICZ, K. Studies on the Separation of Cadmium from Solutions by Foam Separation. III. Foam Separation of Complex Cadmium Anions. **Separation Science and Technology**, v. 20, n. 2 e 3, p.179 - 192, 1985

KOUTLEMANI, P.; MAVROS, P.; ZOUBOULIS, A. I. e MATIS, K. A. Recovery of Co<sup>2+</sup> Ions from Aqueous Solutions by Froth Flotation. **Separation Science and Technology**, v. 29, n. 7, p. 867-886, 1994

LASKOWSKI, J. S. Frothers and Flotation Froth. **Mineral Processing and Extractive Review**, v. 12, n. 1, p. 61-89, 1993.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**, Plenum Press, New York, 747 p. 1981.

LENZO, R. e SARQUIS, P. E. Flotation of fine-size barite from gravity separation tailing. Minerals and Metallurgical Processing. **SME Nonmeeting Paper** 93-658. May, p. 118-120, 1995.

LEMOS. A. F. **Desenvolvimento de célula de eletroflotação e avaliação do desempenho de materiais para eletrodos no tratamento de partículas minerais finas e rejeitos aquosos. Relatório Final pós Doutorado.** UFRJ/PEMM - 2010

LEU, M-H; CHANG, J-E e KO, M-S. Removal of Heavy Metals from a Chelated Solution with Electrolytic Foam Separation. **Separation Science and Technology**, v. 29, n. 17, p. 2245-2261, 1994

LIN, C-S e SHANG-DA, H. Removal of Cu(II) from Aqueous Solution with High Ionic Strength by Adsorbing Colloid Flotation. **Environmental Science and Technology**, v. 28, p. 474-478, 1994.

LUZ, A. B. **Tratamento de Minérios**. 3<sup>a</sup> edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

LUZ, A. B. e BALTAR, C. A. M. Barita. In: Rochas e minerais industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, cap.12, p. 263-277. 726p, 2005.

MATIOLO. Flotação Avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas. DEMIN /PPGEM-RS. 2003.

MARGUÍ, E.; SALVADÓ, V.; QUERALT, I. e HIDALGO, M. Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching test to evaluate metal mobility in mining wastes. **Analytica Chimica Acta**, v. 524, p. 151-159, 2004.

MASSCHELEIN, W. Coagulation. In: Marcel Dekker, Inc. (eds.) Unit Processes in Drinking Water treatment. Nova York, E.U.A. 165-190, 1992.

MATIS, K. A. e MAVROS, P. Recovery of Metals by Ion Flotation from Dilute Aqueous Solutions. **Separation and Purification Methods**, v. 20, n. 1, p. 1-48, 1991.

MARTINS, A. S. L. Remoção de chumbo e bário via flotação por ar dissolvido. Dissertação de Mestrado. PPGEQ/UFRRJ, 2009.

MATIS, K. A.; LAZARIDIS, N. K.; ZOUBOULIS, A. I.; GALLIOS, G. P. e MAVROV, V. A Hybrid Flotation-Microfiltration Process for Metal Ions Recovery, **J. Membr. Sci.** 247 29–35, 2005.

MATIS, K. A. e LAZARIDIS, N. K. Flotation techniques in water technology for metals recovery: dispersed air vs. dissolved air flotation. *Journal of Mining and Metallurgy*, **38(1-4)** A, 1-27, 2002.

MATIS, K. A. e MAVROS, P. Recovery of Metals by Ion Flotation from Dilute Aqueous Solutions. **Separation and Purification Methods**, v. 20, n. 1, p. 1-48, 1991.

MCCONHACHIE, G. L.; FOLKARD, G. K.; MTAWALI, M. A.; SUTHERLAND, J. D. Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. **Water Research**, v. 33, n.6, p.1425-1434, 1999.

MILOSHEV, S. e NISHKOV, I. Flotation of Heavy Metal Ions from Mining Wastewaters, In: M.E. Chalkley e A.J. Oliver, **30th Annual Conference of Metallurgists**, p. 243-245, 1991

NERBITT, C. C. e DAVIS, T. E. Removal of Heavy Metals from Metallurgical Effluents by the Simultaneous Precipitation and Flotation of Metal Sulfides Using Column Cells. In: **Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, The Minerals, Metals and Materials Society**, p.331-342, 1994.

NICOL, S. K.; GALVIN, K. P. e ENGEL, M. D. Ion Flotation - Potential Applications to Mineral Processing. **Minerals Engineering**, v. 5, n. 10-12, p. 1259-1275, 1992.

OLIVEIRA, J. F. Flotação de partículas finas e processos alternativos em tratamento de minérios, **Revista Politécnic**a, USP, p. 20-26, 1985.

PACHECO, A. C. C. e TOREM, M. L. Adsorbing Colloid Flotation Applied to the Removal of As V from Aqueous Effluent Streams In: **TMS FALL 2002 Extraction and Processing Division on recycling and waste treatment in mineral and metal processing**: technical and economic aspects, 2002, Lulea - Suecia: GTC Print AB, v.1. p.725 – 733, 2002.

PERSECHINI, M. A. M. **Instrumentação de uma coluna de flotação piloto para desenvolvimento de técnicas de controle avançadas.** *Série Tecnologia Mineral*, 80. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001

PINFOLD, T. A. **Ion Flotation**, In: LEMLICH, R., *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic Press, p. 53-73, 1972.

PREUSS, M., BRUTT, H.-J. (1998), Direct measurement of particle-bubbles interactions in aqueous electrolyte: dependence on surfactant, *Langmuir*, v. 14, pp. 3164-3174.

PREUSS, M., BRUTT, H.-J. (1999), Direct measurement of forces between particles and bubbles, *Int. J. Miner. Process*, v. 56, pp. 99-115.

PHILIPPOFF, W. Some dynamic phenomena in flotation, *Minerals Engineering*, v. 4, pp. 386-390, 1952.

RESENDE. Controle da Interface de Espuma no Processo de Flotação em Coluna. **Escola de Minas/DECAT**. V.1. p. 3-8, 2005.

REY, M.; SITIA, G.; RAFFINOT, P. e FORMANEK, V. Flotation of Oxidized Zinc Ores. **Mining Engineering**, P. 461-20, Apr. 1954

RICHTER, C. A. e AZEVEDO NETTO, J. **Tratamento de água.** Tecnologia atualizada. São Paulo, Editora. Edgard Blucher LTDA, 2002

RÍSIA, M. P.; ARAÚJO, A. C.; LEITE, A. P. e SILVA, R. C. Estudo de rotas de concentração para amostras de barita. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.60, n.3, p. 483-490, jul. set. 2007.

ROBERTSON, R. P., WILSON, D. J. e WILSON, C. S. The Adsorbing Colloid Flotation of Lead(II) and Zinc(II) by Hydroxides. **Separation Science and Technology**, v. 11, n. 6, p. 569-580, 1976.

RODRIGUES, W. J., LEAL FILHO, L. S., MASINI, E. A. Hydrodynamic dimensionless parameters and their influence on flotation performance of coarse particles, *Minerals Engineering*, v. 14, N° 9, pp. 1047-1054, 2001.

RUBIO, J., SOUZA, M. L. e SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering** 15, p. 139 – 155, 2002a.

RUBIO, J.; TESSELE, F., PORCILE, P. A. e MARINKOVIC, E. Flotación como proceso de remoción de contaminantes: Avances y aplicaciones en la flotación por aire disuelto. **Jornal de Mineralogia**. 57 (243), 21–28 (em espanhol), 2002b.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L. e SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 3, p. 139-155, 2002.

RUBIO, J.; TESSELE, F.; PORCILE, P. A. e MARINKOVIC, E. **Flotación como proceso de remoción de contaminantes:** Avances y aplicaciones en la flotación por aire disuelto *Minerales*, 57, n. 243, p. 21-28, 2002.

RUBIO, J. e TESSELE, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; MONTE, M. B. e ALMEIDA, S. L. **Livro: Tratamento de Minérios**. 3ª Edição. (Eds), CETEM-CNPq-MCT, cap. 16, p.639-700, 2002.

RUBIO, J. **Flotation and Flocculation**: From Fundamentals to Applications, Proceedings from Strategic Conference and Workshop, Hawaii, p.17-32, 2002.

SADOWSKI, Z. The spherical oil agglomeration of barite suspensions in the presence of surfactant and cosurfactant. **Colloids and Surfaces**, A. 80, p. 147-152, 1993.

SARKER, M., BETTLER, M. e WILSON, D. J. Electrical Aspects of Adsorbing Colloid Flotation. XVIII. Flotation with Mixed Surfactant Systems, **Sep. Sci. Technol**, v. 22, n. 1, p. 47-63, 1987.

SEANG-BEUN, O. e DINESH, O. S. Relationship Between Micelar Lifetime and Foamibility of Sodium Dodecylsulfate and Sodium Dodecylsulfate/1-Hexanol. **Langmuir**, v. 7, p.1316-1318, 1991.

SEARLS, J. P. Barite. **Mineral Industry Surveys**, USGS, p.28-29, 2004.

SEBBA, F., Ion Flotation, **Elsevier, Amsterdam**, p.154, 1962.

SCORZELLI, I. B.; TOREM, M. L. e PACHECO, A. C. C. Efeito do Coletor Aniônico e Catiônico na Remoção de Cádmio em Ambiente de Alta Força Iônica In: XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2002, Recife. **Anais do XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Recife: D2D Studios, v.02. p. 412 – 417. 2002.

SREENIVASARAO, K.; DOYLE, F. M. e FUERSTENAU, D. W. Removal of Toxic. EPD **Congress 1993. Proc. Symp** TMS Annual Meeting Metals from Dilute Effluents by Ion Flotation, p. 45-56, 1993.

SOMASUNDARAN, P., HEALY, T. W. e FUERSTENAU, D. W. Surfactant adsorption at the solid-liquid interface. Dependence of mechanism on chain length. **J. Phys. Chem**, v. 68, p. 3562-3566, 1964.

STOICA, L.; MEGHEA, A. e CONSTANTIN, C. Metallic Ions Separation and Recovery from Mining Aqueous Systems by Flotation (DAF) using Alkylhydroxamic Collectors. **Environment & Innovation in Mining and Mineral Technology**, University of Concepción, Chile, v. 1, p. 367-381, 1998.

TESSELE, F., MISRA, M. e RUBIO, J. Removal of Hg, As and Se Ions from Gold Cyanide Leach Solutions by Dissolved Air Flotation. **Minerals Engineering**. v.2, n.6, p.535-543, 1998.

THOMAS, D. N.; JUDD, S. J. e FAWCETT; N. Flocculation modeling: a review. **Water Research**. V. 33, n.7, p. 1579-1592, 1999.

TOREM, M. L.; SCORZELLI, I. B. e FRAGOMENI, A. L. Remoção de Cádmio de Soluções Muito Diluídas Através do Processo de Flotação Iônica. **Anais 51º Congresso Anual da ABM**, Porto Alegre, p. 191-204, 1996.

VENDITTI, R. A. A simple flotation deinking experiment for the recycling of paper. **Journal of Chemical Education**, v. 81, n. 5, p. 693, 2004.

VÉRAS, A. M. Barita. Sumário Mineral, DNPM, 2004.

WHO ,**World Health Organization**. IPCS. Environmental Health Criteria 165 – inorganic lead. Geneva, 300p, 1995.

YUAN, X. Z.; MENG, Y. T.; ZENG, G. M.; FANG, Y. Y. e SHI, J. G. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. **Colloids and Surfaces A**, v.317, p.256-261, 2008.

ZOUBOULIS, A. I. e GOETZ, L. Ion Flotation as a Tool for Speciation Studies Selective Separation in the System  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ . **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 31-32, p. 539-547, 1991.

ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A. e STALIDIS, G. A. Parameters Influencing Flotation in Removal of Metals Ions. **International Journal of Environmental Studies**, v. 35, p. 183-196, 1990.

ZOUBOULIS, A. I. Ion Flotation in Environmental Technology. **Chemosphere**, v. 16, n. 2/3, p. 623-631, 1987.

## 8 ANEXOS

### 8.1 Anexo 1 – Ensaios para o efluente com íons de chumbo

**Tabela 4.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de chumbo, referente à Figura 16.

pH = 4								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção
3,09	5	79,40	3,46	5	76,93	3,73	5	75,13
3,4	15	77,33	3,52	15	76,53	3,36	15	77,60
3,12	30	79,20	3,16	30	78,93	3,19	30	78,73
3,14	45	79,07	3,19	45	78,73	3,27	45	78,20
3,09	60	79,40	3,1	60	79,33	3,52	60	76,53
2,98	75	80,13	3,07	75	79,53	3,21	75	78,60
2,95	90	80,33	3,11	90	79,27	3,1	90	79,33
3,02	105	79,87	3,1	105	79,33	3,29	105	78,07
2,92	120	80,53	3,35	120	77,67	3,38	120	77,47

**Tabela 5.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de chumbo, referente à Figura 17.

pH = 6								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção
0,83	5	94,47	0,84	5	94,40	0,47	5	96,87
0,17	15	98,87	0,14	15	99,07	0,08	15	99,47
0,06	30	99,60	0,06	30	99,60	0,06	30	99,60
0,06	45	99,60	0,06	45	99,60	0,04	45	99,73
0,05	60	99,67	0,06	60	99,60	0,06	60	99,60
0,04	75	99,73	0,03	75	99,80	0,04	75	99,73
0,01	90	99,93	0	90	100,00	0,03	90	99,80
0,06	105	99,60	0,02	105	99,87	0,01	105	99,93
0,02	120	99,87	0,04	120	99,73	0,02	120	99,87

**Tabela 6.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de chumbo, referente à Figura 18.

pH = 8								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção
0,42	5	97,20	0,16	5	98,93	0,28	5	98,13
0,2	15	98,67	0,03	15	99,80	0	15	100,00
0,04	30	99,73	0,04	30	99,73	0,03	30	99,80
0,01	45	99,93	0,01	45	99,93	0,01	45	99,93
0	60	100,00	0	60	100,00	0	60	100,00
0,01	75	99,93	0	75	100,00	0	75	100,00
0	90	100,00	0	90	100,00	0,02	90	99,87
0,01	105	99,93	0	105	100,00	0,05	105	99,67
0,04	120	99,73	0	120	100,00	0,01	120	99,93

**Tabela 7.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de chumbo, referente à Figura 19.

pH = 10								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção
0,02	5	99,87	0	5	100	0,68	5	95,47
0,15	15	99,00	0,06	15	99,6	0,11	15	99,27
0,57	30	96,20	0,52	30	96,53	0,46	30	96,93
0,06	45	99,60	0,07	45	99,53	0,18	45	98,80
0,09	60	99,40	0	60	100,00	0,04	60	99,73
0	75	100,00	0,02	75	99,87	0	75	100,00
0	90	100,00	0	90	100,00	0,02	90	99,87
0	105	100,00	0,01	105	99,93	0	105	100,00
0	120	100,00	0	120	100,00	0,01	120	99,93

**Tabela 8.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de chumbo, referente à Figura 21.

Chumbo					
Placa (16-40 $\mu$ )			Placa (100-160 $\mu$ )		
Concentração	Efic. de remoção	Tempo	Concentração	Efic. Remoção	Tempo
0	100	5	0,16	98,93	5
0	100	15	0,03	99,80	15
0	100	30	0,04	99,73	30
0	100	45	0,01	99,93	45
0	100	60	0	100,00	60

## 8.2 Anexo 2 - Ensaios para o efluente com íons de Bário

**Tabela 9.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de Bário, referente à Fig. 22

pH = 4								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. De Remoção	Concentração	Tempo	Efic. De Remoção	Concentração	Tempo	Efic. De Remoção
10,34	5	31,07	6,54	5	56,40	6,49	5	56,73
8,68	15	42,13	10,24	15	31,73	6,41	15	57,27
6,09	30	59,40	7,46	30	50,27	7,93	30	47,13
8,45	45	43,67	5,61	45	62,60	4,97	45	66,87
3,95	60	73,67	3,96	60	73,60	3,68	60	75,47
2,50	75	83,33	2,37	75	84,20	2,61	75	82,60
3,72	90	75,20	2,78	90	81,47	3,09	90	79,40
2,82	105	81,20	2,58	105	82,80	2,91	105	80,60
2,41	120	83,93	2,86	120	80,93	2,42	120	83,87

**Tabela 10.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de Bário, referente a Fig. 23.

pH = 6								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. De Remoção	Concentração	Tempo	Efic. De Remoção	Concentração	Tempo	Efic. De Remoção
1,94	5	87,07	1,83	5	87,80	3,21	5	78,60
1,98	15	86,80	1,86	15	87,60	2,39	15	84,07
2,19	30	85,40	1,79	30	88,07	4,49	30	70,07
3,65	45	75,67	2,43	45	83,80	4,34	45	71,07
3,82	60	74,53	2,02	60	86,53	1,4	60	90,67
1,6	75	89,33	4,06	75	72,93	1,44	75	90,40
1,75	90	88,33	6,29	90	58,07	4,38	90	70,80
3,26	105	78,27	2,63	105	82,47	2,89	105	80,73
0,65	120	95,67	2,22	120	85,20	2,81	120	81,27

**Tabela 11.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de Bário, referente a Fig. 24.

pH = 8								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. De Remoção	Concentração	Tempo	Efic. De Remoção	Concentração	Tempo	Efic. De Remoção
3,52	5	76,53	2,75	5	81,67	2,95	5	80,33
1,53	15	89,80	5,86	15	60,93	3,19	15	78,73
2,73	30	81,80	2,64	30	82,40	5,32	30	64,53
2,83	45	81,13	4,97	45	66,87	3,32	45	77,87
3,21	60	78,60	2,67	60	82,20	3,21	60	78,60
3,21	75	78,60	5,19	75	65,40	2,43	75	83,80
2,89	90	80,73	2,89	90	80,73	2,58	90	82,80
2,76	105	81,60	2,37	105	84,20	2,4	105	84,00
2,2	120	85,33	2,99	120	80,07	2,85	120	81,00

**Tabela 12.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de Bário, referente a Fig. 25.

pH = 10								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. De Remoção	Concentração	Tempo	Efic. De Remoção	Concentração	Tempo	Efic. De Remoção
3,41	5	77,27	3,26	5	78,27	2,86	5	80,93
2,65	15	82,33	3,62	15	75,87	3,09	15	79,40
2,54	30	83,07	2,48	30	83,47	3,51	30	76,60
3,39	45	77,40	2,84	45	81,07	2,55	45	83,00
2,39	60	84,07	2,2	60	85,33	2,2	60	85,33
2,01	75	86,60	2,54	75	83,07	2,25	75	85,00
1,91	90	87,27	2,07	90	86,20	2,72	90	81,87
2,09	105	86,07	2,4	105	84,00	2,68	105	82,13
2,6	120	82,67	2,63	120	82,47	2,63	120	82,47

**Tabela 13.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de Bário, referente a Fig. 26.

Bário					
Placa (16-40 $\mu$ )			Placa (100-160 $\mu$ )		
Concentração	Efic. de remoção	Tempo	Concentração	Efic. Remoção	Tempo
2,14	85,73	5	3,26	78,27	5
2,29	84,73	15	3,62	75,87	15
2,31	84,60	30	2,48	83,47	30
2,22	85,20	45	2,84	81,07	45
2,38	84,13	60	2,2	85,33	60

**8.3 Anexo 3 - Ensaios para o efluente com íons de Zinco****Tabela 14.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de Zinco, referente à Fig 28.

pH = 4								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção
7,3842	5	26,16	7,1334	5	28,67	7,1458	5	28,54
7,2685	15	27,32	7,3158	15	26,84	7,3923	15	26,08
7,2026	30	27,97	6,4681	30	35,32	7,135	30	28,65
6,7913	45	32,09	6,7858	45	32,14	6,8413	45	31,59
6,4351	60	35,65	6,5249	60	34,75	6,5071	60	34,93
6,315	75	36,85	6,1436	75	38,56	6,1997	75	38,00
5,9612	90	40,39	5,9836	90	40,16	5,9931	90	40,07
5,5618	105	44,38	5,6397	105	43,60	5,6478	105	43,52
5,3404	120	46,60	5,2736	120	47,26	5,2555	120	47,45

**Tabela 15.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de Zinco, referente à Fig 29.

pH = 6								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção
5,8806	5	41,19	5,7606	5	42,39	5,7774	5	42,23
5,1229	15	48,77	5,1039	15	48,96	5,2447	15	47,55
4,3877	30	56,12	4,382	30	56,18	4,3576	30	56,42
3,8494	45	61,51	3,9045	45	60,96	3,7572	45	62,43
3,6005	60	64,00	3,449	60	65,51	3,5922	60	64,08
3,3027	75	66,97	3,1582	75	68,42	3,1944	75	68,06
2,9236	90	70,76	2,9391	90	70,61	2,8257	90	71,74
2,666	105	73,34	2,72	105	72,80	2,6871	105	73,13
2,5365	120	74,64	2,5042	120	74,96	2,5294	120	74,71

**Tabela 16.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de Zinco, referente à Fig 30.

pH = 8								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção
5,511	5	44,89	5,6908	5	43,09	4,7278	5	52,72
3,1921	15	68,08	3,1785	15	68,22	3,0215	15	69,79
2,1035	30	78,97	2,1083	30	78,92	2,0836	30	79,16
1,5765	45	84,24	1,5844	45	84,16	1,5535	45	84,47
1,0095	60	89,91	1,064	60	89,36	1,044	60	89,56
0,5588	75	94,41	0,4585	75	95,42	0,4049	75	95,95
0,2614	90	97,39	0,252	90	97,48	0,2599	90	97,40
0,1213	105	98,79	0,1103	105	98,90	0,1237	105	98,76
0,0388	120	99,61	0,0366	120	99,63	0,042	120	99,58

**Tabela 17.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de Zinco, referente à Fig 31.

pH = 10								
Altura 1			Altura 2			Altura 3		
Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção	Concentração	Tempo	Efic. Remoção
4,0766	5	59,23	3,4744	5	65,26	3,4441	5	65,56
3,6706	15	63,29	4,8243	15	51,76	3,6723	15	63,28
2,7702	30	72,30	2,2606	30	77,39	2,6216	30	73,78
2,2428	45	77,57	1,3065	45	86,94	1,3465	45	86,54
0,6835	60	93,17	0,6501	60	93,50	0,5475	60	94,53
0,2887	75	97,11	0,2869	75	97,13	0,2598	75	97,40
0,1284	90	98,72	0,1274	90	98,73	0,1211	90	98,79
0,0682	105	99,32	0,07	105	99,30	0,0696	105	99,30
0,0682	120	99,32	0,0476	120	99,52	0,0433	120	99,57

**Tabela 18.** Dados experimentais de um efluente sintético de íons de Zinco, referente à Fig 32.

Zinco					
Placa (16-40 $\mu$ )			Placa (100-160 $\mu$ )		
Concentração	Efic. de remoção	Tempo	Concentração	Efic. Remoção	Tempo
1,0513	89,49	5	5,691	43,09	5
0,55	94,50	15	3,179	68,22	15
0,3331	96,67	30	2,108	78,92	30
0,1898	98,10	45	1,584	84,16	45
0,1167	98,83	60	1,064	89,36	60

#### 8.4 Anexo 4 – Ensaios exploratórios do efluente sintético que simula o efluente da lavagem do solo contaminado.

**Tabela 19.** Dados experimentais de um efluente sintético que simula o real, referente à fig 33.

Altura 1								
Chumbo (Pb)			Zinco (Zn)			Bário (Ba)		
Concentração (mg/L)	Efic. Remoção	pH	Concentração (mg/L)	Efic. Remoção	pH	Concentração (mg/L)	Efic. Remoção	pH
0,57	96,2	4	2,3889	76,11	4	0,46	96,93	4
0	100	6	0,2996	97,00	6	0,62	95,87	6
0	100	8	0,0903	99,10	8	0,44	97,07	8
0,49	96,7	10	0,6055	93,95	10	1,64	89,07	10

**Tabela 20.** Dados experimentais de um efluente sintético que simula o real, referente à fig 34.

Altura 2								
Chumbo (Pb)			Zinco (Zn)			Bário (Ba)		
Concentração (mg/L)	Efic. Remoção	pH	Concentração (mg/L)	Efic. Remoção	pH	Concentração (mg/L)	Efic. Remoção	pH
0,15	99,00	4	2,3688	76,31	4	0,55	96,33	4
0,02	99,87	6	0,3484	96,52	6	0,53	96,47	6
0	100,00	8	0,0705	99,30	8	0,46	96,93	8
0,49	96,73	10	0,6259	93,74	10	0,88	94,13	10

**Tabela 21.** Dados experimentais de um efluente sintético que simula o real, referente à fig 35.

Altura 3								
Chumbo (Pb)			Zinco (Zn)			Bário (Ba)		
Concentração (mg/L)	Efic. Remoção	pH	Concentração (mg/L)	Efic. Remoção	pH	Concentração (mg/L)	Efic. Remoção	pH
0,13	99,13	4	2,2978	77,02	4	0,63	95,80	4
0	100,00	6	0,3457	96,54	6	0,74	95,07	6
0	100,00	8	0,0706	99,29	8	0,48	96,80	8
0,49	96,73	10	0,8395	91,61	10	1,4	90,67	10

**Tabela 22.** Dados experimentais de um efluente sintético que simula o real, referente à fig 36.

Placa (16-40μ)								
Chumbo			Zinco			Bário		
Concentração	Efic. de remoção	Tempo	Concentração	Efic. de remoção	Tempo	Concentração	Efic. de remoção	Tempo
3,8248	74,50	5	3,8248	61,75	5	2,37	84,20	5
3,6487	75,68	15	3,6487	63,51	15	2,41	83,93	15
1,9265	87,16	30	1,9265	80,74	30	2,56	82,93	30
1,9471	87,02	45	1,9471	80,53	45	2,39	84,07	45
1,4153	90,56	60	1,4153	85,85	60	2,44	83,73	60