

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão apresentados neste capítulo o potencial poluidor e a toxicologia do cromo, o conceito de flotação, descrevendo os fundamentos da flotação iônica, e o conceito dos outros tipos de flotação de soluções diluídas, tais como flotação de colóides e flotação de precipitados. Também é apresentada a influência de algumas variáveis na remoção de metais pesados por flotação de precipitados e na última seção deste capítulo é feita uma revisão da literatura sobre a cinética de flotação e os métodos integral e diferencial usados para encontrar a ordem do processo de flotação para a remoção do precipitado de hidróxido de cromo.

A remoção de agentes contaminantes por flotação baseia-se na inerente atividade superficial dos reagentes surfatantes, conhecidos como coletores. A parte polar da molécula interage, geralmente, por meio de forças eletrostáticas com a espécie a ser removida, denominada de coligante. O conjunto constitui-se no sublato que é transportado para a superfície por bolhas de ar introduzidas na coluna. A adesão do sublato à bolha de ar ocorre através da cadeia hidrocarbônica do surfatante. A espécie contaminante pode formar um precipitado, na forma de hidróxido ou de sulfeto, antes de flotar. Nesse caso, a técnica é conhecida como flotação de precipitados (Venbakm *et al.*, 1992). Diversos autores (Zouboulis e Matis 1997; Zouboulis *et al.*, 1992; Wang e Huang 1989) têm usado partículas adsorventes para remoção do poluente por flotação carreadora (Fontoura *et al.*, 2001).

#### 3.1. Remoção de Cromo de Efluentes

##### 3.1.1. Toxicologia do Cromo

O cromo é um metal pesado que ocorre naturalmente e pode ser encontrado em rochas, animais, plantas, solo e gases, podendo também formar uma grande

variedade de compostos altamente tóxicos. O grau de toxicidade do cromo pode variar com seu estado de oxidação (Paulino, 1993). Os compostos de cromo (VI) são mais nocivos que os compostos de cromo (III) (Marshall, 1973).

Os sais de cromo (VI) são, em geral, solúveis no pH biológico, possuindo uma fácil penetração. Por outro lado os sais de cromo (III) são pouco solúveis, dificultando sua passagem para o interior da célula (Felcman, 1985)

O cromo trivalente é um elemento traço essencial para os humanos. Não obstante devido a seu potencial conversão para cromo hexavalente (a forma mais tóxica), é necessário limitar sua descarga o máximo possível.

Os compostos de cromo (VI) não são naturais, sendo que, estes penetram através das membranas biológicas e são reduzidos para cromo (III) causando danos à estrutura celular. Neste caso também ocorre um aumento na concentração de cromo (III) acima do normal, causando um desequilíbrio e transformando o cromo (III) em tóxico (Paulino, 1993). Estes compostos são geralmente irritantes e corrosivos, e as partes mais atingidas são a pele e o sistema respiratório, podendo causar ulcerações e até perfuração no septo nasal. A intoxicação torna-se séria quando há adsorção pelo trato intestinal.

O cromo também é tóxico para a vida aquática, dependendo das espécies, tempo de exposição e fatores ambientais como temperatura, pH, oxigênio dissolvido e dureza.

Os sintomas de toxicidade visíveis causados às plantas por níveis excessivos de cromo são: a diminuição de crescimento, atrofia no desenvolvimento radicular, enrolamento e descoloração das folhas e em algumas culturas, folhas com manchas vermelho-amarronzadas contendo áreas de necrose (Richard e Bourg, 1991).

Já foi mostrado que o cromo (III) e (VI) acumulam-se em muitas espécies aquáticas, especialmente em peixes que se alimentam no fundo.

O cromo (VI) é tóxico principalmente devido ao seu comportamento oxidante. Os principais compostos que têm interesse por sua prevalência no ambiente e possuem um determinado risco para a saúde são os trivalentes: mineral de cromita e cromita cálcica, óxido de cromo, sulfato básico de cromo e ligas de cromo metal, e os hexavalentes: cromato sódico, cromato cálcico, óxido de cromo.

Como pode ser visto na **Figura 1**, os rejeitos contendo cromo emitidos por uma variedade de indústrias são produtores tanto de emissões gasosas como de efluentes líquidos os quais são transferidos para o solo e corpos de água onde são absorvidos pelas plantas entrando desta forma na cadeia alimentar.

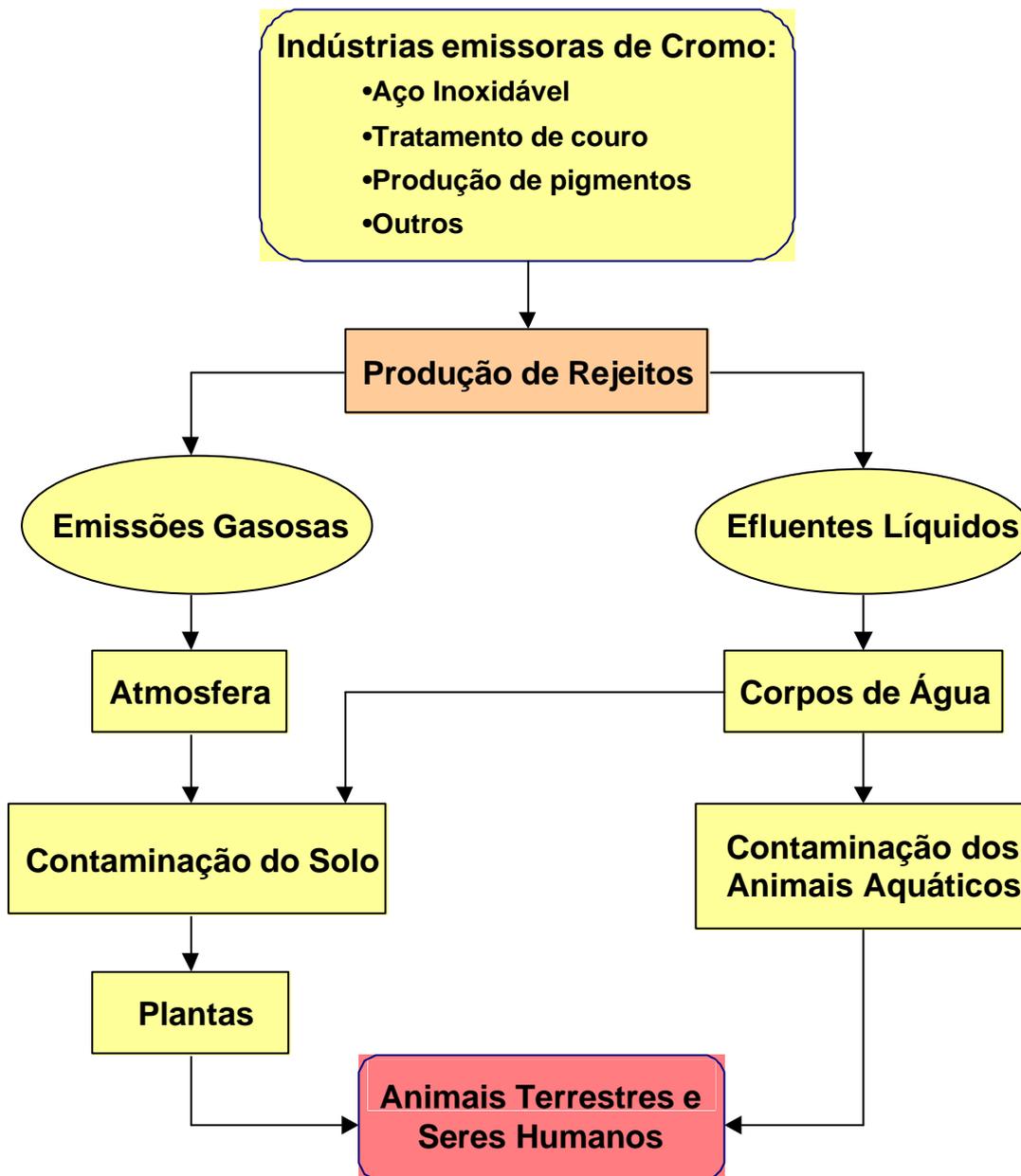


Figura 1 - Diagrama Esquemático da Contaminação por Cromo (Ferreira, 2002)

A **Tabela 1** apresenta alguns compostos de cromo mais importantes, por sua utilização industrial (Felcman, 1985).

<b>Fórmula</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Uso Industrial</b>
$\text{CaCrO}_4$	Cromato de cálcio	Inibidor de corrosão, despolarizador de bateria, camada protetora de aços e metais leves.
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Óxido crômico	Pigmento verde, estável; cerâmica, vidros, tintas poliméricas, tintas de látex, coloração de pigmentos, ligas Al-Cr, catalisador na indústria química.
$\text{CrO}_3$	Trióxido de cromo	Cromagem na indústria automobilística, inibidor de corrosão para ligas de ferro, oxidante e catalisador em sínteses orgânicas
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dicromato de potássio	Processo fotoquímico, produção de pigmentos, formulações para preservar madeiras
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dicromato de sódio	Reagente primário para obtenção de todos os outros.

Tabela 1 - Compostos de cromo importantes por sua Utilização Industrial

As espécies de Cr(III) e Cr(VI) entram no ambiente devido aos efluentes descartados nas indústrias químicas, de curtimento, aço, eletroplatação, tintas

oxidantes, das torres de resfriamento de água e de lixiviação de aterros sanitários. O metal também pode entrar no sistema de água potável, oriundo de inibidores de corrosão usados nos tanques de água ou por contaminação da água subterrânea (Visvanathan *et al.*, 1989).

Segundo esta distribuição das aplicações do cromo e seus compostos, os setores industriais de maior utilização serão: metalurgia com 57% de consumo, química, para fabricação de compostos químicos com um consumo de 27% a partir do mineral de cromo, indústria de refratários com 16% para o revestimento de fornos de alta temperatura.

Há diversos processos para realizar o tratamento de efluentes com metais pesados como o cromo, entre eles a precipitação cáustica, eletrólise, evaporação e osmose reversa, mas todos apresentam um ou mais inconvenientes, como alto consumo de energia, aplicabilidade limitada, baixa capacidade de remoção, etc (Fournier e Meyer, 1975; Watson, 1973).

A remoção de cromo (VI) de efluentes usualmente consiste de um processo de duas etapas. Primeiro redução de cromo (VI) para cromo(III) e segundo, precipitação do cromo (III). O precipitado é filtrado do efluente e os sólidos são dispostos de acordo com as regulações locais.

Segundo a resolução do CONAMA, número 20 de 1986, o cromo (III) presente em efluentes industriais deve obedecer duas condições limites de concentração, sendo estas  $[Cr^{3+}] \leq 2,0$  mg/L no efluente tratado, e 0,5 mg/L para águas de uso doméstico, recreativo e de proteção de comunidades aquáticas; limite este bastante baixo e que, portanto necessita de rigoroso controle.

### **3.1.2. Físico-química do Cromo em Sistemas Aquosos**

O cromo apresenta uma grande variação em seus números de oxidação, dos quais os mais comuns são: 0, +2, +3 e +6. O cromo (III) é o mais estável, o cromo

(II) é um bom redutor, mas é rapidamente oxidado a cromo (III) pelo ar. O cromo (II) só está presente em soluções sem oxigênio (Felcman, 1985).

Os compostos de cromo (VI) são fortes agentes oxidantes, e se apresentam em solução aquosa através das espécies; cromatos,  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ , dicromatos,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ , ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) e  $\text{HCrO}_4^-$  (Lee, 1996).

### 3.1.3. Especiação do Cromo (III)

Baseando-se nas equações de equilíbrio das espécies iônicas a seguir, é possível traçar um diagrama que ilustra a distribuição das espécies do íon  $\text{Cr}^{3+}$ , de acordo com o pH da solução (Stumm e Morgan; 1996).



As equações correspondentes para cada uma das reações de equilíbrio são apresentadas a seguir:

$$(1) \quad \text{Log} [\text{Cr}^{3+}] = 12,3 - 3\text{pH}$$

$$(2) \quad \text{Log} [\text{Cr(OH)}_2^+] = 8,2 - 2\text{pH}$$

$$(3) \quad \text{Log} [\text{Cr(OH)}^{2+}] = 2,4 - \text{pH}$$

$$(4) \quad \text{Log} [\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}] = -5,7$$

$$(5) \quad \text{Log} [\text{Cr(OH)}_3 \text{ (aq.)}] = -15,2 + \text{pH}$$

$$(6) \quad \text{Log} [\text{Cr(OH)}_4^-] = 28,8 - 5\text{pH}$$

As retas mostradas na **Figura 2** representam os equilíbrios entre as diversas espécies iônicas de Cr (III).

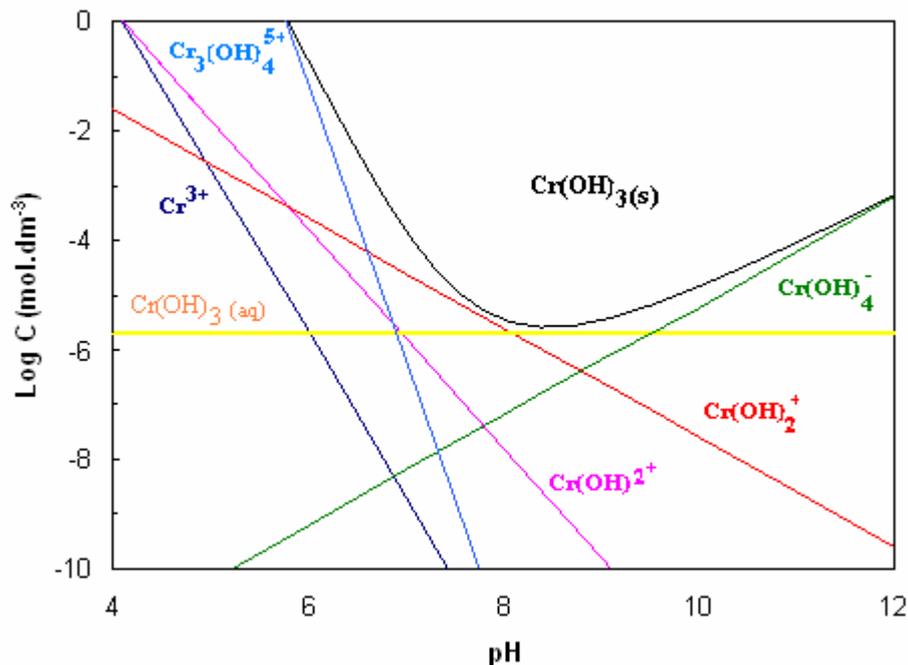


Figura 2 - Diagrama de Especiação do íon Cromo (III) a 25°C, e força iônica  $I = 0,01 \text{ M}$  (Stumm e Morgan, 1996)

### 3.2. Fundamentos da Dupla Camada Elétrica

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons, e, portanto da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. Esta é uma primeira etapa necessária para compreender muitas observações experimentais referentes a propriedades eletrocinéticas, estabilidade, etc., de sistemas coloidais com partículas carregadas.

A maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando postas em contato com um meio polar (por exemplo, aquoso); os possíveis mecanismos de criação dessas cargas, poderiam ser: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons. Essa carga superficial influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela (Duncan, 1975).

Inicialmente a atração faz com que alguns íons positivos formem uma rígida camada adjacente ao redor da superfície do colóide; esta camada é conhecida como camada de Stern.

Outros íons positivos adicionais são atraídos pelo colóide negativo, mas estes são rejeitados pela camada de Stern, assim como por outros íons positivos

que tentam aproximar-se ao colóide. Este equilíbrio dinâmico resulta na formação de uma camada difusa de contra-íons.

Os contra-íons têm uma alta concentração próxima da superfície, a qual diminui gradualmente com a distância, até que se logra um equilíbrio com a concentração dos contra-íons no seio da solução.

Na camada difusa há uma deficiência de íons negativos, chamados co-íons, pois têm a mesma carga que o colóide. Sua concentração incrementa gradualmente ao afastar-se do colóide.

Os contra-íons da camada de Stern mais os co-íons e contra-íons da camada difusa são os que juntos formam a dupla camada.

Considerando que a carga elétrica dos sólidos suspensos numa polpa aquosa atrai uma atmosfera de íons de carga contrária, sendo parte dessa atmosfera difusa, pode-se adotar como representativa da dupla camada elétrica a estrutura ilustrada na **Figura 3**, que apresenta uma representação esquemática do modelo de uma interface sólido/eletrólito.

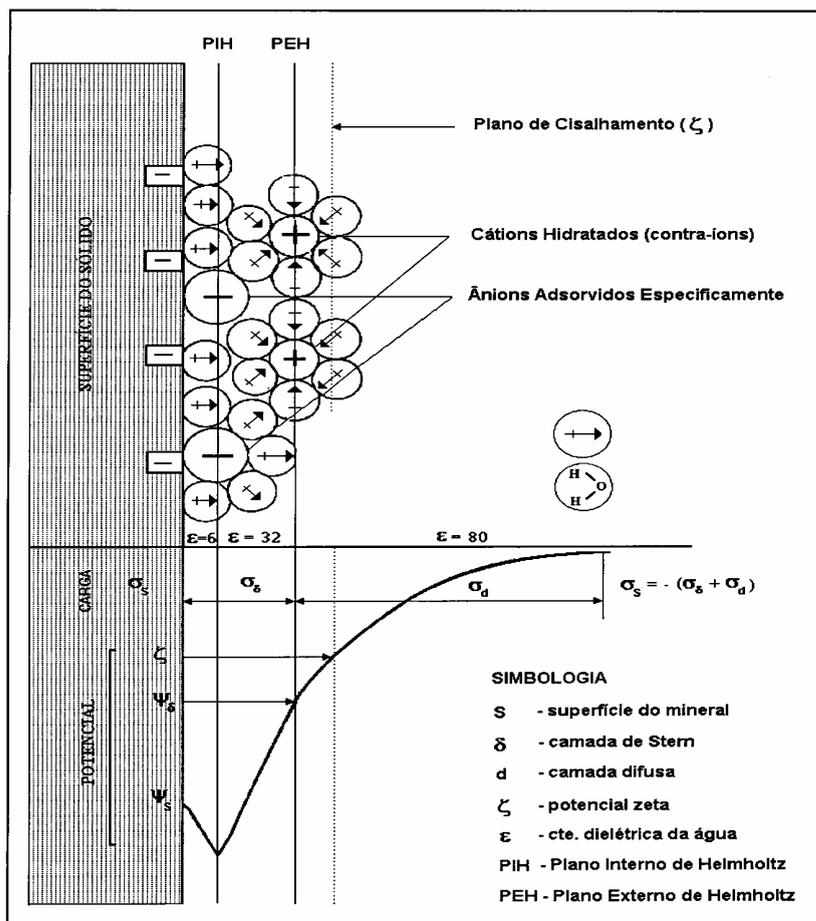


Figura 3 - Modelo da Dupla Camada (Bockris e Reddy apud, Luz *et al.*, 2002)

### 3.2.1. Potencial Zeta

Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados adquirem uma carga elétrica superficial quando estão em contato com um líquido. O potencial zeta é um indicador dessa carga e é importante nos estudos de química de superfície, visto que pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais.

Estudos eletroquímicos onde há formação de interface entre metal e solução de eletrólitos representam uma aproximação do que ocorre nos sistemas partícula-meio aquoso e têm contribuído consideravelmente para o estudo das interfaces.

A medida do potencial zeta é com frequência a chave para compreender processos de dispersão e agregação em aplicações tão diversas quanto purificação de água, moldes cerâmicos ou formulação de tintas e cosméticos.

Estudos sobre o comportamento eletrocinético baseiam-se em técnicas para a medição do potencial zeta, o potencial associado ao plano de cisalhamento. Sua medida é obtida a partir de fenômenos decorrentes da movimentação das partículas em relação ao meio em que estão dispersas, provocando o rompimento da dupla camada elétrica (DCE), no plano de cisalhamento (Hunter, 1991; Hunter 1993).

A eletroforese é uma das técnicas mais utilizadas para a medição do potencial zeta. Através dela determina-se a mobilidade eletroforética das partículas no plano de cisalhamento. A mobilidade eletroforética, relação entre a velocidade da partícula e o campo elétrico aplicado, é convertida em potencial zeta, a partir da relação Helmholtz-Smoluchowski.

$$z = \frac{4p\eta v}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (7)$$

Onde:

- $z$ :: potencial zeta.
- $\eta$ : viscosidade do meio de dispersão.
- $v$ : mobilidade eletroforética
- $\epsilon_r$ : constante dielétrica.
- $\epsilon_0$ : permissividade de ar ( $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )

Para a água a 25 °C ( $\epsilon_r = 79$  e  $\eta = 8,95 \times 10^{-4} \text{ Nm}^{-2}\text{s}$ ), obtém-se a expressão:

$$V = 12,83z \quad (8)$$

estando o potencial zeta ( $\zeta$ ) expresso em mV e a mobilidade eletroforética ( $v$ ) em  $\mu\text{ms}^{-1}/\text{v.cm}^{-1}$ .

A determinação do potencial zeta em diferentes valores de pH permite a obtenção de curvas de potencial zeta e, conseqüentemente, a determinação do ponto isoelétrico (*PIE*: logaritmo negativo da atividade da espécie determinadora

do potencial correspondente ao potencial zeta nulo, na presença de eletrólito indiferente) e avaliação da carga superficial das partículas em estudo.

Flotação por colóides sorventes é uma técnica que está sendo desenvolvida como um método para purificação de água, a qual utiliza processos de precipitação, adsorção e coprecipitação para remover metais pesados de efluentes. A eficiência desta técnica de purificação depende fortemente da eficiência da adsorção e processos de coprecipitação, os quais são fortemente influenciados pelo potencial zeta do substrato coloidal.

Mudanças no sinal do potencial zeta, estão diretamente relacionadas às mudanças na densidade de adsorção.

O equipamento empregado neste estudo para as medições do potencial zeta mede a mobilidade eletroforética das partículas utilizando o princípio de espalhamento da luz, o qual consiste na produção de dois feixes coerentes procedentes de uma fonte laser de Hélio-neón de baixa potência, os quais se atravessam na célula de medida onde se coloca uma suspensão de partículas (5nm- 5000nm ou mais), originando-se uma série de franjas de interferências. As partículas, cujos movimentos através das franjas se movimentam mediante a aplicação de um campo elétrico, dispersam a luz com uma intensidade que varia segundo uma frequência dependente de sua velocidade. A luz dispersada recolhe-se em um fotomultiplicador e é analisada para dar um espectro de frequências, a partir do qual se calcula a distribuição da mobilidade das partículas. Os resultados se apresentam em um gráfico que mostra o espectro completo do potencial zeta e da mobilidade eletroforética de todas as partículas na amostra.

O número de partículas no volume de luz dispersada é grande pelo que a análise estatística é fiável diferentemente dos métodos eletroforéticos tradicionais.

### 3.3.

#### **Aspectos Fundamentais das Técnicas de Flotação Aplicadas às Soluções Muito Diluídas**

A primeira técnica de separação de espumas para baixa taxa de fluxo de gás foi introduzida por Sebba em 1959.

Com a técnica de Sebba um íon surfactante de carga oposta ao íon a ser removido é adicionado em quantidades estequiométricas. O surfactante (coletor),

reage com o íon inorgânico para formar um sabão insolúvel e é levado para a superfície por borbulhamento para formar a espuma.

### **3.3.1. Princípio da Flotação**

A flotação é um método de separação utilizado amplamente no enriquecimento de recursos minerais provenientes de matéria-prima mineral, e no tratamento de efluentes industriais.

A base fundamental das técnicas de separação por espumas são as diferenças das atividades superficiais das diversas substâncias presentes em solução ou suspensão.

Como estas técnicas são indicadas para descontaminar soluções apresentando teores muito baixos de poluente, uma das grandes vantagens destes métodos de flotação é o fato do processo requerer quantidades de reagentes estequiométricas (ou próximas a esta faixa de concentração), o que representa economia na utilização de insumos.

A flotação permite separação de espécies complexas na qual o surfatante (coletor) tem um duplo papel, por sua parte apolar este se fixa á bolha de ar e pela parte polar reage com as espécies insolúveis do sistema (Stoica *et al.*, 1998).

As técnicas de pre-concentração por flotação classificam-se nos três métodos que se seguem:

### **3.3.2. Flotação Iônica**

A flotação iônica foi introduzida por Sebba (Filipov, 1997; Sebba, 1962) como meio para concentrar íons de superfície inativa, de soluções aquosas diluídas, pela formação de uma espuma na interface, bem drenada, rica em espécies metálicas, mediante o uso de surfatante adequado (Scorzelli e Torem, 1999; Scorzelli, 1999).

Nesta técnica a hidrofobicidade é adquirida por uma reação eletroquímica das espécies hidrofílicas com agentes tenso-ativos (coletores), os quais, geralmente, apresentam um grupo funcional iônico com carga oposta ao coligante,

isto é, cátions e ânions são flotados com coletores aniônicos e catiônicos, respectivamente. O produto formado pela interação íon metálico (coligante) – coletor, chamado de sublato, é concentrado na espuma, através da fase móvel (bolhas de ar) e a remoção do sublato ocorre fisicamente com a remoção da espuma (Zhendong *et al.*, 2001).

### **3.3.3. Flotação de Colóides**

Esta técnica é similar à da flotação de precipitados. A espécie iônica de interesse é removida da solução pela adsorção sobre uma partícula carreadora, denominada de coagulante ou co-precipitante (por exemplo, cloreto ou sulfeto de alumínio ou ferro), para produzir um floco, devido a interações eletrostáticas. Há adição de um coletor, o qual adsorve-se na partícula floculada, tornando-a hidrofóbica, e assim o floco contendo os íons metálicos pode ser removido através da flotação (Duyvesteyn, 1993; Terada, 1994, Torem e Pacheco, 2002a).

Esta técnica é muito usada para fins de pré-concentração de elementos traço.

### **3.3.4. Flotação de Precipitados**

A flotação de precipitados é uma técnica de separação na qual espécies ionizadas são concentradas a partir de uma solução por meio da formação de precipitados que são posteriormente removidos da solução por flotação (Matis e Mavros, 1991).

O princípio da flotação de precipitados é semelhante ao da flotação iônica, sendo que 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. Através da passagem de bolhas de um gás na solução previamente preparada, ocorre a interação e a adsorção entre a fase gasosa e o sublato (complexo formado entre o precipitado de interesse (coligante) e o surfatante (coletor) e, desta forma o conjunto fase gasosa/surfatante/precipitado é transportado para a parte superior da solução, formando a espuma (Fuerstenau, 1987; Nerbitt e Davis, 1994, Torem *et al.*, 2001b).

As espécies iônicas aquosas hidrofílicas tornam-se hidrofóbicas pela precipitação com outro reagente que não é o agente tenso-ativo. A eficiência da flotação de precipitados depende da hidrofobicidade dos precipitados, podendo esta ser acrescentada mediante a introdução de um agente tenso-ativo em menores quantidades que as estequiométricas (Engel *et al.*, 1991; Nerbitt e Davis, 1994).

Desta forma, metais pesados podem ser removidos ou separados por filtração, normalmente na forma de hidróxidos. A vantagem da flotação de precipitados em relação à flotação iônica é a necessidade de uma menor quantidade de surfatante (Matis e Mavros, 1991).

Esta técnica pode ser classificada em duas categorias: (Caballero *et al.*, 1990; Scorzelli, 1999).

- a) Flotação de precipitados de primeiro tipo: as espécies iônicas a serem removidas são, primeiro precipitadas com um reagente apropriado e, após a precipitação, adiciona-se o coletor. O produto formado pode em seguida 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, então, 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.

A flotação de precipitados foi introduzida por Baarson e Ray em 1963, quando estes observaram que durante a remoção de metais de transição, menos da quantidade estequiométrica de coletor deve ser usada para completar a flotação depois a precipitação do metal (Rubin *et al.*, 1966).

A quantidade de coletor a ser utilizada em todos os casos é uma relação sub-estequiométrica entre o número de equivalentes do coletor por número de equivalentes do metal precipitado a ser coletado. A baixa concentração de coletor

a ser empregada praticamente elimina a possibilidade de formação de micelas, fato que reduziria a eficiência do processo de flotação.

As bolhas a serem geradas pelos gases durante a flotação devem ser pequenas e estáveis, especialmente levando-se em consideração as dimensões coloidais dos precipitados a serem flotados. A ação dos coletores pode ser facilitada (acelerada) através da adição de espumantes tais como os álcoois.

### **3.4. Influência de Algumas Variáveis nos Processos de Flotação Iônica, Flotação de Colóides e Flotação de Precipitados.**

#### **3.4.1. Efeito do Tipo e Concentração de Coletor**

A eficiência na remoção do metal depende fortemente da concentração de coletor empregada e, conseqüentemente da quantidade de espuma produzida.

Normalmente, nas técnicas de flotação, existe uma razão ótima concentração de coletor/coligante para que a recuperação seja máxima.

Para adquirir uma separação completa na flotação iônica é necessário ter uma concentração de coletor em excesso, maior do que a quantidade estequiométrica para garantir que todos os íons coligantes se liguem aos íons coletores formando o subtrato (Pinfeld, 1972).

Por outro lado, se alta concentração de coletor esta presente, podem ocorrer efeitos prejudiciais como, por exemplo, a formação de micelas, competição entre o complexo coletor coligante por um lugar na superfície da bolha, adsorção do coletor sozinho na superfície da bolha, geração de grandes quantidades de espuma, e quantidades residuais tóxicas de coletor no efluente final (Duyvesteyn, 1993; Engel *et al.*, 1991; Nicol *et al.*, 1972).

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; Duyvesteyn, 1993; Pinfeld 1972).

Segundo Sebba e Lusher (1965), a supressão da flotação devido a um excesso de coletor, pode ocorrer pelas seguintes razões:

- À medida que a concentração de coletor aumenta, as partículas ficam cobertas por uma segunda camada de coletor, atribuindo um caráter hidrofílico às partículas, e conseqüentemente não se produzindo sua separação por flotação.
- Um incremento na concentração de coletor acarreta uma competição entre partículas e íons do coletor por um lugar na superfície das bolhas, dificultando ainda mais a remoção do subtrato.
- Quando a concentração de coletor exceder a concentração micelar crítica (CMC), a flotação será realizada com menor eficiência, porque os íons coligantes serão adsorvidos nas micelas, e como estas possuem caráter hidrofílico, se apresentará baixa flotabilidade.

A **Figura 4** apresenta o efeito da concentração de coletor (dodecilamina) na remoção de íons  $\text{Cr}^{3+}$  utilizando flotação por ar disperso (33). Através deste estudo concluiu-se que uma separação efetiva de íons cromo (remoção acima de 90%) a partir de soluções diluídas ( $6 \times 10^{-4}$  moles. $\text{dm}^{-3}$ ) pode ser realizada utilizando uma razão de [Cr]:[dodecilamina] igual a 1:3. Esta razão excedeu em 50% a concentração estequiométrica teórica (1:2). Por outro lado, para altas concentrações de cromo ( $1,8 \times 10^{-3}$  moles. $\text{dm}^{-3}$ ), uma remoção satisfatória pode ser encontrada utilizando uma razão estequiométrica de 1:2, mostrando a necessidade de redução do coletor. As concentrações remanescentes de cromo nas condições ótimas de remoção ficaram em torno de 0,2-0,5  $\text{mg.L}^{-1}$ , estando assim em níveis aceitáveis ambientalmente.

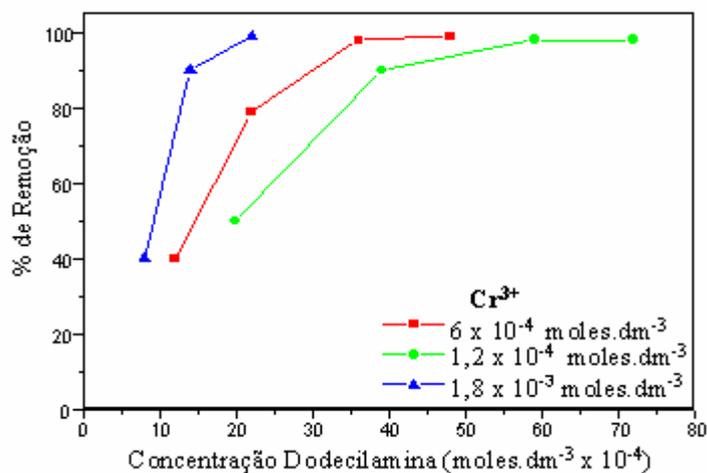


Figura 4 - Efeito da concentração de dodecilamina na remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  utilizando flotação por ar disperso; vazão de gás:  $3,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,0$ , tempo de flotação: 10 min (Zouboulis e Goetz, 1991)

Zouboulis e Goetz (1991) estudaram o efeito do etanol no processo de flotação iônica de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$  em presença de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTMA-Cl). Estes pesquisadores concluíram que a presença do álcool aumenta a eficiência do processo. Para alcançar graus de remoção iguais, necessitou-se de quantidades bem menores de coletor quando o etanol estava presente (**Figura 5**).

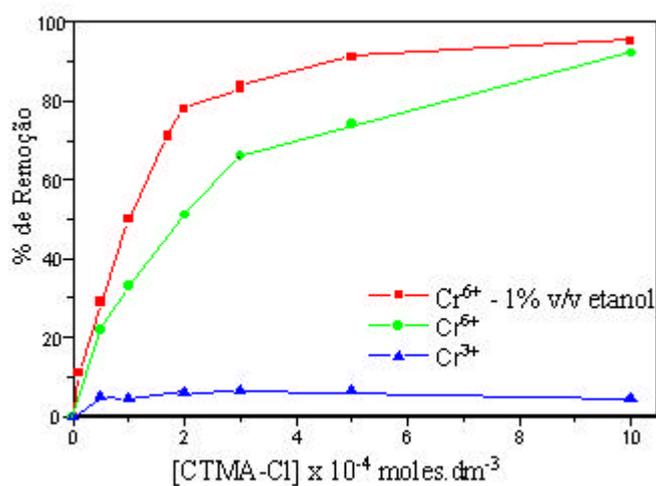


Figura 5 - Efeito da concentração de surfatante na separação de  $\text{Cr}^{6+}$  em presença e ausência de etanol;  $\text{pH} = 4,2$  (Zouboulis e Goetz, 1991)

### 3.4.2. Efeito do pH da Solução

Esta é a variável mais crítica e influente nos processos de flotação, dado que esta determina a magnitude e sinal das cargas na superfície e as espécies iônicas envolvidas no processo.

A variação do pH pode produzir variações na carga do coligante por hidrólise ou pela formação de complexos os quais podem produzir mudanças no comportamento do coletor e formação de precipitados, levando para uma mudança na natureza do processo, tendo flotação de precipitados o de colóides em lugar de flotação iônica (Duyvesteyn, 1993; Pinfeld, 1972; Zouboulis *et al.*, 1990).

A mudança do pH influencia tanto o grau de ionização do coletor utilizado como a estabilidade da espuma formada. No primeiro caso podem ocorrer mudanças no modo de coleta ou na ligação com o coligante, produzindo assim nos dois casos uma diminuição na eficiência do processo.

Dado que a ótima flotação ocorre para um certo pH, o qual varia de sistema a sistema, é possível obter uma flotação seletiva mediante o controle apropriado do pH (Scorzelli, 1999).

A **Figura 6** mostra que para o cromo (III) altas percentagens de remoção são obtidas para valores de pH na faixa de 7,5 a 10,5. Este fato deve-se provavelmente à carga superficial positiva do precipitado de hidróxido de cromo formado, o qual de acordo à literatura tem um ponto de carga zero para pH entre 8,2 e 9,2 (Zouboulis e Kydros, 1995), sendo assim flotado eficientemente com um coletor aniônico. Por outro lado, as espécies de Cr (VI), que em solução possuem cargas negativas para quase toda a faixa de pH, não foram flotadas na presença de coletor aniônico.

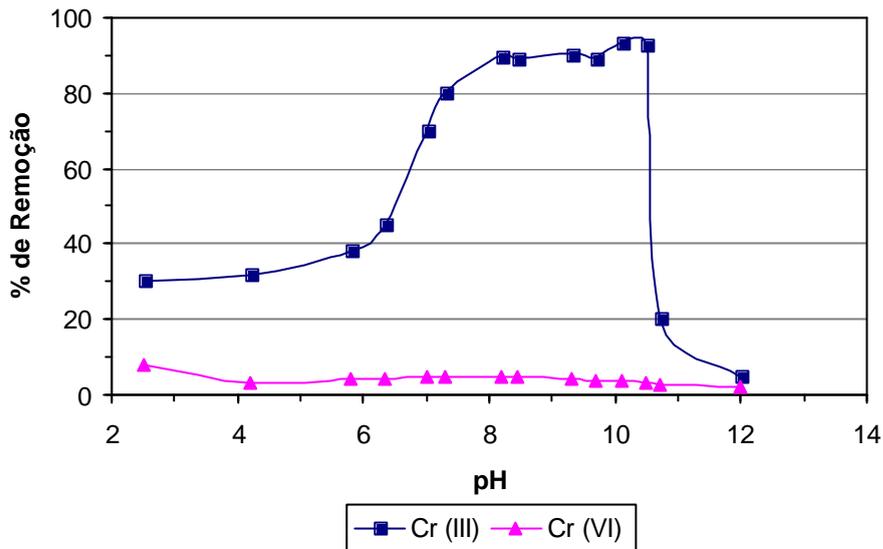


Figura 6 - Efeito do pH da solução, na flotação de  $\text{Cr}^{3+}$  como precipitado do sistema  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  com 5ppm de cada íon, coletor:DSS ( $1 \times 10^{-4}$  M), Etanol: 1% v/v (Lin e Huang, 1994)

### 3.4.3. Efeito da Concentração de Espumante

A adição de pequenas quantidades de espumantes na solução, tem varias funções, tais como evitar a formação de micelas, diminuir o tamanho das bolhas formadas e a melhor dissolução dos coletores. Já que o uso de bolhas pequenas aumenta a probabilidade de união de mais de uma bolha com um agregado, conseqüentemente aumentará a separação por flotação (Doyle *et al.*, 1995; Evans *et al.*, 1995).

O tamanho da bolha também tem uma influência na estabilidade da espuma. A espuma obtida com grandes bolhas é usualmente menos estável.

Entretanto, grandes quantidades de espumante poderiam causar ruptura da espuma pela rápida coalescência e também podem ser nocivas ao processo.

Os espumantes têm também 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 (Alexandrova e Grigorov, 1996; Laskowski, 1993).

Zouboulis e Goetz (1991) estudaram o efeito do etanol como espumante na remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  por flotação iônica em presença de cloreto de cetiltrimetilamônio

(CTMA-Cl) como é observado na **Figura 7**. Verificou-se que a presença de etanol aumenta a eficiência do processo, mantendo-se acima de 80% para concentrações de etanol de 0,05 a 2%.

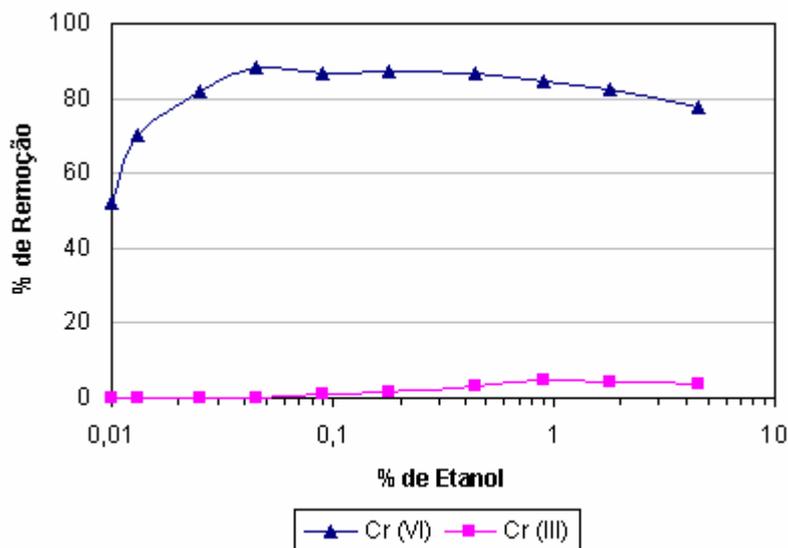


Figura 7 - Efeito da Concentração de Etanol na Remoção de Cromo (VI) e Cromo (III) utilizando flotação por ar disperso; pH: 4,2; coletor:CTMA-Cl ( $3 \times 10^{-4}$  M) tempo de flotação:10 min; vazão:  $0,83 \text{ mL.s}^{-1}$

#### 3.4.4. Efeito do Tempo de Flotação

Na **Figura 8** (Matis e Mavros, 1991), é apresentado o efeito do tempo de flotação na remoção do zinco como hidróxido, constatando-se que após 5 minutos de flotação a remoção máxima de zinco (92%) é alcançada.

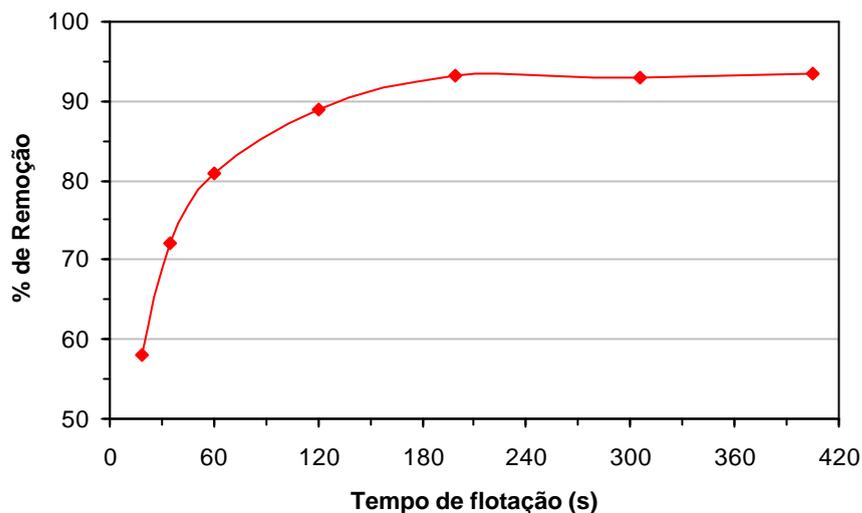


Figura 8 - Efeito do Tempo de Flotação na Flotação de Precipitados de Zn como hidróxido, em presença de dodecilamina como coletor, vazão de ar:  $3,3 \text{ mLs}^{-1}$

### 3.4.5. Efeito da Vazão de Ar

A vazão de gás influencia significativamente a cinética do processo de flotação, afetando o tempo de retenção dos metais na célula de flotação.

À medida que aumenta o fluxo de ar, 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 diminuindo assim a recuperação das espécies, já que os íons metálicos não estão sendo concentrados. Por outro lado, taxas baixas de aeração 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. Se isto não acontecer, alguns surfatantes flutam sozinhos, não se produzindo uma completa remoção dos íons (Duyvestein, 1993; Nicol *et al.*, 1992; Pinfeld, 1972).

A **Figura 9** (Matis e Mavros, 1991), ilustra os efeitos da vazão de gás de nitrogênio na flotação de zinco, na escala de laboratório, observando-se uma quase constante taxa de remoção de zinco para vazão de gás acima  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $3,3 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

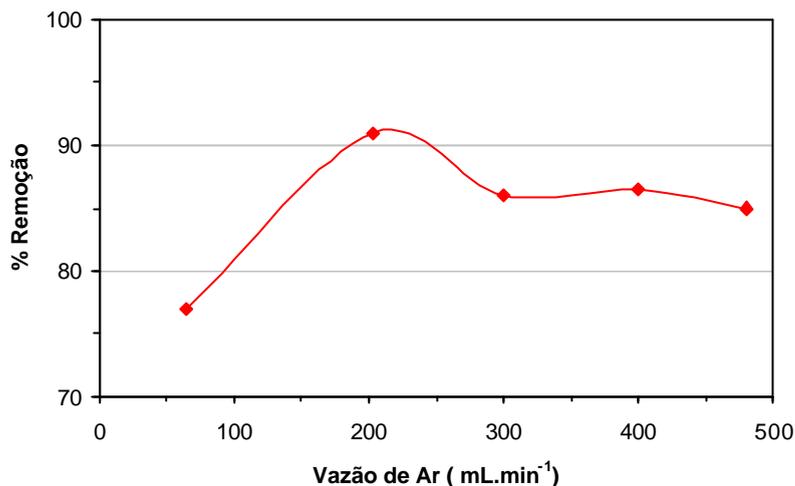


Figura 9 - Efeito da Vazão de Gás na Flotação de Precipitados de Zn como hidróxido, usando dodecilamina como coletor

#### 3.4.5.1. Método de Geração de Bolhas de Ar

As células ou colunas de flotação iônica de precipitados ou de colóides podem diferir uma das outras dependendo da forma pela qual as bolhas são geradas, isto, é, ar disperso, ar dissolvido ou eletroflotação (Matis e Mavros, 1991; Zouboulis e Matis, 1987).

Na flotação por ar disperso o método de geração de bolhas consiste na introdução direta de gás na célula de flotação através de um dispersor (“sparger”).

Geralmente, os materiais usados nestes dispersores são o aço inoxidável, cerâmica porosa, vidro sinterizado, ou polietileno. O tamanho das bolhas vai depender do tamanho dos poros do sparger. Sebba (apud Buchan *et al.*, 1995) sugeriu que placas com porosidade 4 (10 –15  $\mu\text{m}$ ) podem atingir mais altas eficiências, devido à grande área superficial atingida pela formação de bolhas de menor diâmetro.

A flotação por ar dissolvido é baseada na variação de solubilidade do ar na água, e varia de acordo com a pressão do sistema (Rubin e Johnson, 1967). Inicialmente, a água é saturada com ar em condições de alta pressão. Quando a água é introduzida na célula de flotação, a troca para a pressão atmosférica libera

bolhas de ar (Zouboulis *et al.*, 1990). A quantidade de ar dissolvido na água para uma pressão determinada pode ser calculada pela lei de Henry.

Como as bolhas formadas possuem tamanhos menores que 100 $\mu$ m, consegue-se com esta técnica flotar material coloidal (Zouboulis *et al.*, 1990).

A Eletroflotação é um método baseado na eletrolise de uma solução aquosa, produzindo essencialmente hidrogênio e oxigênio, que agem como fase gasosa pela passagem de uma corrente entre dois eletrodos. A energia requerida depende da condutividade do líquido e a distância entre os eletrodos (Zabel, 1992; Torem *et al.*, 2002).

Este método possui a vantagem de gerar bolhas sem promover turbulência no sistema (Filippov *et al.*, 1997), por outro lado a desvantagem é a necessidade da troca periódica dos eletrodos devido ao seu desgaste (Rubio *et al.*, 1998).

O tamanho de bolhas geradas neste processo é da ordem de 100  $\mu$ m de diâmetro, tornando este método atrativo para remoção de flocos frágeis.

### **3.5. Cinética da Flotação**

Estudos da cinética de flotação são usados para o esclarecimento do mecanismo do processo, e serve como ferramenta predictiva na implementação da tecnologia da flotação (Williams apud, Yekeler e Sonmez, 1997).

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para a flotação industrial, pois permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do subtrato à bolha de gás e como as variáveis influenciam em sua eficiência. Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e torna-se cada vez mais possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a descontaminação de efluentes reais, contendo poluentes como metais pesados.

Há duas maneiras de analisar os dados cinéticos experimentais: o método integral e o método diferencial. No método de análise integral, seleciona-se um modelo cinético e sua correspondente equação de velocidade e, após tratamentos matemáticos e integrações apropriadas, relaciona-se num gráfico cartesiano os dados de concentração do reagente estudado ( $C$ ) e tempo de reação ( $t$ ) para obter

uma reta. Colocados os dados em um gráfico, a obtenção de uma função razoavelmente linear indica o acerto na escolha do mecanismo.

No método de análise diferencial, seleciona-se um modelo cinético e ajusta-se diretamente aos dados a correspondente expressão da velocidade.

Ambos os métodos têm suas vantagens e desvantagens. O método integral é de uso mais simples, recomendado no teste de mecanismos específicos, mecanismos simples, ou quando os dados são tão divergentes que tornem impraticáveis as derivações.

O método diferencial é mais usado nas situações complexas, mas requer maiores cuidados ou maior número de dados. O método integral exige que se estabeleça um mecanismo de reação hipotético, o que não é necessário no método diferencial, que pode ser utilizado na pesquisa da equação empírica que melhor se ajuste aos dados (Levenspiel, 1974).

Em geral, tenta-se inicialmente o método integral e, se não houver sucesso, passa-se ao método diferencial. Em alguns casos complexos, podem ser desenvolvidos métodos experimentais que envolvam soluções parciais do problema.

### 3.5.1. Análise pelo Método Integral

O método integral testa uma equação de velocidade particular, integrando e comparando os valores teóricos e experimentais de  $C$  e  $t$ . A equação de velocidade é sempre sugerida por um mecanismo hipotético ou modelo. Quando o ajuste não é satisfatório, o mecanismo é rejeitado e um outro é sugerido e testado. Ao contrário do método diferencial, o método integral não se mostra adequado para descobrir a equação empírica que melhor se ajusta aos dados experimentais. O procedimento pode ser resumido como a seguir (Levenspiel, 1974).

1. Admite-se um mecanismo hipotético e determina-se a expressão da velocidade. Essa expressão, escrita para o consumo do reagente  $A$  num sistema de volume constante, será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(t, C) \quad (9)$$

onde:  $r_A$  representa a velocidade da reação ou taxa de consumo do reagente  $A$  e  $k$  a constante da velocidade de reação.

Num caso mais específico, em que os termos dependentes e independentes da concentração podem ser separados, tem-se:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C) \quad (10)$$

2. Prosseguindo com a equação. (10) e transformando-a, obtém-se:

$$-\frac{dC_A}{f(C)} = kdt \quad (11)$$

O termo  $f(C)$  envolve apenas concentrações de materiais, podendo ser expresso em função de  $C_A$ . Assim, a equação. (11) pode ser integrada analítica ou graficamente, dando:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = kt \quad (12)$$

Onde:  $C_{A0}$  representa a concentração inicial, em  $t$  igual a zero.

3. Essa função é proporcional ao tempo e num gráfico apresenta uma reta de inclinação  $k$ , para a velocidade de reação em particular.
4. Experimentalmente, determinam-se valores numéricos para a integral da equação (12) e colocam-se esses valores em um gráfico em função do tempo.
5. Observa-se se esses dados originam uma linha razoavelmente reta passando pela origem. Se não houver nenhuma dúvida quanto a isso, então se pode dizer que a equação da velocidade particular que está sendo testada se ajusta satisfatoriamente aos resultados obtidos. Se os resultados se ajustarem melhor a outra curva, essa equação de velocidade e seu mecanismo são rejeitados e deve ser feita nova tentativa com outra equação e método.

As tentativas para a determinação da ordem da reação serão estudadas a seguir (Fogler,1986; Levenspiel, 1974).

### 3.5.1.1. Teste para Reação de Ordem Zero

A reação é de ordem zero quando a velocidade de conversão é independente da concentração das substâncias, assim:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad (13)$$

Integrando, obtém-se diretamente:

$$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A = kt, \text{ para } t \leq \frac{C_{A0}}{k} \quad (14)$$

o que mostra a proporcionalidade entre concentração e tempo, como pode ser visto na **Figura 10**.

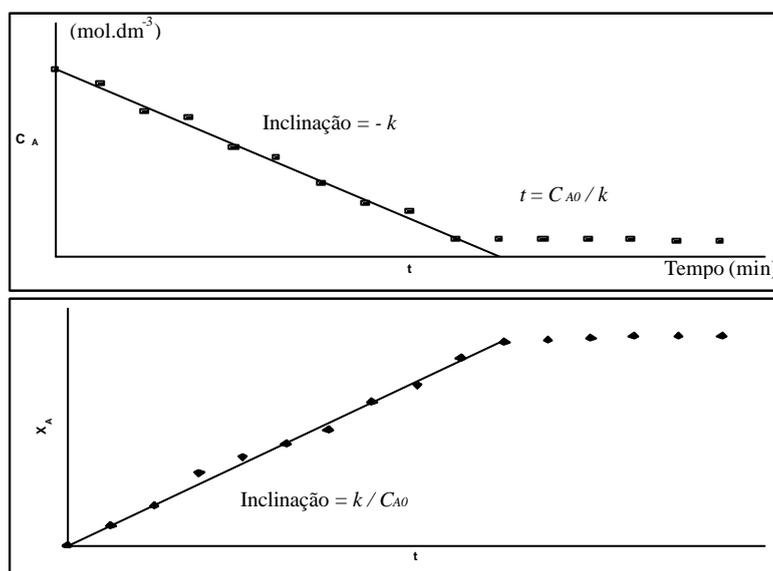


Figura 10 - Teste para Ordem Zero

Como regra, as reações são de ordem zero somente em certos intervalos de concentração – as mais altas. Se a concentração baixar suficientemente, observa-se que a reação torna-se dependente da concentração, crescendo, assim, a ordem. Em geral, as reações de ordem zero são aquelas cujas velocidades são determinadas por algum outro fator que não seja a concentração dos materiais reagentes.

### 3.5.1.2. Teste para Reação de Primeira Ordem

Supondo que se queira testar uma reação em que haja somente um reagente e se queira testar se sua velocidade é de primeira ordem com relação a este reagente, então se tem:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (15)$$

Separando e integrando, obtém-se:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad (16)$$

ou

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (17)$$

A fração convertida  $X_A$  de um dado reagente (ou simplesmente conversão) é uma variável conveniente usada em lugar da concentração, nos trabalhos rotineiros de engenharia; é definida como a fração de reagente convertida em produto ou:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (18)$$

então

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A \quad (19)$$

e,

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (20)$$

O gráfico de  $\ln(1 - X_A)$  ou  $\ln(C_A - C_{A0})$  em função de  $t$  fornece uma reta que passa pela origem e tem inclinação igual a constante da velocidade da reação, como pode ser visto na **Figura 11**.

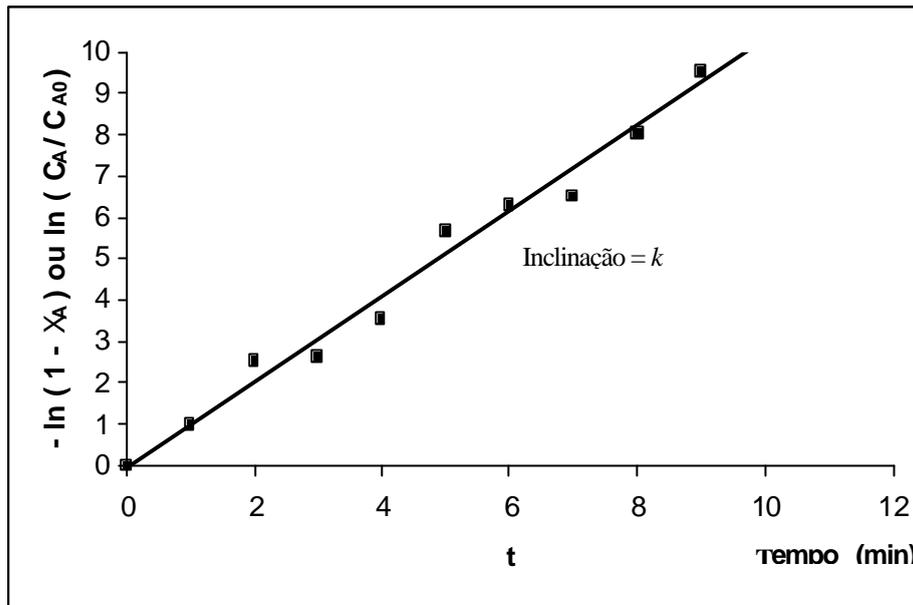


Figura 11 - Teste para Reação de Primeira Ordem

### 3.5.1.3. Teste para Reação de Segunda Ordem

Supondo que se queira testar uma reação em que haja somente um reagente e se queira testar se sua velocidade é de segunda ordem com relação a este reagente, então se tem:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{A0}^2(1 - X_A)^2 \quad (21)$$

que por integração fornece:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = kt \quad (22)$$

Assim, o gráfico de  $1/C_A$  em função de  $t$  é uma reta, com inclinação igual a constante da velocidade da reação e interseção no ponto  $1/C_{A0}$ , como pode ser visto na **Figura 12**.

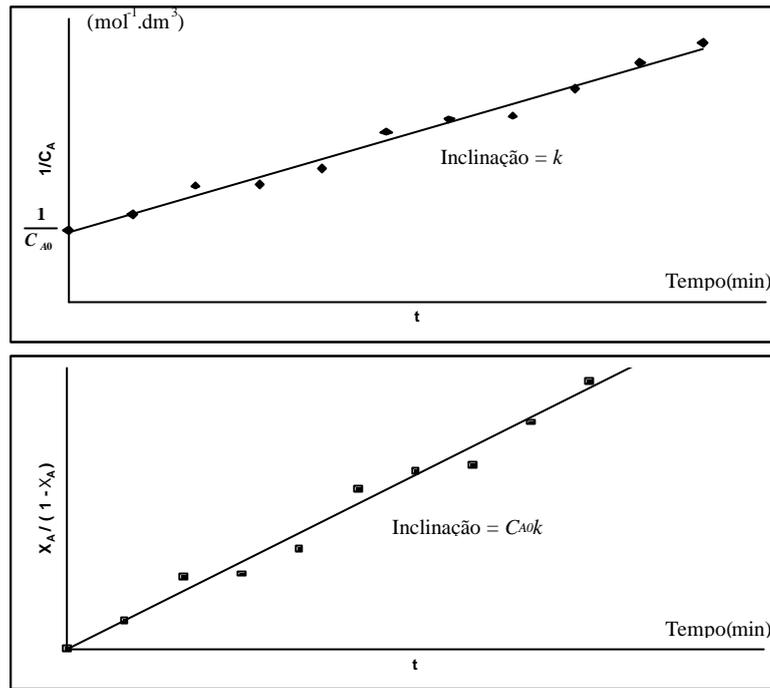
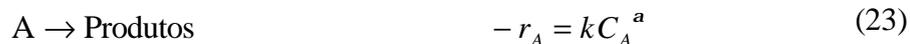


Figura 12 - Teste para Reação de Segunda Ordem

### 3.5.2. Análise dos Resultados pelo Método Diferencial

O método diferencial de análise, aplicado diretamente à equação diferencial da velocidade a ser testada, permite avaliar todos os termos da equação, inclusive a derivada  $dC/dt$ , e testa o ajuste aos pontos experimentais (Fogler, 1986).

Este método é aplicado quando as condições da reação são tais que a taxa é essencialmente função da concentração de um reagente.



Considerando uma reação levada em um reator de batelada a volume constante e a concentração registrada como função do tempo.

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^a \qquad (24)$$

Aplicando logaritmo natural para ambos lados da equação:

$$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln k + a \ln C_A \qquad (25)$$

A inclinação de um ploteio de  $[\ln(-dC_A/dt)]$  como uma função de  $[\ln(C_A)]$  é a ordem da reação, como pode ser visto na **Figura 13**.

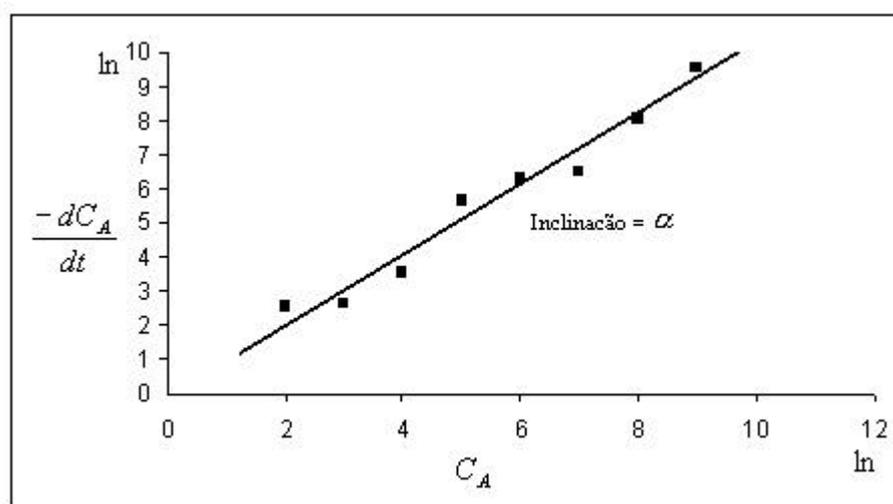


Figura 13 - Método Diferencial para determinar a ordem do processo de flotação

Grievess e Bhattacharyya (1990) examinaram a flotação de íons  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$  utilizando um coletor catiônico. Com a presença do coligante em excesso durante todo o tempo, a taxa da equação obtida foi:

$$-\frac{dt}{dt} = 0,264t^{0,93} \quad (26)$$

Onde  $t$  é a massa de coligante que pode ser flotada pelo coletor e  $t$  é o tempo em minutos.

Rubin e colaboradores (apud, Charewicks *et al.*, 1982) estudaram a cinética da flotação de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando DSS como coletor. Estes autores sugeriram, reação reversível de primeira ordem:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_0}{C_0 - C_m} k(C_m - C) \quad (27)$$

Onde  $C_0$ ,  $C_m$  e  $C$  são concentrações inicial, final e em um determinado tempo do íon metálico e  $k$  é a constante cinética.