

5 RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1. Medidas de Potencial Zeta

Objetivando o melhor entendimento do comportamento das partículas de hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) em meio aquoso, foram realizadas medições do potencial zeta na presença de íons Cr^{3+} e de dodecilsulfato de sódio (DSS) como coletor aniônico, para identificar e avaliar o efeito deste coletor sobre o potencial zeta do $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

5.1.1. Na presença de KCl como Eletrólito

A **Figura 15** apresenta os resultados obtidos nas medições de potencial zeta do hidróxido de cromo, na presença de cloreto de potássio como eletrólito, nas concentrações de 10^{-2} M, 10^{-3} M e 10^{-4} M, em diferentes valores de pH.

As partículas de hidróxido de cromo apresentaram um ponto isoeletrico (PIE) em torno de pH 8,5; observando-se também que para valores de pH inferiores ao do PIE o potencial zeta é unicamente positivo, enquanto que para valores superiores a este os potenciais medidos são negativos.

Nas três concentrações investigadas, 10^{-2} M, 10^{-3} M e 10^{-4} M, identificou-se o mesmo PIE, indicando que o cloreto de potássio é neste caso, eletrólito indiferente.

O comportamento electrocinético das partículas de hidróxido de cromo se assemelha bastante ao observado por Zouboulis e Kydros (1995) na remoção de cromo hexavalente por pirita.

As partículas de hidróxido de cromo apresentam uma discreta diminuição na magnitude do potencial quando a concentração do eletrólito aumenta. Segundo Hunter (1991) esta diminuição está associada ao efeito de compressão da dupla

camada elétrica, e ao acúmulo de contra-íons, causados pelo aumento da força iônica do sistema.

A variação do potencial zeta com o pH, bem como o aumento deste, em módulo, à medida que se afasta do PIE, demonstra que os íons H^+ e OH^- são determinadores do potencial neste sistema (Hunter, 1991).

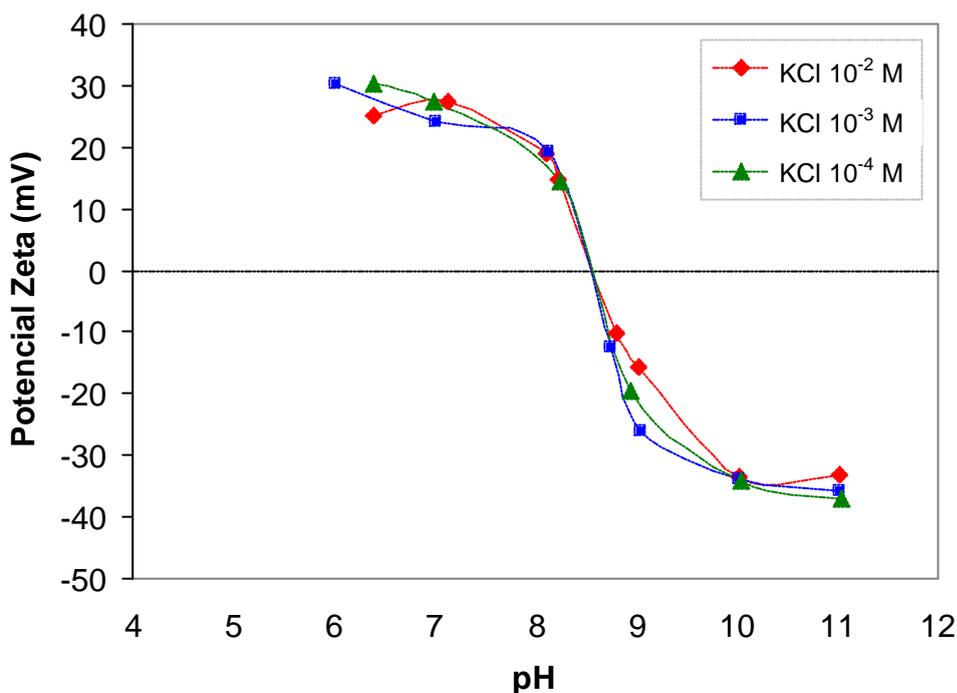


Figura 15 - Variação do potencial zeta do hidróxido de cromo em função do pH na presença de KCl

5.1.2. Na presença de DSS como coletor

Ao se observar a **Figura 16** fica evidente que o mais alto valor de potencial zeta do hidróxido de cromo em água destilada e deionizada é alcançado para pH em torno de 6. No entanto, o potencial zeta diminui com o incremento da concentração de dodecilsulfato de sódio. Por exemplo, para pH ao redor 6, os valores de potencial zeta do hidróxido para as concentrações 10^{-5} , 10^{-4} e 10^{-3} M de DSS têm valores médios de +22,2, +2,8, -3,0, respectivamente.

A diminuição do valor do potencial zeta, e o deslocamento do PIE na direção de valores de pH mais inferiores para maiores concentrações de coletor,

indicam uma adsorção do dodecilsulfato de sódio no hidróxido de cromo carregado positivamente através interação eletrostática.

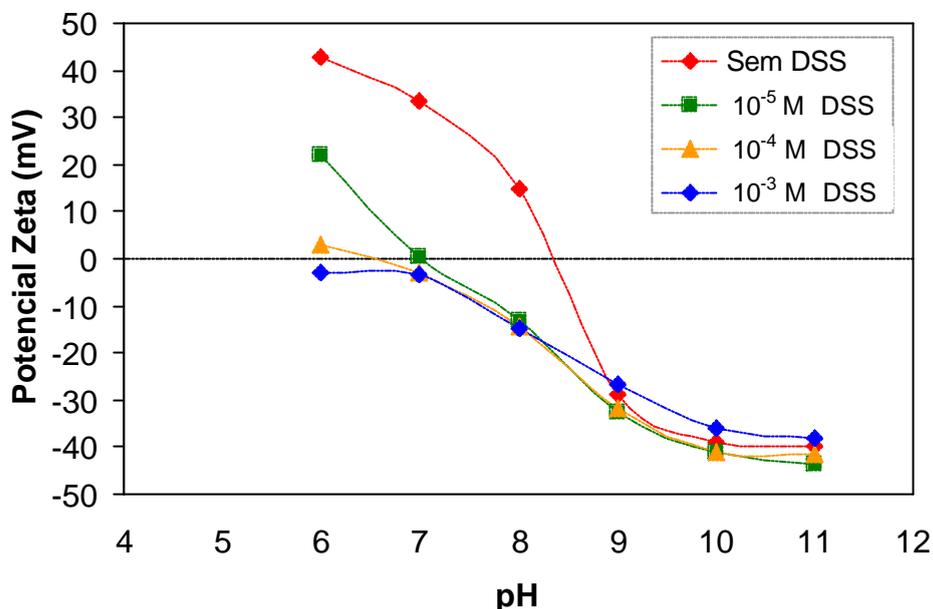


Figura 16 - Efeito da adição de coletor (DSS) no potencial zeta do hidróxido de cromo.

A **Figura 17** apresenta os resultados obtidos nas medições de potencial zeta do hidróxido de cromo, na presença de dodecilsulfato de sódio (DSS) como coletor aniônico nas concentrações de 10^{-6} M, 10^{-5} M, 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M e 10^{-1} M em pH de 8.

O valor do potencial zeta para as partículas de hidróxido de cromo para a concentração de coletor de 10^{-6} M é semelhante ao obtido na ausência de coletor (14,5 mV) como mostrado na Figura 16.

Uma significativa diminuição no valor do potencial zeta é observada na medida que a concentração de coletor aumenta, o qual tem relação com o incremento na adsorção do surfactante aniônico.

É bem caracterizada a adsorção de DSS para concentrações de dodecilsulfato de sódio (DSS) superiores a 10^{-3} M, resultando o potencial zeta negativo na superfície do complexo formado.

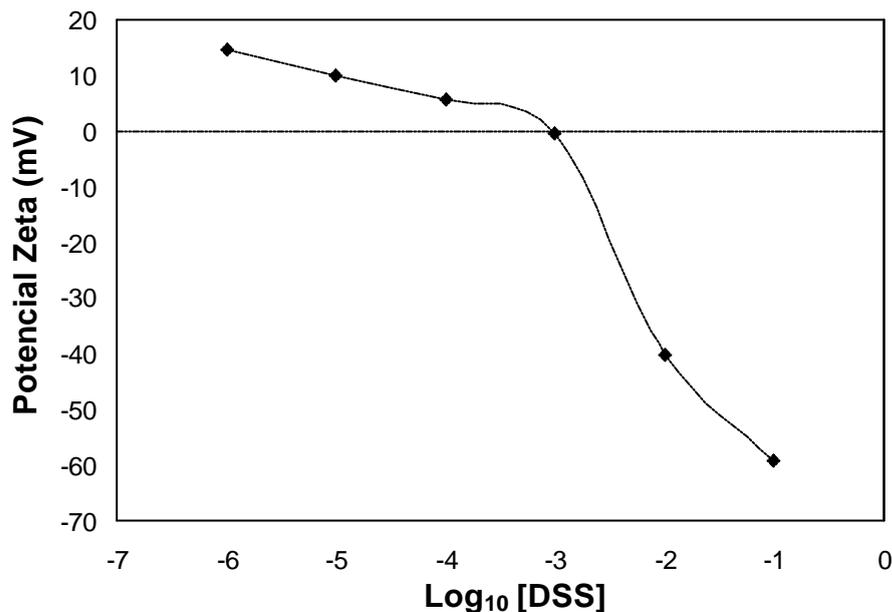


Figura 17 - Efeito da Concentração de coletor (DSS) no potencial zeta do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ em pH:8.

5.1.3. Na presença de íons Cr^{3+}

A **Figura 18** apresenta os resultados obtidos nas medições de potencial zeta do hidróxido de cromo, na presença de íons Cr^{3+} nas concentrações de 10^{-5}M , 10^{-4}M e 10^{-3}M , em diferentes valores de pH. É observado claramente que o ponto isoelétrico (PIE) é deslocado para valores maiores de pH com o aumento da concentração de íons Cr^{3+} .

Pela análise do diagrama de distribuição de espécies do cromo (III), Figura 3, verifica-se que o deslocamento das curvas de potencial zeta e a reversão da carga na presença de Cr^{3+} pode ser atribuído à adsorção dos hidrocomplexos: $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ formados nessas condições (Kocaoba e Goksel, 2002).

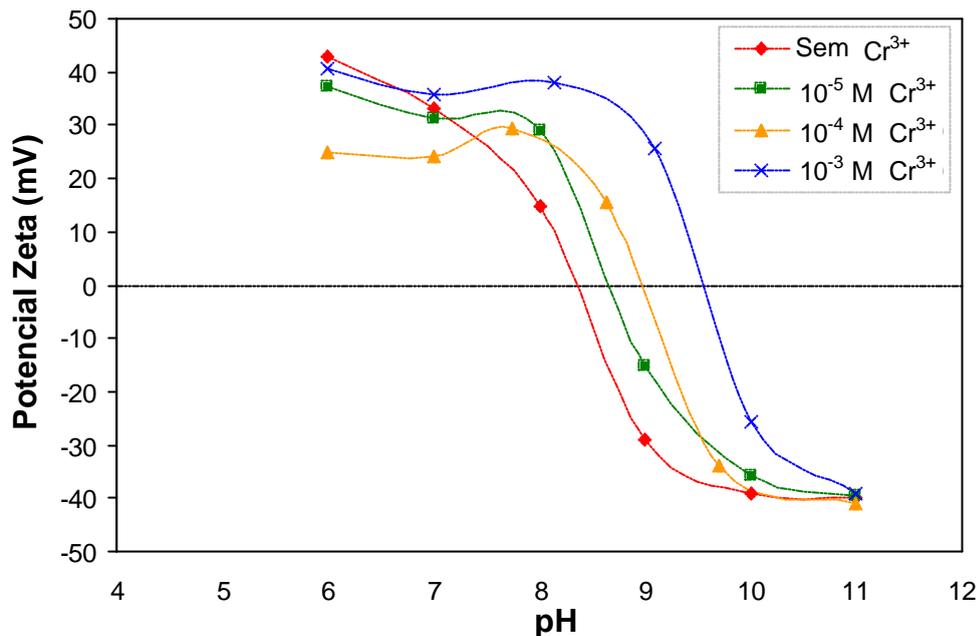


Figura 18 - Efeito da adição de íons Cr^{3+} no potencial zeta do $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

5.2. Ensaio de Flotação de Precipitados

5.2.1. Efeito da Concentração de Coletor Aniônico (DSS: $\text{RSO}_4^- \text{Na}^+$)

A **Figura 19** apresenta o efeito da concentração do coletor aniônico DSS na remoção de cromo (III) nas razões estequiométricas (coligante:coletor) de 1:1 ($0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ - $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de DSS), 1:2 ($0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ - $1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$), 1:3 ($0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ - $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) obtendo-se um aumento na percentagem da remoção do hidróxido de cromo quando se aumenta a razão coligante:coletor de 1:1 (85,92%) para 1:2 (91,56%).

Pinfeld (1968) sugeriu que concentrações reduzidas de coletor podem ser insuficientes para conferir características hidrofóbicas a todas as partículas, atingindo-se, assim, baixas percentagens de remoção pela permanência das espécies metálicas em solução.

No entanto, para os testes realizados utilizando uma concentração superior de coletor ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$), uma grande quantidade de espuma foi produzida, diminuindo, assim, a percentagem da remoção obtida nos dez primeiros minutos (79,97%).

Segundo Lemlich (1972), a supressão da remoção das espécies por elevadas concentrações de coletor pode ser devido à competição entre as espécies metálicas e íons coletores por um lugar na superfície da bolha.

Sang e Son (1988), encontraram que na flotação de precipitados, a concentração do coletor deve ser a necessária para formar uma espuma estável e persistente a qual suporte o precipitado na superfície da solução e previna a sua redispersão.

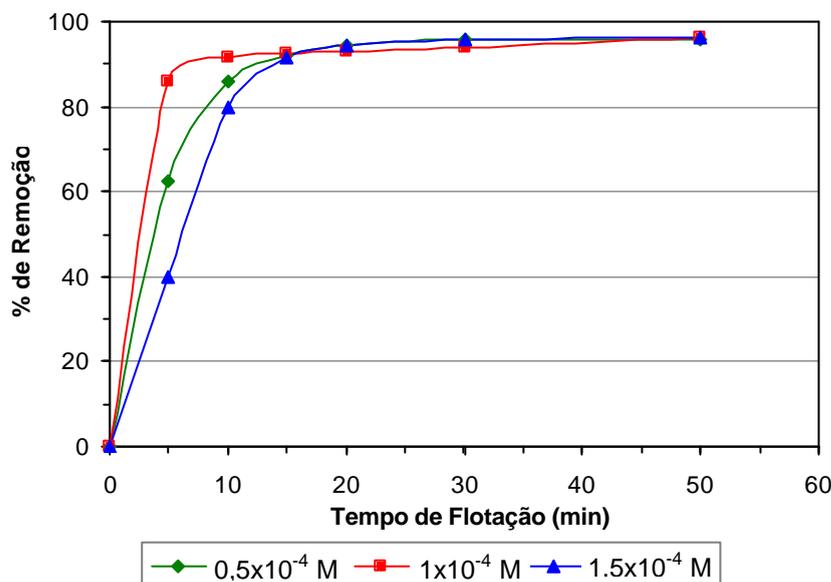


Figura 19 - Efeito da Concentração de Coletor na flotação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{pH}=8$, Vazão de Ar : $2,1 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, Etanol : 0,1 % v/v.

Analisando a eficiência na remoção de cromo (III) juntamente com a formação de uma espuma estável e seca, pode-se considerar que a concentração ótima do coletor neste trabalho é de $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ o que equivale à razão estequiométrica de 2 em relação à concentração de cromo (III).

Através da **Figura 20** pode-se observar a morfologia da espuma colapsada contendo o precipitado resultante da flotação com $0,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de Cr^{3+} , $0,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de DSS, e 0,1% v/v de etanol; verificando-se o lugar onde estavam presentes as bolhas de ar (antes do colapso da espuma).

A presença de diferentes elementos na espuma pode ser confirmada de acordo com a **Figura 21**; cromo e oxigênio podem evidenciar a presença do

precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, enquanto que a presença de Si deve-se à composição da placa de vidro, a do Au deve-se à metalização das amostras feita com ouro.

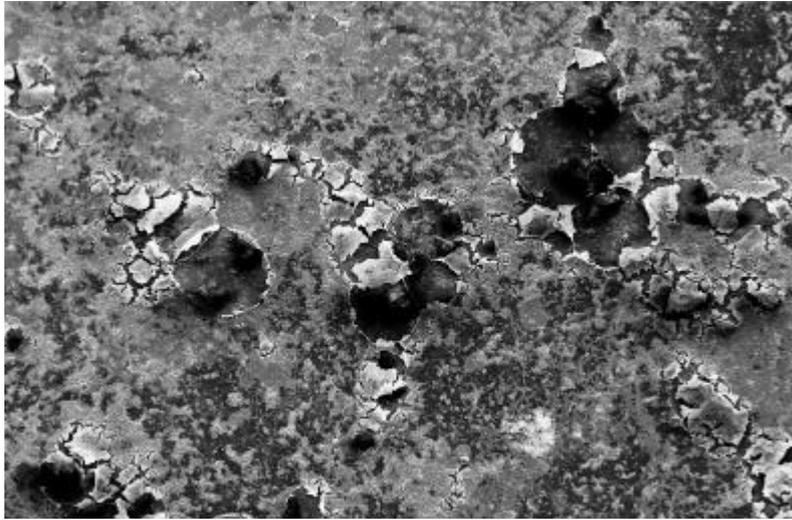


Figura 20 - Fotomicrografia do precipitado formado na espuma na flotação de Cr(III) em presença de $0,5 \times 10^{-4} \text{M}$ de DSS, $0,5 \times 10^{-4} \text{M}$ de Cr^{3+} , $2,1 \text{ mLs}^{-1}$ de vazão de ar e 0,1% v/v de etanol, 100x

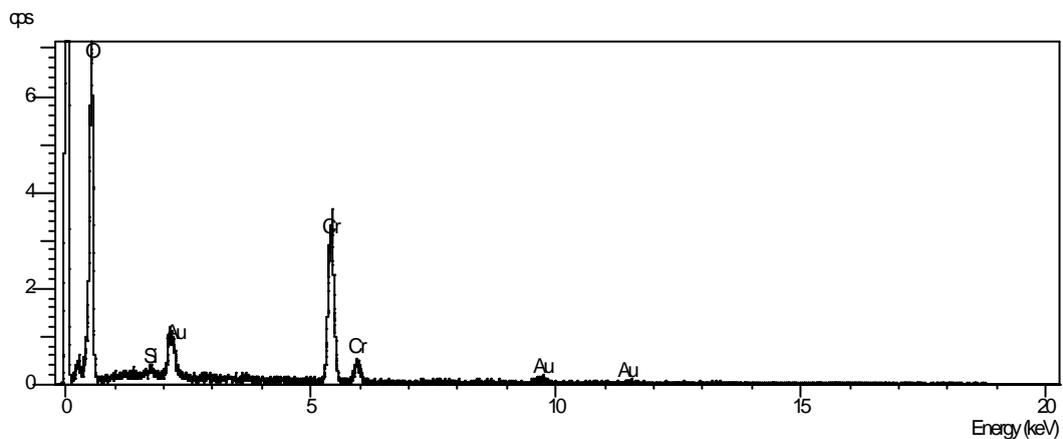


Figura 21 - EDS do precipitado retido na espuma mostrado na Figura 20

5.2.2. Efeito da Concentração de Espumante

A **Figura 22** ilustra o efeito da concentração de espumante (etanol) na remoção de cromo (III) por flotação de precipitados, na qual se observa que a introdução de 0,1% v/v de etanol aumentou a eficiência na separação do hidróxido de cromo de 62,63% para 91,56% nos dez primeiros minutos de flotação. No

entanto, maiores percentagens de etanol (0,5% v/v) foram prejudiciais ao processo produzindo maior volume de espuma, reduzindo, assim, a percentagem de remoção do cromo (III) de 91,56% para 66,63%.

Zouboulis e Goetz (1991) verificaram que na ausência de espumante (etanol) a remoção de cromo (VI) diminuiu. Por outro lado, foram atingidas maiores percentagens da remoção quando foram adicionadas concentrações de etanol de 0,05-2% v/v.

Segundo Duyvesteyn (1993), em baixas concentrações de álcool, o complexo metal-coletor pode ser estabilizado através de “interações hidrofóbicas” com as cadeias hidrocarbônicas do espumante.

A redução de flotabilidade em altas concentrações de álcool pode ser devida ao fato do complexo metal-coletor estar bem estabilizado na solução aquosa e não se adsorver na interface líquido-gás. Também em altas concentrações de álcool, o número de sítios na interface líquido-gás disponível para a adsorção do complexo metal-coletor se reduz devido a adsorção das moléculas de água e de álcool, que diminui a remoção do metal (Duyvesteyn, 1993).

Analisando a eficiência da remoção de cromo (III) juntamente com a formação de uma espuma estável e seca, a concentração ótima de etanol considerada no trabalho foi de 0,1% v/v.

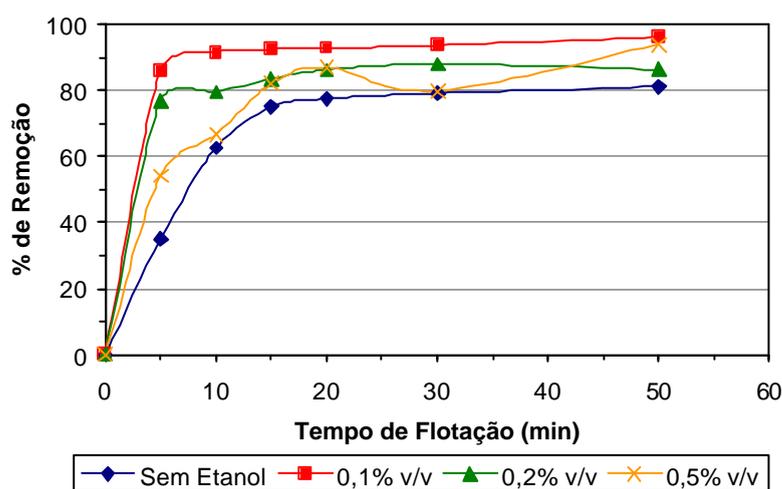


Figura 22 - Efeito da Concentração de Espumante (Etanol) na flotabilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$,
Vazão de Ar: $2,1 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, DSS: $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ e pH da solução: 8.

A **Figura 23** apresenta a fotomicrografia da estrutura da espuma seca contendo o precipitado resultante da flotação com $0,5 \times 10^{-4} \text{M}$ de Cr^{3+} , $1 \times 10^{-4} \text{M}$ de DSS, 0,1% v/v de etanol. A análise da composição química do precipitado localizado nos interstícios das bolhas de ar (**Figura 24**) mostra a presença de O, Au, Ca, Cr. A presença de O deve-se ao precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, o pico do Ca aparece deve ser uma impureza da placa de vidro. O pico do Au aparece no EDS, uma vez que a metalização das amostras foi realizada com Au.

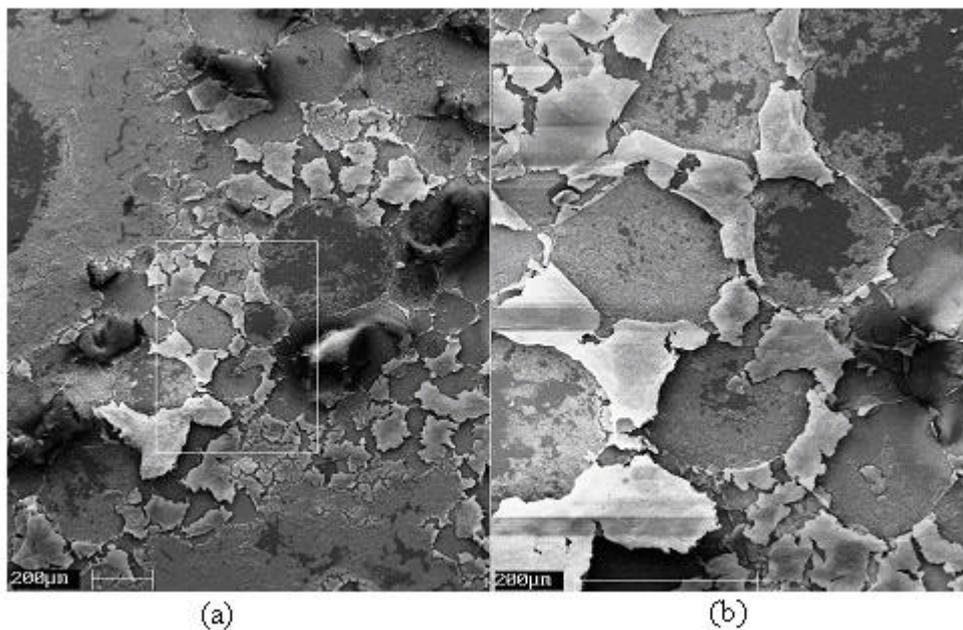


Figura 23 - Fotomicrografia do precipitado formado na espuma na flotação de Cr(III) em presença de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ de DSS, $0,5 \times 10^{-4} \text{M}$ de Cr^{3+} , 0,1% v/v de etanol, vazão de ar: $2,1 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ e pH da solução = 8, (a) estrutura da espuma, 50x; (b) detalhe da estrutura, 100x

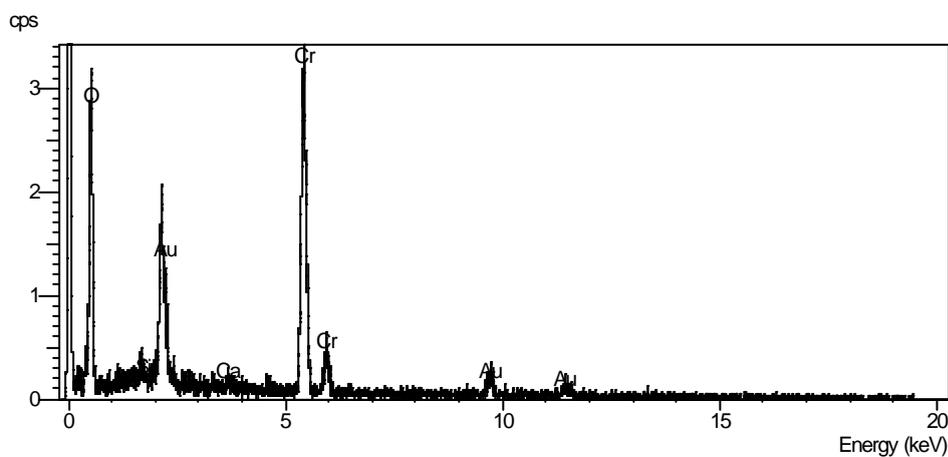


Figura 24 - EDS do precipitado retido na espuma mostrado na Figura 23

5.2.3. Efeito da Vazão de Ar

Através da **Figura 25**, observa-se que para as três vazões estudadas ($1,41 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, $2,1 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, $3,46 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$) a remoção se apresentou elevada após os cinco primeiros minutos de flotação.

Quando se aumentou a vazão de ar de $2,1 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ para $3,46 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ foi obtida maior remoção aos quinze minutos (94,22%), no entanto a espuma formada se apresentou bastante molhada indicando um alto arraste de líquido. Por sua vez, na flotação realizada utilizando a vazão de $2,1 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ a espuma formada se apresentou mais estável e seca do que com a vazão de $1,41 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$.

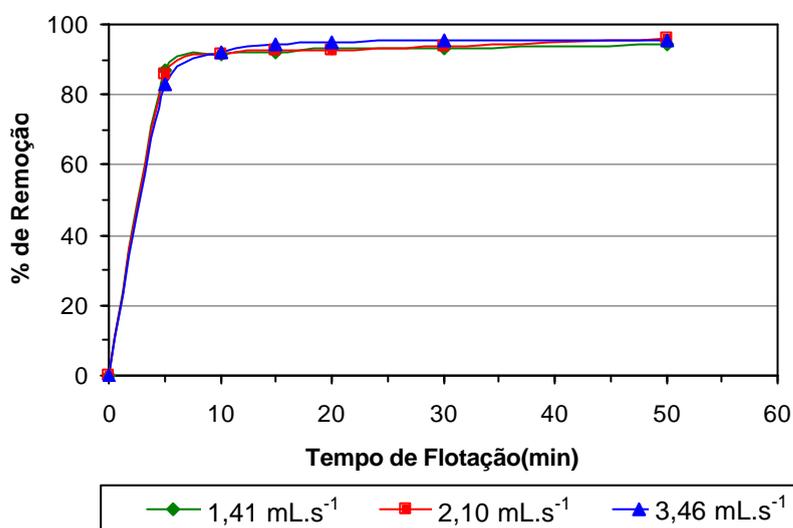


Figura 25 - Efeito da Vazão de Ar na flotabilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, pH:8, DSS: 1×10^{-4} M e 0,1%v/v de etanol

Segundo Zouboulis *et al.*(1990) baixas vazões de ar requerem maior tempo de retenção e a espuma pode colapsar.

Nicol e colaboradores (1992) verificaram que para altas taxas de aeração, a formação de uma espuma com grande quantidade água torna a remoção das espécies incompleta devido a redispersão do precipitado na solução turbulenta.

Avaliando, então, a remoção do hidróxido de cromo juntamente com a concentração residual deste metal na coluna de flotação, pode-se considerar que a vazão de ar adequada para este trabalho e para as dimensões da coluna de flotação utilizada é de $2,1 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.2.4. Efeito do Tempo de Flotação

Na **Figura 26** é mostrado o efeito do tempo de flotação na remoção do cromo (III), observando-se que a percentagem de remoção obtida foi acima de 85% depois dos dez primeiros minutos e, manteve-se constante passados trinta minutos. Por esta razão optou-se por realizar os experimentos posteriores com tempo de duração de 60 minutos, podendo-se garantir que a remoção do precipitado atingiu o seu valor máximo.

Estes resultados estão de acordo com a literatura (Matis e Mavros,1991) na qual mostra que para remoção de metais por flotação de precipitados são requeridos períodos curtos de tempo.

Zouboulis e Matis (1987) mostraram que um tempo de flotação de 5 minutos foi suficiente para atingir percentagens de remoção acima de 90% para a remoção do hidróxido de zinco por flotação de precipitados.

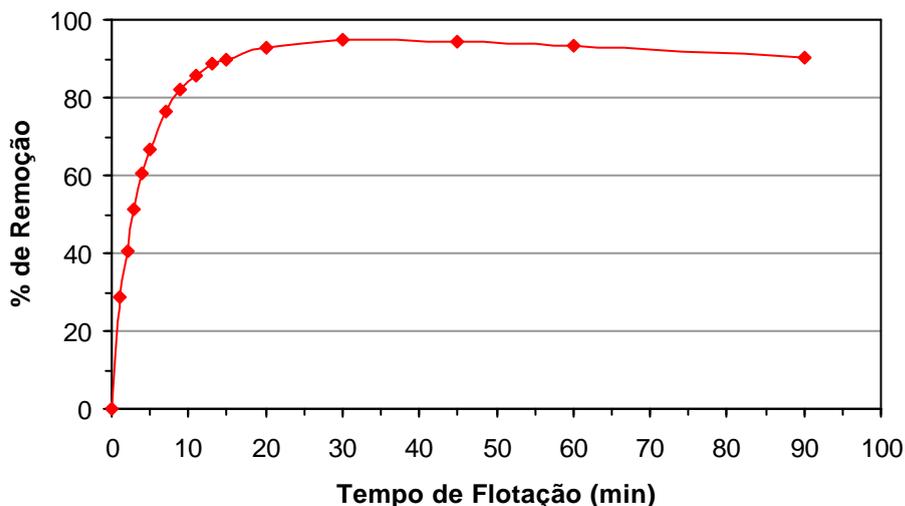


Figura 26 - Efeito do tempo na remoção de $\text{Cr}(\text{OH})_3$; Concentração de DSS = $1,0 \times 10^{-4}$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, concentração de Cr^{3+} = $0,5 \times 10^{-4}$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, concentração de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 0,1% v/v, pH da solução = 8,0, tempo total de teste = 90 min

Segundo Deng e Huang (1989) se o tempo de flotação é demasiado curto, a flotação é incompleta; mas se o tempo é demasiado longo não só é desnecessário, mas também a antidifusão axial aumentará, produzindo assim, uma espuma instável diminuindo a eficiência do processo de flotação.

5.3. Cinética de Flotação

Mehrotra e Padmanabham (apud Hernáinz e Calero, 2001) classificaram os modelos matemáticos para descrever o processo de flotação em seis categorias: modelos cinéticos baseados em analogia química, modelos probabilísticos e estocásticos, modelos cinéticos com constantes taxas de distribuição, modelos de flotação contínua, modelos mecanísticos, e modelos multifase.

Neste trabalho foi determinada a ordem do processo de flotação do hidróxido de cromo usando modelos cinéticos baseados em analogia química.

Relacionaram-se os dados obtidos de concentração e tempo por meio dos métodos de análise integral e diferencial para obter a ordem do processo de flotação.

Estas análises foram feitas para as condições mais adequadas nas quais encontrou-se a maior percentagem de remoção de cromo; os dados em questão podem ser vistos na **Tabela 2**.

Tempo (minutos)	Concentração (ppm)	X_A	$-\ln(1-X_A)$	$X_A/(1-X_A)$
0	2,173	0	0	0
1	1,544	0,289	0,342	0,407
2	1,295	0,404	0,518	0,678
3	1,057	0,514	0,721	1,056
4	0,856	0,606	0,932	1,539
5	0,725	0,666	1,098	1,997
7	0,517	0,762	1,436	3,203
9	0,394	0,819	1,708	4,515
11	0,310	0,857	1,947	6,010
13	0,247	0,886	2,174	7,798

Tabela 2 - Dados para Determinar a Ordem do Processo de Flotação realizado em presença de 1×10^{-4} M de DSS, 0,1% v/v de etanol, pH da solução = 8 e vazão de ar = $2,1 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$.

5.3.1. Análise pelo Método Integral

Foram realizados testes descritos na literatura (Levenspiel,1974), determinando a ordem do processo de flotação para fenômenos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem.

5.3.1.1. Teste para Ordem Zero

Testando-se a velocidade do fenômeno de adsorção do subtrato à bolha de gás como sendo de ordem zero com relação à concentração do subtrato, foram relacionados em um diagrama os dois termos da seguinte equação:

$$X_A = \frac{k}{C_{A_0}} t \quad (29)$$

A representação gráfica da equação (29) é apresentada na **Figura 27**, onde podemos observar que não se consegue um bom ajuste linear ($R^2=0,82$), sendo, portanto esta ordem rejeitada.

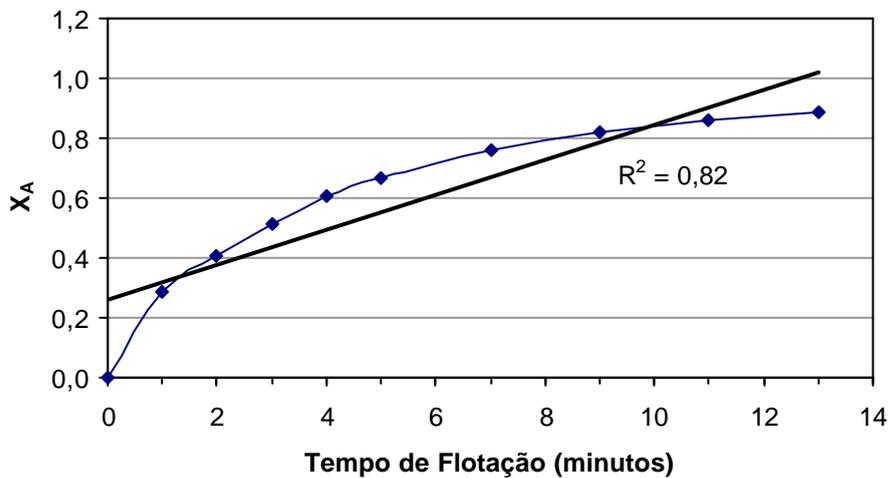


Figura 27 - Representação Gráfica para Teste de Ordem Zero

5.3.1.2. Teste para Primeira Ordem

O teste para a velocidade do processo de fotação de primeira ordem foi feito mediante a relação dos termos da equação (30) em um diagrama como mostra a **Figura 28**.

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (30)$$

Na **Figura 28** temos um melhor ajuste linear ($R^2=0,9812$), o qual sugere que o fenômeno de adsorção do sublato à bolha de gás é de primeira ordem, sendo representado pela equação (31) como segue:

$$-r_A = 0,167C_A \quad (31)$$

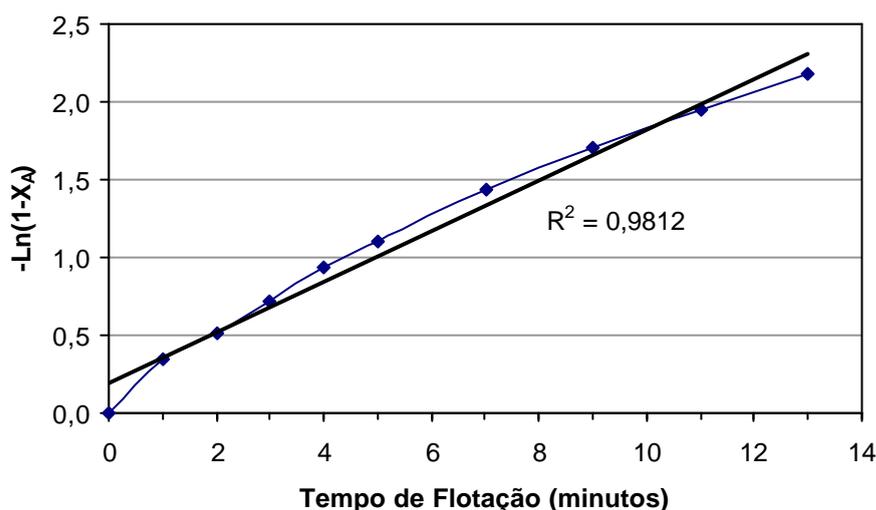


Figura 28 - Representação Gráfica para Teste de Primeira Ordem

5.3.1.3. Teste para Segunda Ordem

Para testar se a velocidade do processo de flotação é de segunda ordem relacionam-se em um diagrama os dois termos da equação (32) obtendo a **Figura 29**.

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = kC_{A_0}t \quad (32)$$

Mostra-se na **Figura 29** que o ajuste linear neste gráfico é menor que o obtido para o teste de primeira ordem, e por isso pode-se sugerir que o processo de flotação apresenta cinética de primeira ordem.

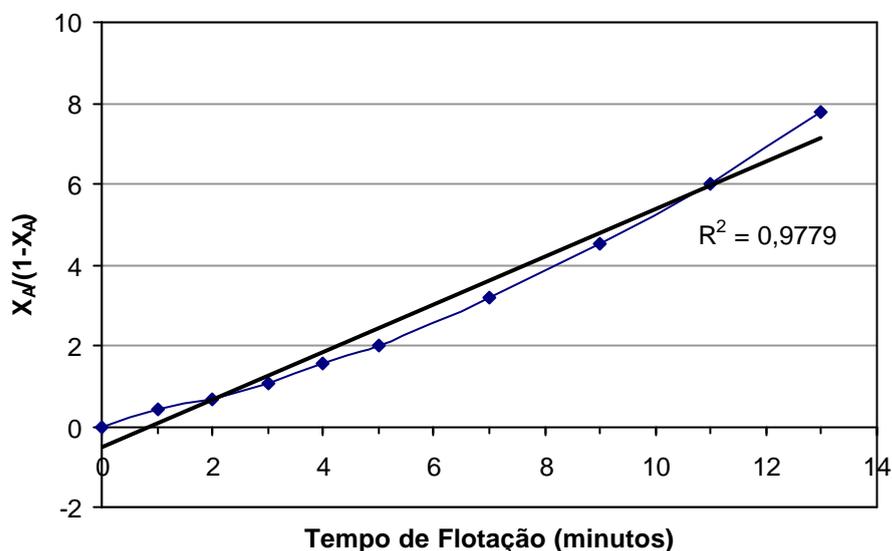


Figura 29 - Representação Gráfica para Teste de Segunda Ordem

Matis e Mavros (1991) investigaram a cinética do tratamento de efluentes de pinturas e emulsão de óleo por flotação eletrolítica. Tais testes foram conduzidos em planta piloto. Os resultados indicaram que este processo segue uma cinética de primeira ordem.

Teoria e experimentos indicam que o processo de flotação é de primeira ordem com respeito à concentração da partícula (Yekeler e Sonmez, 1997). Ao mesmo tempo, estudos feitos por Volkova (apud Hernáinz e Calero, 1996) sugerem cinética de primeira ordem para minérios com mineralogia simples, entretanto que para minérios de baixo teor ou em etapas de recuperação da flotação foi sugerida cinética de segunda ordem.

5.3.2. Análise pelo Método Diferencial

Foram testados diferentes modelos de equações matemáticas para os dados obtidos no processo de flotação de precipitados de cromo, fazendo a avaliação para os primeiros treze minutos do processo.

Os modelos testados foram os seguintes:

$$\text{Modelo 1: } C_A = C(2) \left(\frac{1}{\sqrt{t}} \right) \quad (33)$$

$$\text{Modelo 2: } C_A = C(1) + C(2) \log t \quad (34)$$

$$\text{Modelo 3: } C_A = C(1) + C(2)t + C(3)t^2 \quad (35)$$

Com o auxílio do programa Econometrics-Views (Eviews) selecionou-se o modelo que melhor se ajustava aos dados experimentais.

Os critérios de Akaike e Schwarz são usados para comparar os modelos. O modelo a escolher como o melhor, é aquele que minimiza os critérios de informação já que estes são função crescente tanto na soma dos erros ao quadrado como no número de parâmetros estimados. Logo, o que procuramos através dos critérios de informação é um modelo que minimize a soma dos erros ao quadrado e que minimize o número de parâmetros estimados necessários para explicar a variável dependente ou explicada (Johnston e Dinardo, 1997).

Considerando-se o citado anteriormente o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo 2 (semilogaritmico), como pode ser observado nos parâmetros apresentados na **Tabela 3**.

Modelo	R ²	Critério Akaike	Critério Schwarz	Durbin-Watson
1	0,912	-1,059	-1,037	0,482
2	0,992	-3,281	-3,237	1,582
3	0,992	-2,314	-2,193	2,198

Tabela 3 - Resultados obtidos no ajuste dos modelos de equações testadas

Posteriormente calculou-se o valor de alpha (ordem da reação) das equações diferenciadas mediante regressão de mínimos quadrados, isto é:

$$\text{Modelo 1: } \frac{dC_A}{dt} = C(2) \cdot (-1/2)t^{-3/2} \quad (36)$$

$$\text{Modelo 2: } \frac{dC_A}{dt} = C(2) \cdot \left(\frac{1}{t}\right) \quad (37)$$

$$\text{Modelo 3: } \frac{dC_A}{dt} = C(2) + 2C(3) \cdot t + 3C(4) \cdot t^2 \quad (38)$$

Obtendo-se pelo para o modelo selecionado um valor de alpha de 1,2635, representando a cinética do processo de remoção de cromo (III) por flotação de precipitados mediante a seguinte equação:

$$-r_A = 0,184C_A^{1,26} \quad (39)$$

Comparando os dos métodos de análise testados (integral e diferencial), verificamos uma semelhança nos resultados, sugerindo que o processo de flotação de precipitados do cromo (III) segue uma cinética de primeira ordem.