

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**Remoção de Chumbo e Bário de um efluente aquoso
via flotação por ar dissolvido**

Adriana Lau da Silva Martins

2009



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

**REMOÇÃO DE CHUMBO E BÁRIO DE UM EFLUENTE AQUOSO VIA
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

ADRIANA LAU DA SILVA MARTINS

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
Tecnologia Química.

Seropédica, RJ

Outubro de 2009

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

ADRIANA LAU DA SILVA MARTINS

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 Tecnologia Química

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 07/10/2009

Prof. Rui de Góes Casqueira (Dr / Departamento de Engenharia Química, /IT/UFRRJ)
(Orientador e Presidente)

Prof. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho (Dr / Instituto de Agronomia,
Departamento de Solos/IA/UFRRJ)

Prof. Hudson Jean Bianchini Couto (Dr / Instituto Federal de Química/IFRJ)

*Dedico este
trabalho ao meu esposo
Alex e aos meus filhos
Arthur e Ana Luiza.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sempre iluminou meus caminhos.

À toda minha família, em especial aos meus pais. Ao meu esposo Alex Sandro e aos meus filhos Arthur e Ana Luiza, 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 vários obstáculos encontrados, sempre acreditou em nosso trabalho e em mim.

Ao coordenador do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Prof. 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 Luizão.

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

Ao Departamento de Química, em especial aos professores de química analítica: Porfírio Jesus das Neves e Otávio Raymundo Lã.

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

A CAPES, pela bolsa concedida.

A CSN, em especial ao André Fernão Martins.

À PUC-RJ, em especial ao Laboratório de Absorção Atômica pela ajuda nas análises de bário, sem custos.

Aos amigos do mestrado, Cristiano, Eduardo Rangel, Eduardo Paraíso, Fred, Rodrigo, Carol, Bruna, Vinícius, Renan, Agustinho, Rômulo, Cristiane, Talita, Joyce, Samantha, Márcio, Rafael. Obrigada a todos pelos momentos de alegria!

Aos colegas do Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis, do Laboratório de Processos de Separação, e do Laboratório de Escoamento, com os quais tive o grande prazer de trabalhar.

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

MARTINS, Adriana Lau da Silva. **Remoção de Chumbo e Bário de um efluente aquoso via flotação por ar dissolvido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

A remoção de metais presentes em soluções aquosas em concentrações reduzidas (entre 10^{-7} e 10^{-4} mols.dm⁻³) não encontra resultados satisfatórios nos métodos tradicionais pois não alcançam os resultados adequados para o enquadramento do efluente nos parâmetros de emissão de resíduos líquidos. A técnica de remoção de metais pesados presentes em solução através da flotação iônica vem sendo estudada como uma alternativa 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 uso da flotação por ar dissolvido (FAD) agrega vantagens à flotação, principalmente com o emprego de menores concentrações de coagulantes e/ou floculantes e o tamanho diminuto das bolhas formadas após a despressurização na célula de flotação, havendo assim a geração de pequenas bolhas de ar através da passagem por uma válvula agulha e diferença de pressão a que o sistema foi submetido. Este trabalho teve como objetivo investigar algumas variáveis importantes que influenciam o processo de flotação iônica via FAD e a influência do uso conjugado da flotação por ar dissolvido com a coagulação usando cloreto férrico como agente coagulante na remoção de chumbo e bário contido em soluções sintéticas contendo 15 mg.L^{-1} do metal, e o uso do coletor aniônico dodecilsulfato de sódio (DSS) em relações molares. A escolha dos metais chumbo e bário foi baseada em efluentes reais provenientes da lavagem de solos contaminados por fluidos de perfuração de poços de petróleo. Como complemento dos ensaios de flotação iônica para a remoção de chumbo e bário foi desenvolvido o estudo da flotação de colóides sorventes e a partir dessa técnica foram investigadas as condições ideais para a flotação de um efluente sintético contendo chumbo e bário. Foi estudada a influência de diversos parâmetros: pH, concentração de surfatante (DSS), razão de reciclo, pressão de saturação, tempo de flotação. A introdução de agente coagulante com e sem agitação durante o processo de flotação por ar dissolvido também foi observada. Os resultados obtidos mostraram que o equipamento utilizado é capaz de produzir resultados satisfatórios para remoção de chumbo e bário dentro da faixa de valores investigada. Na presença de DSS na razão de um para três, razão de reciclo de 10%, e em pH da solução de entrada por volta de 10 e 50 mg L^{-1} de cloreto férrico, foram obtidos os melhores resultados, quando foi registrado até 97% de remoção.

Palavras-chave: flotação por ar dissolvido, chumbo e bário, flotação de colóides sorventes.

ABSTRACT

MARTINS, Adriana Lau da Silva. **Removal of Lead and Barium from a waste water by dissolved air flotation.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

The removal of metals present in aqueous solutions at concentrations (in the range of 10^{-7} to 10^{-4} mols.dm⁻³) is not satisfactory because of traditional methods that do not achieve adequate results for the effluent guidelines on the parameters of emission of wastewater. The technique of removing heavy metals from solution by ion flotation has been studied as an alternative that has a feasible capacity to treat large volumes of effluent in relatively small areas and accepting combinations with other techniques such as coagulation. The use of dissolved air flotation (DAF) adds advantages to flotation, especially with the use of lower concentrations of coagulants/flocculants and the diminutive size of the bubbles formed after depressurization in flotation cell, thus obviating the generation of small bubbles air by passing through a needle valve and differential pressure that the system has undergone. This study aimed to investigate some important variables that influence the ion flotation process via DAF and the influence of combined utilization of dissolved air flotation and coagulation using ferric chloride as coagulant agent in the removal of lead and barium contained in synthetic solutions within 15 mgL^{-1} of metal, and the application of anionic collector sodium dodecyl sulfate (SDS) in molar ratios. The choice of the metals lead and barium was based on real effluent from the soil washing contaminated by drilling fluids from oil wells. As a complement for the tests of ion flotation for the removal of lead and barium was developed the study of the flotation of colloidal sorbent and based on this technique it was investigated the ideal conditions for the flotation of a synthetic wastewater containing lead and barium. The influence of various parameters: pH, concentration of surfactant (SDS), recycle ratio, saturation pressure, flotation time. The introduction of clotting agent with and without agitation during the process of dissolved air flotation was also observed. The results showed that the equipment used is capable of producing satisfactory results for the removal of lead and barium in the range of values investigated. In the presence of SDS at a one to three ratio, recycle 10%, and pH of the entry about 10 and 50 mgL^{-1} ferric chloride, obtained the best results when it was recorded up to 97% removal.

Keywords: dissolved air flotation, lead and barium, flotation colloid sorbents .

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RR – razão de reciclo

Ps – pressão de saturação

Db – diâmetro da bolha

FAD – flotação por ar dissolvido

tf – tempo de flotação

ppm – partes por milhão

g - grama

mg – miligramas

L – litro

Pb – chumbo

Ba – Bário

pH – potencial hidrogeniônico

PbSO₄ – sulfato de chumbo

BaSO₄ – sulfato de bário

FeCl₃ – cloreto férrico

Na₂CO₃- carbonato de sódio

Å⁰ - Angstrom

t-tonelada

η – eficiência de remoção

% - porcentagem

Ca – concentração na alimentação

C – concentração no clarificado

Va – volume na alimentação

V – volume do clarificado

[DSS] – concentração de dodecil sulfato de sódio

rpm- rotação por minuto

mm – milímetro

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Efeito da concentração de coletor sobre a recuperação	7
Figura 2. Efeito de aditivos químicos na recuperação de íons de ouro (ENGEL <i>et al.</i> , 1991).....	11
Figura 3. Efeito da força iônica na flotação de Cr^{+6} (2×10^{-4} mols.dm ⁻³) com dodecilamina (8×10^{-4} mols.dm ⁻³) e etanol 1% v/v. Vazão de gás: $3,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, pH=7,0 (ZOUBOULIS <i>et al.</i> , 1990)	12
Figura 4. Esquema da Borda de Plateau (ADAMSON, 1990).....	14
Figura 5. Remoção de germânio em função do tempo (ZOUBOULIS <i>et al.</i> , 1990).....	16
Figura 6. Efeito da vazão de gás durante a flotação de Cr^{6+} (2×10^{-4} mols.dm ⁻³) por ar disperso em diferentes valores de pH (DUYVESTYEN, S. e DOYLE, F. ,1994)	16
Figura 7. Efeito da temperatura na flotação de germânio (MATIS e MAVROS, 1991).....	17
Figura 8. Unidade de FAD para estudos de bancada. (<i>Adaptado</i> de FÉRIS <i>et al.</i> , 2000).....	19
Figura 9. Fenômenos de colisão, adesão, nucleação, aprisionamento e captura de partículas e agregados por microbolhas (RODRIGUES e RUBIO, 2003).....	19
Figura 10. Fotografia de microbolhas (microscopia de varredura eletrônica – M.V.E).....	20
Figura 11. Fotografia de bolhas geradas por ar induzido (M.V.E).....	20
Figura 12. Distribuição de tamanho das bolhas (volume) para diferentes pressões de saturação.....	21
Figura 13. Diâmetro médio de bolhas para diferentes pressões de saturação.....	21
Figura 14. Esquema geral de uma unidade de FAD (LACERDA <i>et al.</i> ,1998).....	23
Figura 15. Efeitos da adição de Fe^{3+} na concentração residual de cada íon metal pesado. (ALEXANDROVA e GRIGOROV, 1996).....	28
Figura 16. Distribuição da espécie Pb(II) como uma função do pH baseado nas constantes de equilíbrio (Di Xu <i>et al.</i> , 2008).....	29
Figura 17. Célula de flotação de laboratório - Denver Modelo D12	33
Figura 18. Representa o comportamento da configuração da Dupla Camada Elétrica	36
Figura 19. Esquema da FAD	40
Figura 20. Equipamento de flotação por ar dissolvido (FAD).....	41
Figura 21. Jar test.....	41
Figura 22. Diâmetro médio das bolhas como uma função da pressão de saturação no tanque de saturação (COUTO e MASSARANI, 2004)	44

Figura 23. Diagrama de eficiência de remoção do íon Pb(II) em função do pH sob as condições de: RR 50% e dodecil sulfato de sódio [DSS] 1:1	44
Figura 24. Diagrama de eficiência de remoção do íon Pb(II) em função do pH sob as condições de: RR 50% e [DSS] 1:2.....	45
Figura 25. Diagrama de eficiência de remoção do íon Pb(II) em função do pH sob as condições de: RR 50% e [DSS] 1:3.....	45
Figura 26. Fina camada de espuma formada quando o sistema era submetido a uma pressão de 4bar, vista superior e no interior da célula de flotação, pH 7 e concentração de DSS na relação de 1:2.....	47
Figura 27. Espessa camada de espuma formada quando o sistema era submetido a uma pressão de saturação de 5 bar e concentração de DSS na relação de 1:3.....	47
Figura 28. Eficiência de remoção em função da razão de reciclo	48
Figura 29. Flotação de Bário em função do pH com auxílio da FAD sob as seguintes condições de operação: Ps=4bar, RR= 10% e concentração do coletor em razão estequiométrica de 1:3	50
Figura 30. Flotação do efluente sintético contendo Bário, chumbo e ferro em função do pH com auxílio da FAD sob as seguintes condições de operação:Ps=4 bar, RR= 10%, [DSS] em razão estequiométrica de 1:3 e 50 mg/L de FeCl ₃ .6H ₂ O (cloreto férrico).....	53
Figura 31. Eficiência de separação como uma função da pressão saturação (RR=25% e tempo de flotação de 5 minutos), (COUTO e MASSARANI, 2004).....	54
Figura 32. Célula de flotação demonstra a razão de reciclo (RR) de 10%, a que foi submetido o sistema na flotação de colóides usando a FAD. Onde o volume inicial do efluente era 1000mL e após a injeção de água saturada com RR=10%, o volume final atingiu 1100 ml... 55	55
Figura 33. Vista superior do interior da célula de flotação da camada formada após a realização da flotação de colóides com o tempo de flotação de 5 minutos.....	56
Figura 34. Vista lateral da célula de flotação mostrando a camada espessa de concentrados formados após a flotação de colóides	56
Figura 35. Agitação concomitante a entrada de água saturada na FAD	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito da concentração de surfatante na separação de Cu^{+2} em soluções com alta força ($1,6 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$) ² , pH=9 e tempo de flotação=10 min. (LIN e SHANG, 1994) ...	12
Tabela 2. Depressantes e coletores usados na separação de sulfetos de cobre e chumbo (Adaptado de BULATOVIC e WYSLOUZIL, 1985)	27
Tabela 3. Depressantes polissacarídeos usados na separação cobre, chumbo e de outros sulfetos metálicos (Adaptado de LIU <i>et al.</i> , 2000).....	27
Tabela 4. Relações estequiométricas metal (Pb):surfatante (DSS)	39
Tabela 5. Relação estequiométricas metal (Ba):surfatante (DSS).....	39
Tabela 6. Análise da concentração ótima de FeCl_3 , em pH=10 e concentração inicial de chumbo de 15 ppm.....	51
Tabela 7. Concentração de íons Fe^{+3} , Pb^{+2} e Ba^{+2} presentes na solução tratada pela flotação de colóides sorventes via FAD. Onde η é a eficiência de remoção do metal	52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 FLOTAÇÃO IÔNICA	5
3.2 FLOTAÇÃO DE PRECIPITADOS	5
3.3 FLOTAÇÃO DE COLÓIDES	6
3.4 PARÂMETROS QUÍMICOS NO PROCESSO	6
3.4.1 Tipo e concentração de coletor e coligante	6
3.4.2 Agente quelatante	8
3.4.3 Tipo e concentração de espumante	9
3.4.4 pH	9
3.4.5 Força iônica	10
3.5 PARÂMETROS FÍSICOS	13
3.5.1 Espuma - altura e drenagem	13
3.5.2 Altura da camada de espuma	15
3.5.3 Porosidade do dispersor/tamanho da bolha	15
3.5.4 Vazão de gás	16
3.5.5 Temperatura	17
3.6 MÉTODOS DE GERAÇÃO DE BOLHAS	17
3.6.1 Flotação por ar disperso	18
3.6.2 Flotação por ar dissolvido (FAD)	18
3.6.3 Eletroflotação	18
3.7 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO – FAD	18
3.7.1 Tipos de FAD	22
3.7.2 Vantagens da FAD	23
3.7.3 Aplicações da FAD	24
3.7.4 Viabilidade econômica no uso da FAD	24
3.8 REMOÇÃO DE METAIS - CHUMBO	24
3.8.1 Contaminação por chumbo	25
3.8.2 Avanços na flotação de chumbo	26
3.8.3 Diagrama de Especificação do Chumbo	29
3.9 REMOÇÃO DE METAIS - BÁRIO	29
3.9.1 Usos e funções do bário	31
3.9.2 Mecanismos de flotação do bário	31
3.10 FUNDAMENTOS DA COAGULAÇÃO	34
3.10.1 Potencial Zeta	34
3.10.2 Coagulação	35
3.10.3 Mecanismos da coagulação	35
3.10.4 Coagulantes	37
3.10.5 Cloreto férrico	37
3.10.6 Floculação	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 REAGENTES	39
4.2 EQUIPAMENTOS	39
4.3 PROCEDIMENTO DA FAD	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.2 CONCENTRAÇÕES DO COLETOR	42
5.2.1 Relação metal-surfatante	43
5.3 RAZÃO DE RECICLO E TEMPO DE FLOTAÇÃO	47
5.4 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA FLOTAÇÃO DE BÁRIO	49
5.5 FLOTAÇÃO DE COLÓIDES SORVENTES	50
5.5.1 Concentração de coagulante	51
5.5.2 Coagulação e flotação de chumbo e bário	52

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	58
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
8 ANEXOS	73
8.1 ANEXO 1.....	74
8.2 ANEXO 2 – ENSAIOS EXPLORATÓRIOS	77
8.3 ANEXO 3.....	79

1 INTRODUÇÃO

Uma das principais preocupações da humanidade desde a década de 70, no Brasil, tem sido o monitoramento das alterações ambientais para se compreender as implicações de várias atividades antropogênicas na era pós-industrial. Tal monitoramento tem sido feito através da análise de importantes compartimentos do ambiente como ar, água, organismos vivos, material particulado em suspensão, solo e sedimento (GARLIPP, 2006).

Desde o início das atividades de mineração, na Idade Média, os metais têm estado associados a problemas de contaminação ambiental, 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).

A poluição ambiental por metais pesados oriundas de minas abandonadas e poços petrolíferos desativados, tem se tornado importantes fontes de contaminações para o solo e água (adaptado de MARGUÍ *et al.*, 2004). Por serem não-biodegradável, os metais pesados se acumulam no ambiente, sendo os ecossistemas aquáticos particularmente sensíveis à contaminação.

Nas atividades petrolíferas utiliza-se com grande frequência a barita ($BaSO_4$) e a galena (PbS) como agente controlador da densidade do fluido de perfuração, a fim de conferir a pressão hidrostática requerida para a coluna de lama, o que provoca a contaminação do solo, situação presente, por exemplo, nas cidades de Santa Maria (PR) e Mato Rico (PR) onde foi verificado elevados teores de chumbo e bário como contaminantes presentes no solo, sendo a barita mais usada devido ao seu baixo custo. O controle da densidade do fluido torna-se importante devido 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 (CASTELLI, 1994).

Como uma técnica de remoção desses poluentes do solo, pode-se utilizar a lavagem, que consiste em uma lavagem de solos ou sedimentos utilizando-se 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.

O objetivo básico da remediação de uma área é eliminar qualquer perigo causado pela deposição de um resíduo e de reduzir as chances de uma ameaça de longo prazo à saúde humana e qualidade ambiental, especialmente no que diz respeito ao lençol freático (NATHANSON, 2003).

A flotação é um método de separação que abrange inúmeras aplicações no campo do beneficiamento mineral, e nos últimos anos tem sido de fundamental importância para o tratamento de efluentes e na reciclagem de materiais, como papel e plástico (OLIVEIRA e TOREM, 1995; BUCHAN e YARAR, 1995 e CASQUEIRA *et al.*, 2002). 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 remediação de solos contaminados por metais pode produzir, na etapa de lixiviação, um volume considerável de líquido contaminado pelos metais. 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. A questão é tratar grandes volumes de líquido contaminado com metais em concentrações baixas, porém

acima das normas de emissão de efluentes líquidos. No caso do chumbo, os limites de emissão podem não ser atingidos pelas técnicas convencionais de tratamento de efluentes contaminados por metais em solução. A opção que tem se mostrado eficiente nesses casos, é a técnica de remoção por espumas (flotação), técnica versátil que é capaz de tratar grandes volumes de líquido produzindo um pequeno volume concentrado no material de interesse.

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 do 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 deve proporcionar também 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 anfotéricos. 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 iônica pode ser empregada em soluções diluídas (lixívia, reciclagem, efluentes, etc.) contendo íons metálicos na ordem de 10^{-7} a 10^{-4} mols.dm⁻³ de indústrias mínero-metalúrgicas, alimentícias, químicas, etc., desde que os íons possam ser flotados e concentrados. Nesta técnica, espécies metálicas, chamadas de coligantes, 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. A maior vantagem desta técnica, 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). Esta desvantagem restringe a aplicabilidade das técnicas de separação por espumas no tratamento de efluentes líquidos, uma vez que estes efluentes, geralmente, apresentam alta

força iônica. Ao final do processo de flotação iônica, 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).

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi investigar, em experimentos realizados em escala de bancada, o desempenho do tratamento físico-químico por coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido (FAD) na remoção dos íons bário e chumbo, presentes em efluentes sintéticos. O efluente sintético simula o efluente gerado da técnica de lavagem de amostras de solos contaminados, retirado das regiões próximas a poços abandonados e que exerciam atividades petrolíferas, verificando-se a possibilidade da remediação da área contaminada.

Os objetivos específicos são:

- investigação das condições ótimas de flotação do íon chumbo isoladamente;
- investigação das condições ótimas de flotação do íon bário isoladamente;
- verificação preliminar da influência das condições de coagulação / floculação (pH e dosagem de coagulante) na eficiência da flotação e determinação da dosagem ótima de coagulante (cloreto férrico) que precipitasse o íon chumbo, possibilitando assim a flotação do bário em um efluente sintético com a presença dos íons chumbo e bário simultaneamente;
- determinação da eficiência de remoção dos poluentes chumbo e bário;
- determinação das melhores condições operacionais do sistema de FAD, tais como: razão de reciclo, pressão de saturação, pH, tempo de flotação e concentração do coletor (dodecil sulfato de sódio – DSS);
- 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 e bário.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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.

3.1 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⁻³. 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 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.

3.3 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. Por exemplo, o arsênio trivalente 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).

3.4 Parâmetros Químicos no 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).

Convém ressaltar que, para este processo ser eficiente, os coligantes presentes em soluções diluídas devem ser reduzidos e concentrados em um pequeno volume. Para que isto ocorra é importante que a espuma gerada seja estável e que a solução carregada seja bem drenada para que a razão de enriquecimento do coligante seja otimizada (EVANS, *et al.*, 1995).

3.4.1. 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 redisperse 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 ϕ , 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 literatura consultada (GRIEVES, 1990; ENGEL, *et al.*, 1991 e NICOL, *et al.*, 1992) são encontrados dois tipos de curvas (Figura 1) mostrando o efeito da concentração de coletor na recuperação máxima. 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 observada 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).

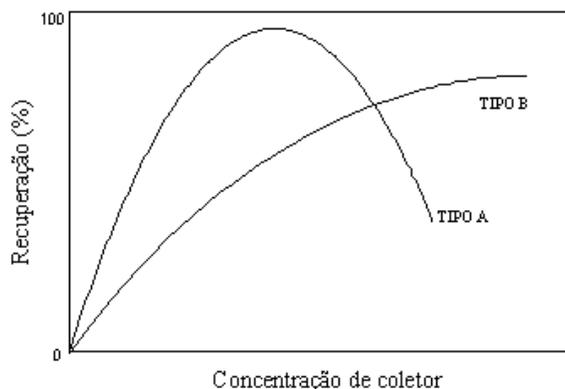


Figura 1. Efeito da concentração de coletor sobre a recuperação (NICOL *et al.*, 1992).

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 - Figura 1);

- 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⁻³. 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).

3.4.2 Agente quelatante

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 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.

3.4.3 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 freqüentemente 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 àqueles 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.

3.4.4 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).

3.4.5 Força iônica

A força iônica (I), 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):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{Equação (1)}$$

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 (γ) do íon em solução diluída, onde a atividade do íon é menor que sua concentração:

$$\log \gamma_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{I} \quad \text{Equação (2)}$$

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:

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

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

ϵ = permissividade
 T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
 A = parâmetro de ajuste em Å
 I = força iônica

$$A = 1,825 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \text{ a } 25^{\circ}\text{C em água} \quad \text{Equação (4)}$$

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 Ca^{2+} e Mg^{2+} , afeta a remoção dos íons de ouro mais que a adição de cloreto de sódio (Figura 2).

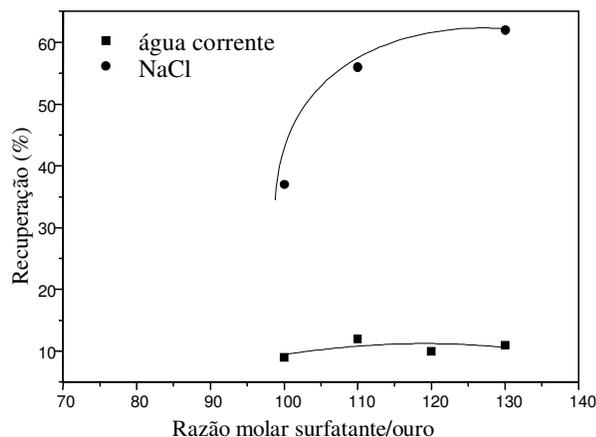


Figura 2. Efeito de aditivos químicos na recuperação de íons de ouro (ENGEL *et al.*, 1991).

A Figura 3 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 NH_4Cl (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).

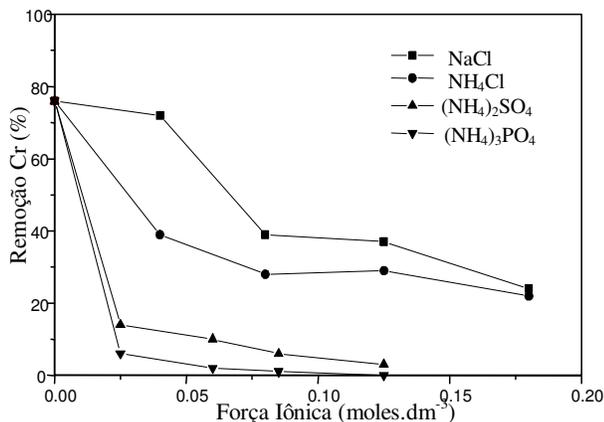


Figura 3. Efeito da força iônica na flotação de Cr^{+6} (2×10^{-4} mols.dm⁻³) com dodecilamina (8×10^{-4} mols.dm⁻³) e etanol 1% v/v. Vazão de gás: $3,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, pH=7,0 (ZOUBOULIS *et al.*, 1990).

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 Cu^{2+} por flotação de colóides, utilizando FeCl_3 como coprecipitante, melhorou utilizando uma mistura de DSS e oleato.

Observando a Tabela 1, 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 1. Efeito da concentração de surfatante na separação de Cu^{+2} em soluções com alta força ($1,6 \text{ mols} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$)², 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	$0,27 \pm 0,02$

Este trabalho 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.

3.5 Parâmetros Físicos

Enquanto os trabalhos publicados sobre a técnica de separação por espumas não buscam compreender profundamente os parâmetros químicos que afetam o processo, os parâmetros físicos são amplamente estudados. A única exceção é para estudos de drenagem da espuma formada. Uma vez que a eficiência da flotação iônica também está relacionada com a capacidade de remoção e concentração de íons metálicos a partir de soluções diluídas, a drenagem da espuma é um fator importante no processo à medida que a espuma formada deve ser “seca”.

3.5.1 Espuma - altura e drenagem

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 4). 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).

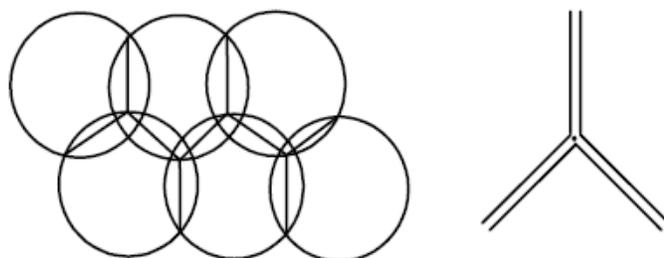


Figura 4. Esquema da Borda de Plateau (ADAMSON, 1990).

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 concentração micelar crítica (CMC) do

surfatante e, portanto, abaixando a atividade do surfatante monomérico em solução (SEANG-BEUN e DINESH, 1991).

3.5.2 Altura da camada de espuma

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).

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.

3.5.3 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 μm ou Porosidade 2 - tamanho do poro entre 40-90 μm) 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 μm) 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 - Figura 5 (ZOUBOULIS *et al.*, 1990; MATIS e MAVROS, 1991).

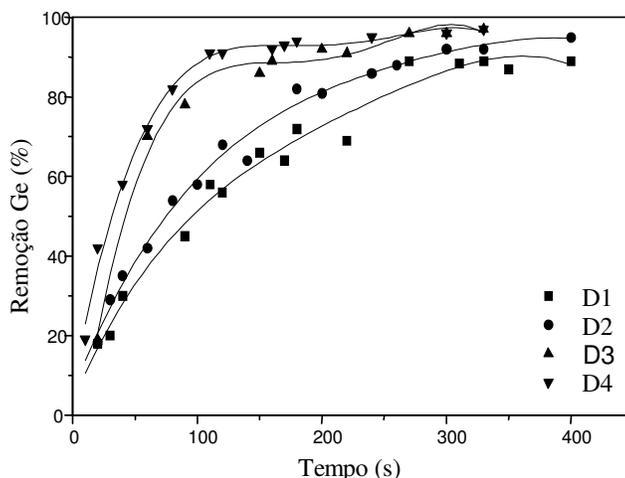


Figura 5. Remoção de germânio em função do tempo (ZOUBOULIS *et al.*, 1990).

3.5.4 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 6 mostra a influência da vazão de gás na remoção de Cr^{6+} em diferentes valores de pH (ZOUBOULIS *et al.*, 1990).

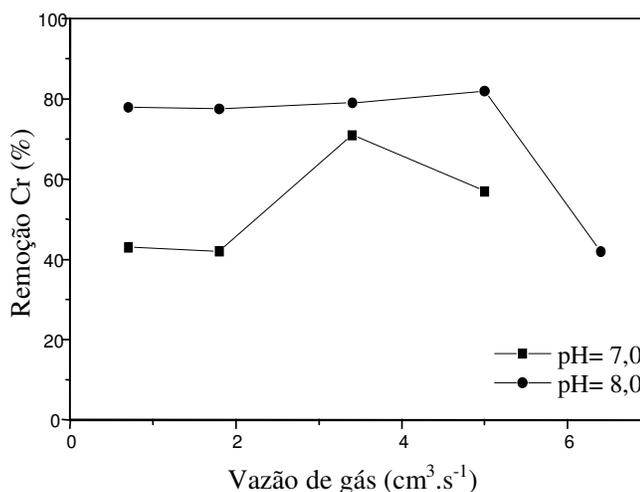


Figura 6. Efeito da vazão de gás durante a flotação de Cr^{6+} (2×10^{-4} mols.dm⁻³) por ar disperso em diferentes valores de pH (DUYVESTYEN, S. e DOYLE, F., 1994).

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).

3.5.5 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 7 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.

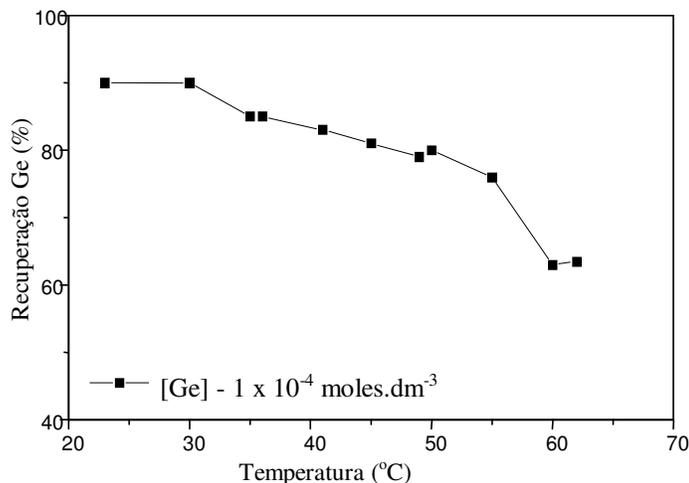


Figura 7. Efeito da temperatura na flotação de germânio (MATIS e MAVROS, 1991).

3.6 Métodos de Geração de Bolhas

A flotação constitui um processo alternativo de separação que tem como vantagem realizar em uma única operação, as etapas de separação e concentração. Altas recuperações das espécies metálicas podem ser alcançadas quando um surfatante apropriado é introduzido no sistema e pequenas bolhas são geradas, de preferência menores que 100 μ m (MATIS e MAVROS, 1991).

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).

3.6.1 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).

3.6.2 Flotação por ar dissolvido (FAD)

A flotação por ar dissolvido é baseada na variação de solubilidade do ar na água, e varia de acordo com a pressão do sistema. 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 (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.

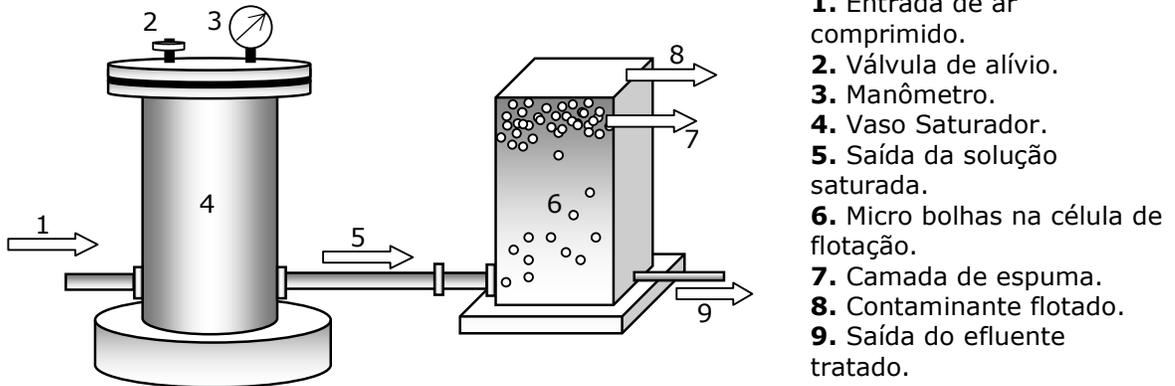
3.6.3 Eletroflotação

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 gotas de óleo (no caso de emulsões) e então o agregado óleo-gás ascende no líquido para a superfície onde o óleo pode ser facilmente retirado por escumagem. A eletroflotação possui três principais vantagens: a primeira é que as bolhas de gás formadas a partir da eletrólise são extremamente pequenas e de tamanho uniforme. Segundo, 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. Terceiro, a seleção do eletrodo adequado (ou a seleção da superfície adequada do eletrodo) que permite configurar o sistema para um processo específico qualquer (HOSNY, 1996).

3.7 Flotação por Ar Dissolvido – FAD

Segundo a US.EPA (1997), a flotação por ar dissolvido é utilizada quando a sedimentação convencional é ineficiente na remoção adequada de sólidos em suspensão, emulsões de óleo e alguns poluentes dissolvidos. O tratamento empregando-se a FAD geralmente contempla a coagulação e a aglomeração de sólidos e emulsões de óleo, flotando-se o floco resultante, com auxílio do empuxo proporcionado pela aderência de microbolhas de ar. Durante o processo, são adicionados alguns produtos químicos como sais de ferro, alumínio, sílica ativada, polímeros catiônicos ou aniônicos para alterar as cargas da superfície das partículas, possibilitando a formação dos flocos. Alguns poluentes dissolvidos, como os metais, podem formar espécies insolúveis após a sua reação com sais inorgânicos, incorporando-se na massa de flocos. Auxiliares de floculação, tais como, polímeros catiônicos, também podem ser utilizados para a alteração das características dos

flocos, modificando-se seu tamanho, peso específico e afinidade com as microbolhas de ar. O ar é injetado na unidade sob pressão (câmara de saturação), de modo a dissolvê-lo na água. Quando a água saturada é injetada na câmara de flotação, o que, normalmente é feito juntamente com o efluente líquido previamente floculado, a pressão cai devido à pequena coluna líquida presente, e o ar é impossibilitado de permanecer em solução, criando pequenas bolhas. Desta forma, os flocos aderem-se às bolhas, sendo transportados até superfície da câmara, onde são removidos por rodos raspadores. Um esquema genérico de uma unidade de flotação por ar dissolvido é mostrado na Figura 8.



1. Entrada de ar comprimido.
2. Válvula de alívio.
3. Manômetro.
4. Vaso Saturador.
5. Saída da solução saturada.
6. Micro bolhas na célula de flotação.
7. Camada de espuma.
8. Contaminante flotado.
9. Saída do efluente tratado.

Figura 8. Unidade de FAD para estudos de bancada. (Adaptado de FÉRIS *et al.*, 2000)

Quando a operação da FAD promove o aparecimento de microbolhas menores que $100\mu\text{m}$, além da adesão normal bolha-partícula, ocorrem os seguintes processos (RODRIGUES e RUBIO, 2003): nucleação ou precipitação do ar dissolvido diretamente sobre a superfície das partículas, o aprisionamento das microbolhas no interior de agregados de partículas (flocos) e o simples arraste mecânico dos flocos por parte de uma frente (leito) de pequenas bolhas em ascensão, conforme mostrado na Figura 9.

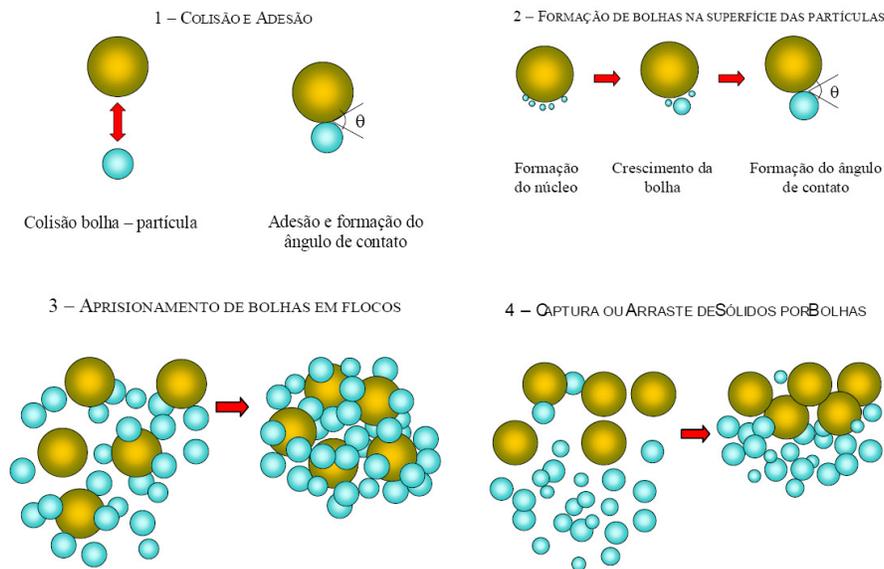


Figura 9. Fenômenos de colisão, adesão, nucleação, aprisionamento e captura de partículas e agregados por microbolhas (RODRIGUES e RUBIO, 2003).

A aplicação da FAD, em sistemas diluídos (< 4% em peso) é um dos mais econômicos e efetivos métodos de recuperação-remoção de sólidos, óleos emulsionados, microorganismos, redução da DBO insolúvel e no espessamento de lodos. Atualmente, a flotação por ar dissolvido (FAD) está sendo bastante difundida na área de tratamento de água de abastecimento e de águas residuárias. Trata-se de um método de separação de partículas sólidas ou líquidas de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás, sendo ar o gás mais comumente utilizado. No tratamento de água de abastecimento, a FAD tem sido investigada como uma alternativa à sedimentação para determinados tipos de água. BUNKER *et al.* (1995) comentam que a FAD na Europa é uma tecnologia comprovada no tratamento de água de abastecimento e na América do Norte é uma tecnologia emergente, recebendo considerável interesse devido à sua maior eficiência de separação de partículas de baixa densidade comparada a processos de sedimentação.

As Figuras 10 e 11 apresentam exemplos típicos de fotografias obtidas para microbolhas e bolhas geradas por ar induzido (venturi) respectivamente, (DE RIJK *et al.*, 1994, RYKAART e HAARHOFF, 1995).

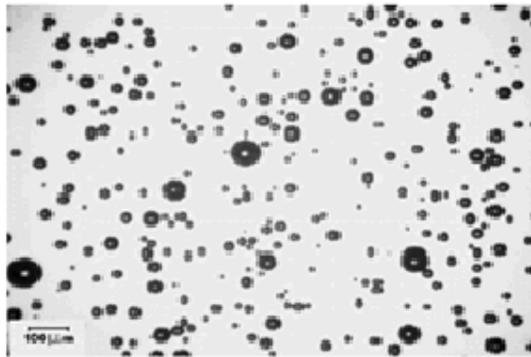


Figura 10. Fotografia de microbolhas (microscopia de varredura eletrônica – M.V.E).

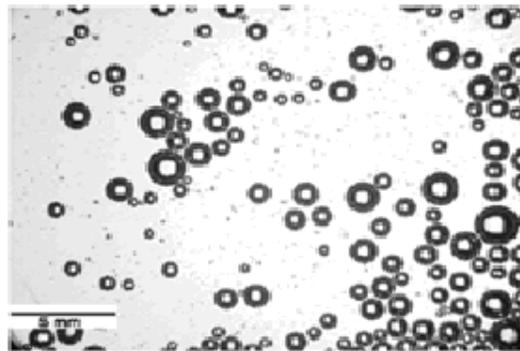


Figura 11. Fotografia de bolhas geradas por ar induzido (M.V.E).

A Figura 12 apresenta os resultados de distribuição de tamanho de bolhas geradas por ar dissolvido para diferentes pressões de saturação e a Figura 13 mostra o diâmetro médio (db). Os resultados mostraram que o diâmetro médio de bolha permaneceu constante independentemente da pressão de saturação e variou entre 33 e 37,5 µm, com todas as bolhas menores do que aproximadamente 120 µm. Os resultados de diâmetro médio de bolha são diferentes de valores como 40 a 70 µm de diâmetro médio encontrado

para sistemas similares em vários trabalhos (DE RIJK *et al.*, 1994, RYKAART e HAARHOFF, 1995).

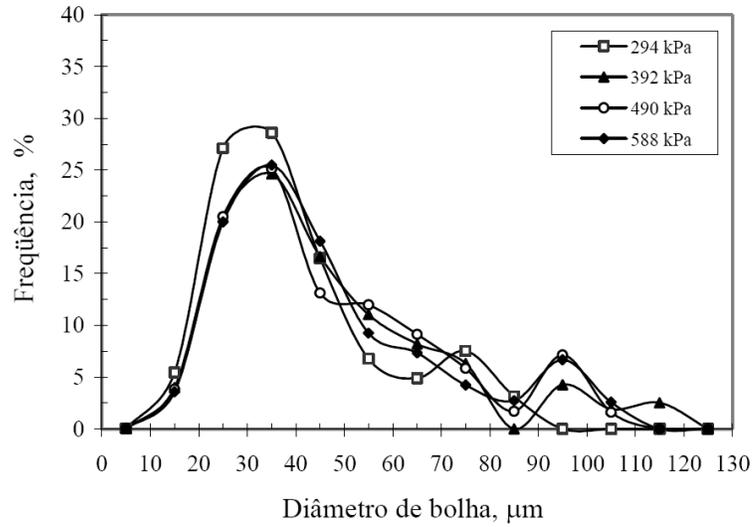


Figura 12. Distribuição de tamanho das bolhas (volume) para diferentes pressões de saturação.

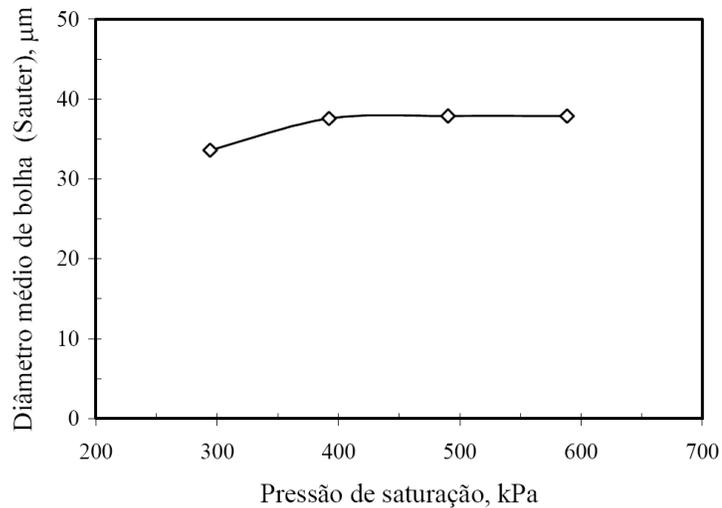


Figura 13. Diâmetro médio de bolhas para diferentes pressões de saturação.

As diferenças podem ser explicadas, pelas seguintes razões (RIJK *et al.*;1994):

- i. coalescência de bolhas enquanto em movimento durante o transporte para o sensor;
- ii. sobreposição de bolhas dentro do sensor. Esta é um erro comum e inerente do instrumento;
- iii. tipos diferentes de “nozzles” normalmente causam problemas, como liberação do ar e coalescência.

RIJK *et al.* (1994), por exemplo, concluíram que o tamanho de bolha diminuiu com o aumento da pressão de saturação de 3,5 bar (350 Pa) para 6,2 bar (620 kPa), mas nenhuma explicação teórica plausível foi feita. É aceito que aumentando a pressão de saturação maior é a quantidade de ar dissolvido e, por conseguinte, maior será o número de bolhas, porém dado o fato de que o constritor de fluxo era o mesmo (uma válvula de agulha), o tamanho resultante das bolhas deveria ser o mesmo. Ainda, se for considerado o grau de ineficiência no venturi na conversão do ar dissolvido em microbolhas de ar, a tendência seria a de obtenção de bolhas maiores, em um grau menor.

Estudos do crescimento e nucleação de bolhas, relatados por TAKAHASHI *et al.* (1979), mostraram que a energia mínima em Joules, ΔF , a ser transferida para fase líquida para formar bolhas pelo fenômeno da cavitação (surgida da turbulência do líquido) é dada pela seguinte equação:

$$\Delta F = \frac{16/3 \pi \gamma^3}{(P_0 - P_a)^2} \quad \text{Equação (5)}$$

onde: γ = tensão interfacial ar/água (Nm^{-1}); P_a = pressão atmosférica (atm);
 P_0 = pressão de Saturação (atm).

Esta equação mostra que a energia a ser transferida para formar as microbolhas será menor quanto menor é a tensão superficial líquido/ar e maior a diferença de pressão da fase líquida com respeito à pressão atmosférica. Para FÉRIS e RUBIO (1999), a otimização no estágio de geração de bolhas diminuindo a tensão superficial com o uso de um surfatante (coletor) no saturador torna viável a FAD (com alta eficiência) a baixas pressões (cerca de 2atm).

3.7.1 Tipos de FAD

Os sistemas de flotação por ar dissolvido podem ser classificados de acordo com os métodos de dissolução do ar utilizados em sistemas de compressão total do efluente (no qual todo o fluxo de alimentação é submetido à pressão), sistemas de compressão parcial do efluente, e sistemas de compressão do reciclo de parte do efluente clarificado (SOLARI, 1982 e BENNETT, 1988).

O sistema de compressão total do efluente tem a vantagem de requerer pressões menores de saturação, pois a probabilidade de adesão bolha-gota é máxima neste sistema. Sua principal desvantagem é a compressão e o bombeamento, o que pode promover a emulsificação do óleo (BENNETT, 1988).

O sistema com compressão de efluente reciclado vem sendo utilizado preferencialmente para o tratamento de efluentes de refinaria e tem como desvantagem a reciclagem, que produz um aumento da carga hidráulica total do sistema (ALKHABIT e THIEM, 1991). Segundo estes pesquisadores, a corrente de reciclo (quantidade de água saturada com ar que é introduzida a célula de flotação) constitui entre 20 e 50 % do efluente alimentado. O tempo de retenção na câmara de flotação está na faixa de 20 a 50 minutos, a pressão de saturação de 2 a 4 kgf/cm^2 e o tempo de saturação de 1 a 5 minutos. Esse método é efetivo para obtenção de efluentes com 1 a 20 mg.L^{-1} de óleo.

Segundo LACERDA *et al.* (1998), o tipo de flotação mais utilizado é a flotação por ar dissolvido com pressurização parcial do efluente clarificado conforme ilustrado na Figura 14. A água floculada entra no flotador (1), passa por uma câmara de mistura (2) com água saturada fornecida pela câmara de saturação (9). As bolhas de ar são liberadas e se unem aos flocos que flutam e são removidos pelo rodo raspador de lodo (8) e pelo

dispositivo de descarga de lodo (10). Parte da água clarificada segue para fora do flotador (6) enquanto que o restante desta é recirculada e bombeada (4) para a câmara de saturação. Neste local, a água de recirculação é saturada por meio de um compressor de aeração (3) e encaminhada novamente à câmara de mistura. Eventualmente, alguns flocos podem sedimentar. Por esta razão o flotador contém uma zona de adensamento de sedimentos (5) e descarga de fundo (7).

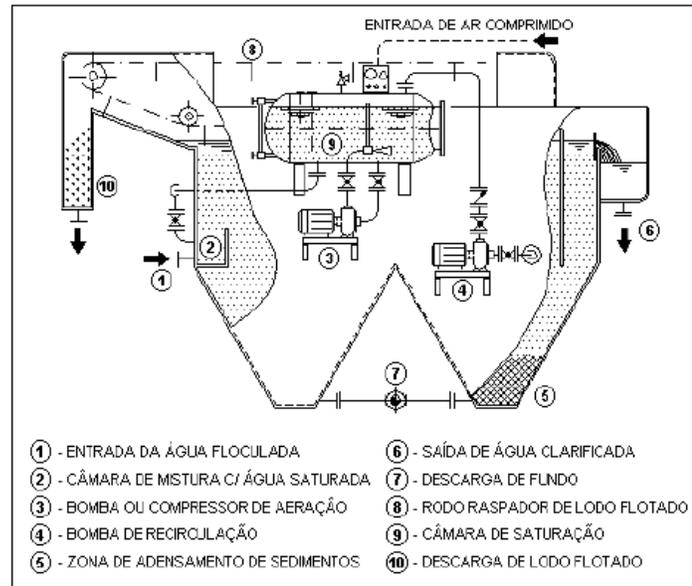


Figura 14. Esquema geral de uma unidade de FAD (LACERDA *et al.*, 1998).

A flotação por ar dissolvido com pressurização parcial do efluente clarificado é a tecnologia mais recomendada porque minimiza a ruptura dos flocos formados na etapa de coagulação/floculação (LACERDA *et al.*, 1998).

ZOUBOULIS e AVRANAS (2000) investigaram o tratamento de um efluente sintético contendo emulsões de óleo e água utilizando a flotação por ar dissolvido. O estudo consistiu em testes de flotação em jarros (flo-test). O efeito de diversos parâmetros na eficiência da separação do óleo emulsificado foi examinado, tais como; (a) a presença de um surfatante não iônico, utilizado na estabilização das emulsões (Tween 80); (b) o valor do pH inicial das emulsões; (c) a concentração de aditivos químicos, como polieletrólitos e cloreto férrico; (d) a concentração de oleato de sódio (utilizado como coletor) e; (e) a razão de reciclo.

3.7.2 Vantagens da FAD

A crescente utilização da FAD, em todos os campos, deve-se às diversas vantagens em relação ao processo de sedimentação. Entre outras podem ser citadas as seguintes:

- a) emprego de menores concentrações de coagulantes e / ou flocculantes, o que reduz custos operacionais;
- b) maior concentração de sólidos no produto separado (lodo) e, por conseguinte, menor custo de desidratação do mesmo;
- c) alta eficiência na remoção de sólidos (elevada clarificação);

d) 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;

e) maior eficiência na remoção de DBO de que outros processos de separação gravítica;

f) rápida retomada na operação.

3.7.3 Aplicações da FAD

A flotação por ar dissolvido (FAD) pode ser usada:

- em operações de separação sólido-líquido e recirculação de água (como em espessamento).
- remoção de íons do processo presentes na água, o qual muitas partículas gangas ativas alimentam a planta de flotação mineral.
- tratamento da flotação de efluentes líquidos removendo poluentes líquidos, derramamentos de óleos ou emulsões, íons de metais pesados, precipitados coloidais, coletores orgânicos residual e espumantes.
- tratamento das drenagens ácidas de mina (DAM), removendo sólidos gerados após a neutralização.
- tratamento e reuso da água da lavagem de equipamentos da mineração, veículos e maquinários grandes.
- tratamento da água filtrada proveniente da flotação de minérios concentrados.
- recuperação de íons valiosos (Au, Pd, Ag e Pt).
- tratamento de mineral fino associado com bolhas grosseiras.
- na otimização da unidade de tratamento do (DAM) da mina de carvão.
- remoção de íons sulfato e manganês por precipitação DAF.

3.7.4 Viabilidade econômica no uso da FAD

Segundo KAWAMURA (2000), o sistema de FAD, no geral, possui custos de investimento (capital) menores do que os processos de sedimentação, entretanto a adição dos equipamentos mecânicos na FAD pode tornar os custos de capital dos dois processos equivalentes. Os custos de operação de uma unidade de FAD são superiores aos custos de sistema de sedimentação convencional, devido ao sistema de saturação de ar, às bombas de recirculação e à instalação, manutenção e operação dos equipamentos mecânicos do sistema de remoção de lodo. O sistema de saturação de ar custa aproximadamente 50% do custo total da unidade de flotação, sendo necessário que os custos de operação sejam minimizados, otimizando o projeto de recirculação (GREGORY e ZABEL, 1990).

3.8 Remoção de Metais - Chumbo

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. Cerca de 10% da produção mundial de Pb é usada como aditivo de gasolina e se perde para a atmosfera. Globalmente, a quantidade que entra na atmosfera resultante de atividade humana chega a 450.000 t por ano, enquanto que as adições à atmosfera via processos naturais não passam de 25.000 t por ano (*Apud* GARLIPP, 2006).

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 (sulfeto de chumbo) 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 dissolvido.

3.8.1 Contaminação por chumbo

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

- 1- a plumbemia, que reflete a dose absorvida de chumbo no sangue e a quantidade relativamente ativa no organismo (ZWENNIS *et al.*, 1990);
- 2- 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.
- 3- 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 (ppm), numa 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.

3.8.2 Avanços na flotação de chumbo

ROBERTSON *et al.* (1976), investigando a separação de zinco e chumbo por flotação de colóides sorventes, sugeriram que as baixas recuperações de Pb^{2+} obtidas com a introdução de Na_2CO_3 , utilizando DSS (dodecil sulfato de sódio) e $FeCl_3$ como coletor e coprecipitante, respectivamente, foram provavelmente devido à forte adsorção dos íons carbonatos (CO_3^{2-}) 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 3 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 (α -terpineol). O pH de flotação foi entre 8,0 e 8,2.

Muitos minérios de sulfetos polimetálicos contêm os minerais cobre e chumbo. O resultado de numerosos estudos envolvendo minerais puros, misturas, e minérios flotados em escala de laboratório e escala industrial indicam que a separação dos minerais cobre e chumbo por flotação é possível. A lista de depressantes (reagentes que impedem a flotação de determinados íons ou partículas), usados para facilitar a separação e inclui cianetos, dicromatos, $FeSO_4$, SO_2 , conforme mostrado na Tabela 2, e polissacarídeos, mostrados na Tabela 3. Os resultados da aplicação dos depressantes da Tabela 2 são consistentes por que

deprimem os cianetos da flotação do cobre mineral enquanto a redução do reagente tende a deprimir os minerais de chumbo. No caso dos polissacarídeos, muitas vezes, é difícil prever o resultado da separação, uma vez que a eficiência de separação depende do pH da flotação, da seqüência de adição dos reagentes, da alimentação química (mineral individual, mistura modelo, minérios, concentração), e da hidrofobicidade do mineral (DRYZMALA *et al.*, 2003).

Tabela 2. Depressantes e coletores usados na separação de sulfetos de cobre e chumbo (Adaptado de BULATOVIC e WYSLOUZIL, 1985).

Depremido	Flotado	Depressantes e modificadores	Coletores
Cobre	Chumbo	NaCN, carvão ativado	Nenhum
Cobre	Chumbo	Cianetos complexos de zinco, carvão ativado e Na ₂ S	Xantato
Chumbo	Cobre	Dicromato, carvão ativado, (qualquer pH)	Nenhum ou xantato
Chumbo	Cobre	SO ₂ e aquecimento (65 – 85°C)	Nenhum ou ditiofosfatos
Chumbo	Cobre	Mistura de Na ₂ SiO ₃ e Na ₂ Cr ₂ O ₇ e carvão ativado	Nenhum ou xantato
Chumbo	Cobre	H ₂ SO ₄ , FeSO ₄ e Na ₂ S	Nenhum ou xantato

Tabela 3. Depressantes polissacarídeos usados na separação cobre, chumbo e de outros sulfetos metálicos (Adaptado de LIU *et al.*, 2000).

Mineral Deprimido	Mineral Flotado	Observações
pH > 7		
Galena	Calcopirita	SO ₂ , dextrina
Galena	Calcopirita	SO ₂ , goma guar
pH neutro ou alcalino		
Calcosita	Galena	Mistura 1:1, dextrina
Calcopirita	Galena	Mistura 1:1, dextrina
Galena	Cobre ativado com ZnS	Mistura 1:1 e pH>9, dextrina (50ppm).
Galena	Minerais de cobre	pH = 8,0 – 8,2 – 50 g/t KETX como coletor, 2500 g/t de dextrina.
Galena	Calcopirita	pH = 12, 127 g/t de dextrina

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 ppm. Os resultados obtidos em diferentes valores de pH, ilustrados na figura 15, mostraram que a coprecipitação do Cu e do Pb é completa pela adição de 50 ppm de Fe(OH)₃ em pH de 7,5 - 10 e 100 ppm de Fe(OH)₃ em pH = 6,5. Os Autores também investigaram os efeitos da adição do sal (sulfato de sódio – Na₂SO₄) 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 Na_2SO_4 igual a 5×10^{-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 significativa de sulfato de sódio presente (Na_2SO_4).

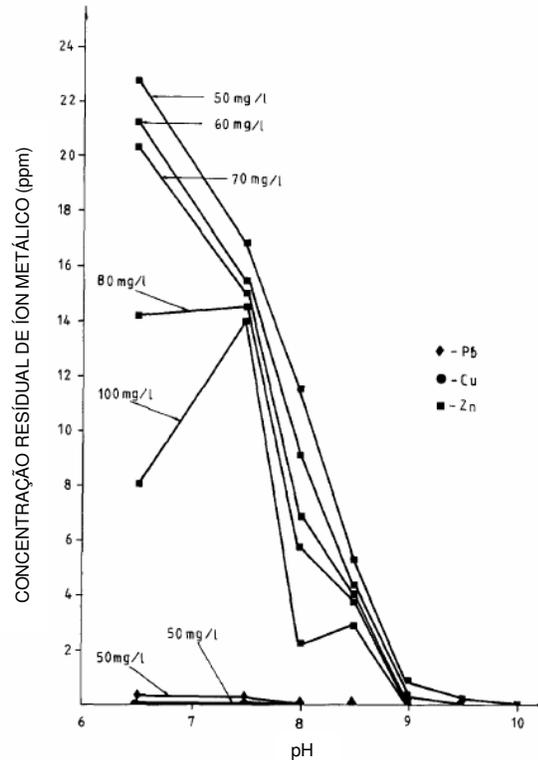


Figura 15. Efeitos da adição de Fe^{3+} na concentração residual de cada íon metal pesado. (ALEXANDROVA e GRIGOROV, 1996).

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 5×10^{-2} M de Na_2SO_4 , 100 ppm de Fe^{+3} , pH entre 6,5 e 10 e diferentes concentrações do coletor oleato de potássio (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 $\text{pH}=7$, 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 $\text{pH}=9$, 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.

3.8.3. Diagrama de Especiação do Chumbo

Com base no diagrama de especiação de Pb, mostrado na Figura 21, observa-se a distribuição das espécies de chumbo em função do pH, e é possível verificar o pH adequado para a remoção da espécie Pb^{+2} por via flotação iônica. Para $\text{pH}<6,0$, a Figura 16 mostra o predomínio das espécies Pb^{+2} , indicando uma investigação desnecessária abaixo de pH 6,0. Acima deste valor, há uma distribuição específica das espécies de chumbo ao longo da faixa de pH e o estudo em $\text{pH}>6,0$ foi realizado variando os parâmetros que governam a flotação por ar dissolvido, como a pressão de saturação, a concentração do coletor e a razão de refluxo. A predominância dos íons Pb^{+2} e dos íons $\text{Pb}(\text{OH})^+$, que são íons catiônicos, indica o uso de um coletor aniônico para atuar na faixa de pH entre 1 e 10, formando os sublatas que serão adsorvidos às bolhas de ar ascendentes.

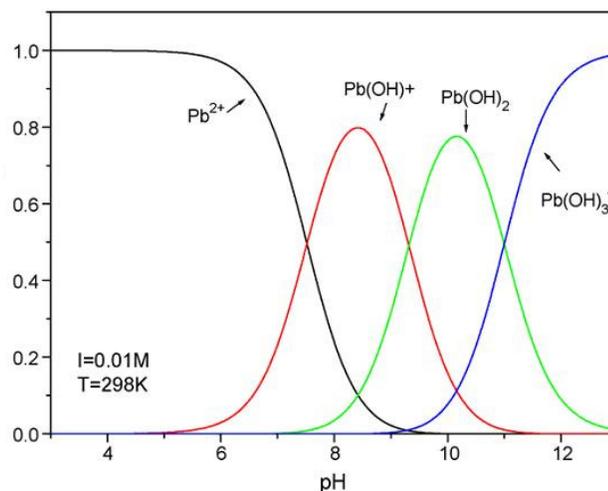


Figura 16. Distribuição da espécie Pb(II) como uma função do pH baseado nas constantes de equilíbrio (Di Xu *et al.*, 2008)

3.9 Remoção de Metais - Bário

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).

No Brasil, as principais ocorrências estão localizadas nos Estados da Bahia, Minas Gerais, Paraná e Goiás. Apenas as ocorrências da Bahia têm importância econômica. Essas reservas estão distribuídas em doze municípios, sendo as mais importantes as de Aramari, Camamu, Campo Formoso, Ibitiara e Miguel Calmon. As reservas dos outros estados são pequenas e apresentam problemas que inviabilizam seu aproveitamento econômico. Em Minas Gerais, a jazida de Araxá (Complexo Carbonatítico do Barreiro) que representa 99,0% das reservas brasileiras, tem baixo teor de barita e apresenta níveis de radioatividade que interferem na perfilagem gama dos poços de perfuração, muito usada na fase de exploração de petróleo. As reservas de Goiás e do Paraná são pequenas e apresentam dificuldades de beneficiamento (BRAZ, 2002). O mais importante é o depósito de Altamira, localizada a 1 km da vila de Itapura, município de Miguel Calmon-BA. A área mineralizada é constituída por quartzitos, biotita-clorita xistos, gnaisses, pegmatitos e anfíbolitos. A reserva medida é da ordem de 364 mil toneladas, com teor médio de 85,7% de BaSO₄.

As principais empresas produtoras de barita no Brasil são: a Química Geral do Nordeste S/A (QGN), controlada pelo Grupo Carbonor/Church & Dwight Co, com unidade industrial instalada em Feira de Santana; Baroid Pigmina Comercial e Industrial Ltda., controlada pela Halliburton Ltda., instalada na Ilha Grande, município de Camamu e Mamoré Mineração Ltda., controlada pelo Grupo Paranapanema, com jazida em Seabra e unidade de moagem em Maiquinique (DNPM, 2001).

A produção mundial de barita para 2010 será da ordem de 4,3 a 7,2 milhões de toneladas. A barita ou baritina, minério de bário, por sua ampla distribuição geológica e geográfica é a principal fonte de sais de bário elementar, e ainda o insumo básico para a indústria petrolífera e outros segmentos industriais. As especificações de barita usada em lama de perfuração de óleo e gás são normalizadas internacionalmente pela API (*American Petroleum Institute*) e OCMA (*Oil Companies Material Association*), e nacionalmente são determinadas pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e PETROBRAS. A barita usada na indústria petrolífera ou de grau lama participa com 80% da demanda mundial. No Brasil, o consumo elevou-se expressivamente entre os anos de 1981 a 1988, cuja demanda consumiu aproximadamente 70% da produção nacional. As características da lama de perfuração e da quantidade de barita contida variam grandemente, em função de fatores, tais como: gradiente de pressão dos poços, profundidade relativa, tempo de perfuração, e *kicks* de cabeceio (provocam piques imprevisíveis no consumo de barita) (VÉRAS, 2001).

Assim, as especificações de uso para lama de perfuração requerem minério de granulação fina e homogênea, alta densidade e inércia química, livre de sais solúveis; deve apresentar o minério teor mínimo de 92% em BaSO₄, peso específico mínimo de 4,2 g/cm³, máximo de 250 ppm em sais solúveis, até 5% de óxido de ferro, granulometria de 90-95% passando pela peneira de 325 mesh e viscosidade máxima de 60 centipoise. A partir de 1988, a indústria química tornou-se o primeiro setor demandante de barita, embora em termos mundiais responda por apenas 10 a 12% do consumo. No Brasil, o consumo de barita para a produção de sais de bário é de 55% em relação ao total do

minério destinado aos processos industriais. Devido às suas características intrínsecas, os compostos químicos de bário têm grande e variada aplicação na indústria (VÉRAS, 2001). Sendo a barita um dos contaminantes do solo e água nas atividades petrolíferas como ocorre em algumas cidades Brasileiras, por exemplo: Santa Maria do Oeste e Mato Rico, ambas no Paraná. No Brasil, a barita ocorre como mineral ganga em vários minérios, tais como: fosfato em Catalão e Araxá (GUIMARÃES e PERES, 2002) e pirocloro em Araxá-MG (OLIVEIRA *et al.*, 2001).

3.9.1 Usos e funções do bário

A elevada densidade da barita determina o seu uso em fluidos de perfuração de petróleo e gás é carga para diversos produtos. A barita é relativamente inerte, tem alvura elevada e apresenta baixa absorção de óleo, propriedades que ampliam bastante o seu uso como carga, pigmento e extensor. A considerável capacidade que possui em absorver Raios-X e Gama possibilita também o seu uso na área médica, em exames de Raios-X do sistema digestivo, na fabricação de cimentos especiais usados em contêineres para armazenagem de material radioativo e na fabricação de protetores contra radiações de monitores de computador e tubos de televisão. A relação de usos da barita inclui ainda a indústria têxtil, a fabricação de papel, plásticos, borracha, tintas, pigmentos brancos, vidro, cerâmica, asfalto e em sistemas de freio e embreagem de carros e caminhões entre outros. A barita é usada também na fabricação de materiais esportivos (bolas de golfe, bolas de tênis, bolas de boliche); borracha; carpete; papel (cartas de baralho), papel pesado para impressão etc. como carga devido à sua elevada densidade (GRIFFITHS, 1995).

A indústria automobilística constitui-se em um dos principais campos de aplicação da barita, como carga, extensor e pigmentos, onde é usada como tinta, isolamento acústico, plástico, borracha e como revestimento de produtos de fricção. Segundo estimativas, cada carro carrega entre 50 e 80 kg de barita, na forma verniz e produtos para amortecimento de vibração e som.

O principal uso da barita no Brasil é na indústria petrolífera. 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).

3.9.2 Mecanismos de flotação do bário

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).

Há restrições ao uso de concentrados de flotação nos fluidos de perfuração de poços devido a espumação provocada pela presença do coletor na superfície da barita. A remoção pode ser feita por lixiviação química, lavagem com água ou ustulação em forno de queima indireta (CORNELL, 1978), dependendo do tipo de reagente adsorvido na superfície.

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 flotador 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 SiO₂ 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, mostrado na figura 15, 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 SiO₂ 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.

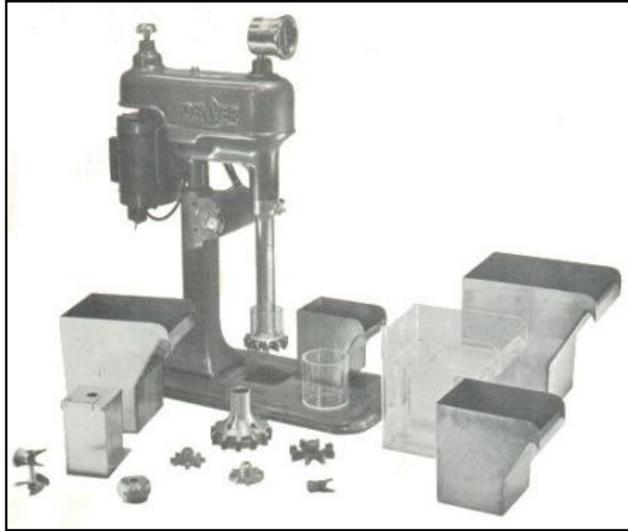


Figura 17. Célula de flotação de laboratório - Denver Modelo D12
(www.macdarma.com.br, 2009).

3.10 Fundamentos da 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.

3.10.1 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.

3.10.2 Coagulação

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.

As reações de adsorção-desestabilização são extremamente rápidas, ocorrendo em frações de segundos, aproximadamente 1 s (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991).

A coagulação por arraste é mais lenta, concluindo-se entre 1 e 7 s. A coagulação por adsorção é mais indicada para filtração direta ou filtração por contato, enquanto que a coagulação por arraste é mais indicada para o processo de sedimentação, que necessita de flocos maiores.

Na adsorção-desestabilização, é importante que os coagulantes se dispersem de forma instantânea (menos que 0,1 s) na água, de tal maneira que os produtos de hidrólise desestabilizem o colóide. RICHTER e AZEVEDO NETTO (1999), recomenda uma mistura rápida, com gradientes de velocidade na ordem de 1000 s^{-1} e tempos de mistura iguais ou inferiores a 1 s.

3.10.3 Mecanismos 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 18 mostra a configuração da dupla camada elétrica.

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.

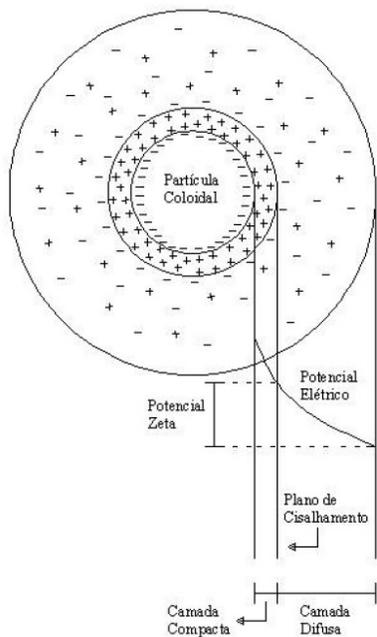


Figura 18. Representa o comportamento da configuração da Dupla Camada Elétrica (SENA, 2005).

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:

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

b) 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.

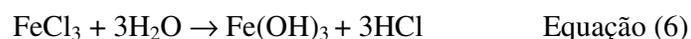
Existe uma variedade significativa de compostos orgânicos sintéticos e naturais caracterizados por grandes cadeias moleculares, que apresentam sítios ionizáveis ao longo da cadeia e atuam como coagulantes.

3.10.4 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.

3.10.5 Cloreto férrico

A equação a seguir 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:



3.10.6 Floculação

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 sucedidas 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. Um pH entre 6 e 7, está numa variação efetiva 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 dissolvido foram realizados em um equipamento em escala de bancada bem como todas as demais atividades complementares. Sendo assim, os materiais usados nos experimentos (equipamentos e reagentes) e os procedimentos envolvidos estão descritos neste capítulo.

4.1 Reagentes

- Dodecil sulfato de sódio, DSS, ($C_{12}H_{25}NaO_4S$), Marca B' HERZOG
- Sulfato de Chumbo II, ($PbSO_4$), (99%), P.A, Marca VETEC
- Cloreto Férrico, P.A ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$), Marca ISOFAR
- Sulfato de Bário, ($BaSO_4$), P.A., Marca ISOFAR
- Álcool etílico, (C_2H_6O), Marca B'HERZOG
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4), P.A, Marca VETEC
- Hidróxido de sódio, ($NaOH$), Marca VETEC
- Água deionizada
- Efluente sintético, que simula o efluente proveniente da lixiviação do solo, contendo íons metálicos Ba e Pb simultaneamente com concentração de 15 ppm.
- Efluente sintético contendo íons metálicos Pb com concentração de 15 ppm, utilizados nos ensaios exploratórios do íon chumbo;
- Efluente sintético contendo íons Ba com concentração de 15 ppm, utilizados nos ensaios exploratórios do íon bário.

Tabela 4. Relações estequiométricas metal (Pb):surfatante (DSS).

Razão Molar metal / surfatante	DSS (g)	$PbSO_4$ ($g \cdot L^{-1}$)
1:1	0,02811	0,02927
1:2	0,05623	0,02927
1:3	0,08434	0,02927

Tabela 5. Relação estequiométricas metal (Ba):surfatante (DSS).

Razão Molar metal / surfatante	DSS (g)	$BaSO_4$ ($g \cdot L^{-1}$)
1:1	0,0420	0,0340
1:2	0,0840	0,0340
1:3	0,1260	0,0340

4.2 Equipamentos

- Balança Digital SHIMADZU BL 320H
- Agitador Magnético FISATOM Modelo 752
- Medidor de pH HANNA pH 21 pH / mV meter
- Célula de Flotação por Ar dissolvido (FAD) – modelo SAT-35BP,
- Compressor WAYNE modelo W- 840.
- Espectrofotômetro de Absorção atômica.

4.3 Procedimento da FAD:

Os experimentos foram, em geral, realizados de maneira uniforme, de acordo com a sequência descrita a seguir para o manuseio da FAD e de acordo com a numeração mostrada na Figura 19.

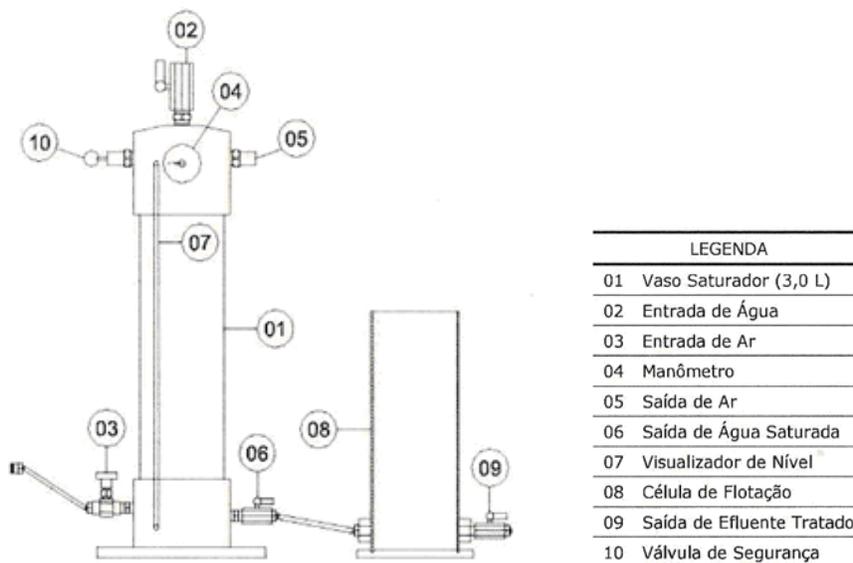


Figura 19. Esquema da FAD

1. certifica-se de que a válvula de entrada de ar (03) e a válvula de saída de água saturada (06) estejam fechadas;
2. antes de qualquer ensaio, era verificada a disponibilidade de água destilada. A água destilada era utilizada para encher o vaso saturador e esta encontrava-se na temperatura ambiente;
3. fecha-se a válvula de saída de ar (05) e a válvula de entrada de água (02);
4. pressuriza-se a linha à pressão de saturação desejada;
5. abre-se lentamente a válvula de entrada de ar (03) até atingir a pressão e saturação imposta no controlador de pressão;
6. abre-se levemente a válvula de saída de ar (05) para promover o borbulhamento;
7. espera-se 20 minutos para a saturação da água (tempo de retenção no vaso saturador);
8. com a célula de flotação (08) conectada ao saturador, conforme ilustrado na Figura 20, fecha-se a saída de efluente tratado;
9. coloca-se 1 litro do efluente na célula de flotação;
10. adiciona-se o dodecilsulfato de sódio (DDS) em quantidades estequiométricas, dependendo da razão metal/coletor desejada;
11. abre-se totalmente a válvula de saída de água saturada (06) para a injeção da quantidade de água saturada desejada (razão de reciclo = 10 %);
12. espera-se o tempo determinado (5 minutos) para a flotação e retira-se a amostra do efluente tratado pela parte inferior da célula de flotação (09);
13. as amostras do efluente tratado são encaminhadas para análise no espectrofotômetro de absorção atômica.



Figura 20. Equipamento de flotação por ar dissolvido (FAD).

Para os ensaios de flotação que envolveram a etapa de coagulação/floculação, foi seguido o procedimento descrito a seguir:

- 1) realizou-se testes com o auxílio do *jar test*, mostrado na Figura 21, para encontrar a concentração de cloreto férrico ideal, foram testadas 5 concentrações de cloreto férrico, sendo: 20, 40, 50, 60, 80 e 100 mg/L.
- 2) para realizar a flotação (FAD) do efluente sintético que continha íons Pb e Ba, primeiramente adicionou-se 1 litro do efluente na célula de flotação e em seguida adicionou-se 50 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sob uma agitação rápida (180 rpm) por 1 minuto e logo reduziu-se a agitação do sistema, e deixou-se por 15 minutos sob agitação lenta (80 rpm);
- 3) terminada a agitação lenta, o sistema ficou 10 minutos sem agitação e após terminado esse tempo, houve a necessidade de adicionar hidróxido de sódio (0,1M) para corrigir o pH que foi reduzido com a presença de cloreto férrico e logo em seguida submetido a FAD com a pressão de saturação desejada.

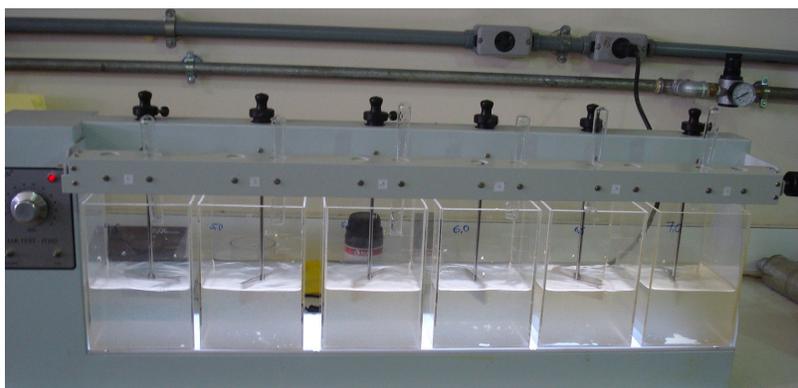


Figura 21. Jar test

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de remoção de chumbo e bário via flotação por ar dissolvido estão apresentados nesse capítulo na forma de gráficos que apontam a eficiência de remoção dos metais em função das variáveis investigadas.

A estrutura organizacional dos resultados está distribuída primeiramente com a análise do comportamento do efluente sintético contendo apenas sulfato de chumbo (PbSO_4), em seguida com o tratamento do efluente sintético contendo somente sulfato de bário (BaSO_4) e a etapa complementar que trata de um efluente sintético contendo PbSO_4 e BaSO_4 (barita).

O efluente sintético representa uma simulação mais próxima do caso real em que o efluente gerado contém íons chumbo e bário, principalmente nos casos em que ambos são usados como agentes controladores da densidade dos fluidos de perfuração nas atividades petrolíferas, contaminando assim a água, o solo e o subsolo.

Nesta seção, todos os resultados apresentados são as médias de ensaios realizados em triplicatas.

5.1 Cálculo da Eficiência de Remoção do Chumbo

A eficiência de remoção do chumbo foi calculada de acordo com COUTO *et al.* (2004). Esse parâmetro consiste em uma função que envolve a concentração do metal na alimentação e no efluente clarificado, bem como do volume do efluente na célula de flotação no início e no final dos experimentos, como mostrado na equação 1:

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

Alguns trabalhos na área de remoção de contaminantes por flotação aplicam a % de Remoção como agente quantificador do processo, esse cálculo dá conta da porcentagem do contaminante removido em comparação com a quantidade inicial. Contudo, no processo de FAD existe obrigatoriamente uma diluição do líquido que contém o contaminante devido à adição da solução saturada. Esse volume adicional por si só diminui a concentração do contaminante na solução tratada e por conta disso deve ser levado em conta na quantificação dos resultados dos processos de FAD.

5.2 Concentrações do Coletor

A flotação é uma técnica muito empregada nas indústrias de beneficiamento mineral, sendo a flotação em coluna bastante empregada no ramo de mineração. A barita está muito presente nas minas de fosfato (P_2O_5), passando a ser um contaminante durante os processos de beneficiamento do fosfato, como produção de adubos NPK (Nitrogênio, fósforo e potássio), ácido fosfórico, fosfato monocálcico, fosfato bicálcico e outros. Para a remoção da barita presente no minério é necessário um pré-tratamento, sendo empregada a flotação em coluna como uma das etapas do pré-tratamento do minério e a etapa de eliminação do contaminante de bário ou barita é conhecida como flotação de barita, bastante utilizada nas indústrias de mineração (GUIMARÃES, 2004).

Na literatura tem-se encontrado uma variedade de estudos onde se investigam a concentração do coletor ideal para a barita, concentração e quantidades de depressores de

barita, métodos de separação de barita presentes nos fosfatos finos e ultrafinos e outros onde a técnica principal é a flotação em coluna, de acordo com os autores PERES *et al.* (2001); BALTAR e ALMEIDA (2002); SCHNELLRATH *et al.* (2005); RÍSIA *et al.* (2007). Durante a consulta à literatura foi observado uma lacuna de conhecimento na área onde este trabalho pretende contribuir, investigando os parâmetros operacionais da FAD com o objetivo de se obter uma elevada eficiência de remoção do íon bário de um efluente sintético, visto que até o momento não foi encontrado na literatura estudos de remoção de bário ou barita via FAD.

A flotabilidade das espécies químicas no meio líquido está apoiada na hidrofobicidade das espécies químicas envolvidas e na razão entre o coletor e o coligante. Na flotação iônica, a quantidade de coletor empregada deve ser no mínimo a estequiométrica se também possuir a função de espumante (CASQUEIRA e TOREM, 2003). A literatura indica que o emprego de razões estequiométricas específicas é determinante na eficiência de remoção (ZOUBOULIS *et al.*, 1990; SCORZELLI *et al.*, 1999 e HUANG *et al.*, 1995).

Segundo ZOUBOULIS *et al.* (2003), os surfatantes são compostos que têm a capacidade de reduzir a tensão superficial das interfaces entre líquidos, sólidos e gases de modo que se misturem ou dispersem rapidamente como emulsões em água ou outros líquidos. Será apresentada nesta seção a eficiência de remoção do íon chumbo em função do pH em um efluente sintético contendo apenas espécies catiônicas de Pb resultando nos gráficos de eficiência de remoção com a variação da pressão de saturação e da relação estequiométrica [metal]:[surfatante] entre 1 e 3.

5.2.1 Relação metal-surfatante

A relação metal-coletor é uma característica influente na FAD. A hidrofobicidade dos compostos iônicos (Pb^{+2}) não confere a eles a afinidade adequada às bolhas de gás ascendentes. A presença de um agente coletor que modifique esse caráter hidrofílico é fundamental para que ocorra a adesão do sublate às bolhas, levando à formação da espuma.

Então, para garantir que cada íon Pb^{+2} presente na solução se ligue a uma molécula de coletor, é necessário que a quantidade do agente coletor seja, no mínimo, a estequiométrica.

Diversos trabalhos na área da flotação iônica (ZOUBOULIS *et al.*, 1990; SCORZELLI *et al.*, 1999; HUANG *et al.*, 1995) aplicam a concentração de coletor como múltiplos da quantidade molar do coligante.

COUTO e MASSARANI (2004) mostraram que o diâmetro das bolhas diminuem com o aumento da pressão de saturação (P_s), conforme mostrado na Figura 22. Esse resultado está de acordo com a literatura consultada que ainda associa a diminuição do tamanho das bolhas com o aumento da razão de refluxo (*flow rate*) (*apud* BURNS *et al.*, 1997). Quanto maior a pressão de saturação menor é o diâmetro das bolhas geradas, conseqüentemente aumenta a superfície de contato das bolhas com o sublate promovendo assim um aumento da eficiência de remoção e como a quantidade de surfatante foi a menor empregada, então podemos concluir que este não teve uma influência tão significativa sob o tamanho das bolhas.

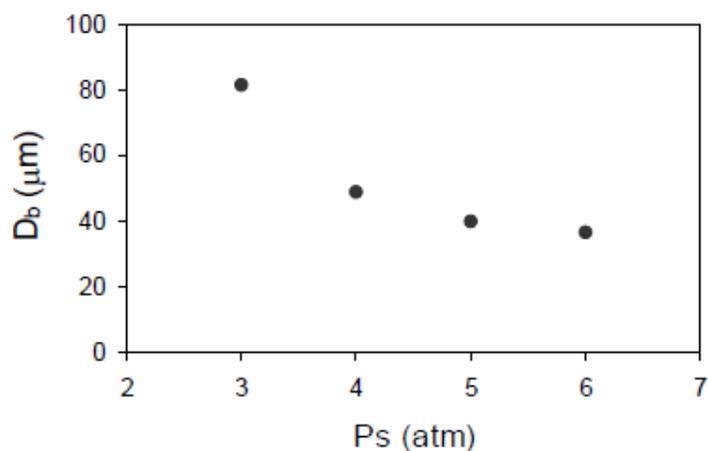


Figura 22. Diâmetro médio das bolhas como uma função da pressão de saturação no tanque de saturação (COUTO e MASSARANI, 2004).

Como observado nas Figuras 23, 24 e 25, quando a relação estequiométrica metal-coligante é 1:1, a ação do surfatante de reduzir a tensão superficial é menor do que quando a razão estequiométrica empregada é de 1:2, conseqüentemente a quantidade de íons Pb^{+2} que provavelmente deixarão de ser hidrofílicos e se tornarão hidrofóbicos será menor se comparada com as relações estequiométricas metal-coligante maiores, então podemos dizer que a quantidade de surfatante influencia na eficiência de remoção do íon chumbo.

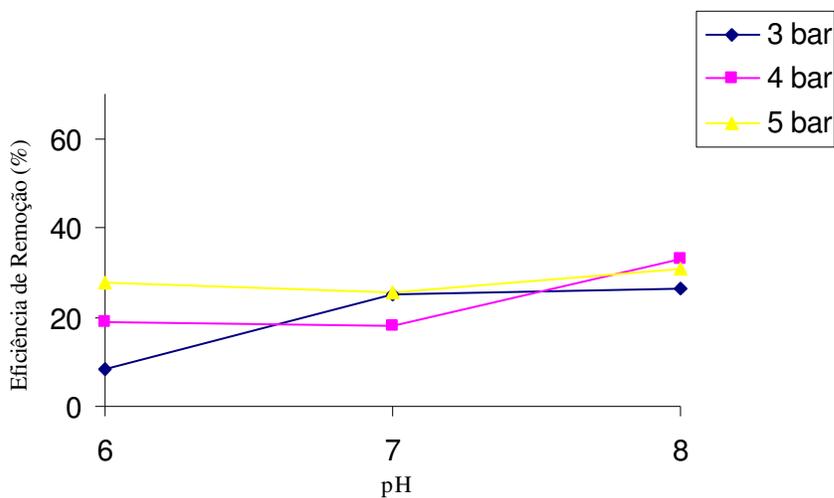


Figura 23. Diagrama de eficiência de remoção do íon $Pb(II)$ em função do pH sob as condições de: RR 50% e dodecil sulfato de sódio [DSS] 1:1.

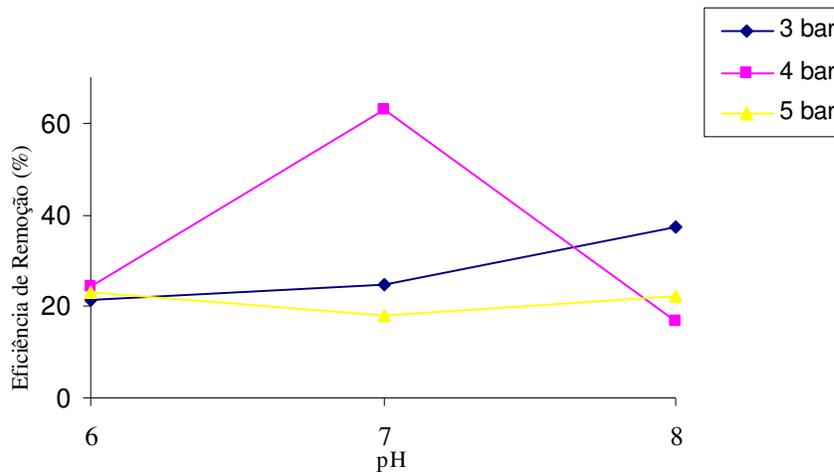


Figura 24. Diagrama de eficiência de remoção do íon Pb(II) em função do pH sob as condições de: RR 50% e [DSS] 1:2.

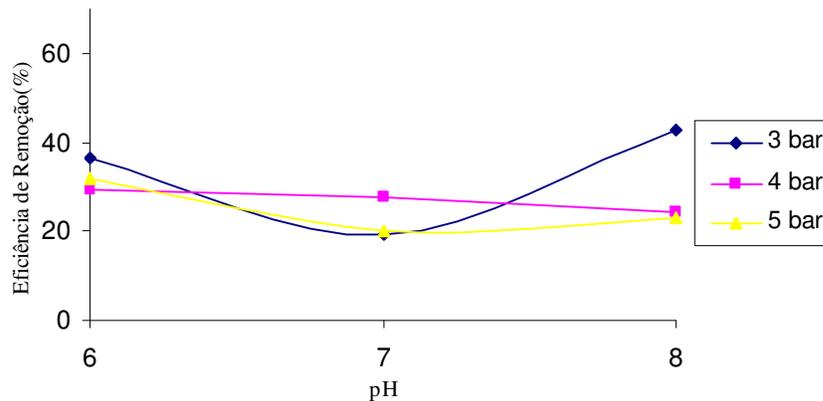


Figura 25. Diagrama de eficiência de remoção do íon Pb(II) em função do pH sob as condições de: RR 50% e [DSS] 1:3.

Em pH 6 a maior pressão de saturação usada (5 bar) não mostrou muita influência sobre a eficiência de remoção. Como nessa condição de pressão temos as menores bolhas para os três casos e a única diferença entre os experimentos foi a concentração de dodecil sulfato de sódio, é provável que a alteração da força iônica do sistema implique em uma alteração de tensão superficial dos conjuntos coletor-coligante que implique que a elevação da concentração de dodecil sulfato de sódio não tenha o efeito esperado na eficiência de remoção.

Para [DSS]=1:1, em pH 7 e 8, não se observou um grande efeito da variação da pressão sob a eficiência de remoção do íon Pb^{+2} com um leve aumento da eficiência com o aumento da pressão. Pode-se observar que o sistema se comportou com uma relação inversamente proporcional ao se levar em conta a concentração do coletor e a pressão de saturação, pois na Figura 23 verifica-se que em uma baixa concentração de coletor, o

sistema apresentou-se um pouco mais eficiente quando a pressão submetida ao sistema era a maior, que no caso foi de 5 bar para o pH 6. Também verificou-se que em todos os ensaios com essa concentração de DSS, não houve formação de camada de espuma na superfície da célula de flotação.

Para [DSS]=1:2, em pH 6, não houve alteração da eficiência de remoção do íon Pb^{+2} com a variação da pressão, havendo assim uma coincidência na eficiência de remoção. Em pH 7 pode-se observar uma elevada variação da eficiência de remoção do Pb^{+2} com a variação da pressão, sendo a pressão de 4 bar a mais eficiente quando o sistema foi submetido a uma razão coletor-coligante de 1:2. Nesse experimento ocorreu a formação de uma fina camada de espuma que caracteriza um baixo poder espumante do coletor, que pode facilitar os contaminantes retidos na espuma a retornarem ao seio da solução. Nessa situação, como a quantidade de surfatante foi estequiometricamente maior comparado quando a razão foi 1:1, pode-se concluir que houve uma diminuição da tensão superficial da solução mais significativa, o que possibilitou um aumento do tamanho das bolhas geradas, ocorrendo uma maior arraste dos íons e complexos presentes neste pH.

Observando as Figuras 23, 24 e 25 pode-se concluir que para as pressões 3 e 5 bar, não se observou alteração na eficiência de remoção quando houve alteração da concentração do surfatante ao analisar o pH 7. Quando houve aumento do pH para 8, observou-se uma alteração na eficiência de remoção para a pressão de saturação de 3 bar, onde as bolhas formadas foram maiores conforme investigado pelos autores COUTO e MASSARANI (2004) como na Figura 22, aumentando assim a rede ou seja a coalescência das bolhas, carregando então uma maior quantidade de íons e partículas que tiveram sua camada de superfície alterada, deixando de ser hidrofílicas (afinidade com a água) e passando a ser hidrofóbicas.

Contudo, houve uma alteração significativa do comportamento da curva que representa a pressão de saturação 4 bar nas Figuras 23, 24 e 25 em pH 7, que representa um meio neutro, em que as cargas negativas e positivas estão em equilíbrio e que a presença do surfatante (aniônico) na relação de 1:2, como na Figura 24, foi capaz de diminuir a tensão superficial o bastante para desestabilizar o sistema, favorecendo o aumento da eficiência de remoção do chumbo. Caracterizando a condição ideal de operação da FAD para se obter uma remoção eficiente de chumbo, visto que no pH 7, como observado na Figura 16, há duas espécies de chumbo nessa faixa, tem-se o Pb^{+2} que é a espécie predominante e o íon complexo $Pb(OH)^+$ em que ambas apresentam afinidades com o surfatante, favorecendo assim a eficiência da remoção. Também foi constatado que na Figura 25, em pH 7 observou-se uma diminuição da eficiência de remoção de Pb quando se aumentou a concentração do surfatante para a relação de 1:3, onde o excesso de coletor não foi eficiente se comparado com a Figura 24 nas mesmas condições, aqui provavelmente o excesso de surfatante foi usado como espumante e podendo até ter flotado sozinho.

A Figura 26A mostra um manômetro que marca a pressão de saturação a que foi submetido o vaso saturador, onde a pressão de saturação ótima foi de 4bar, concentração de dodecil sulfato de sódio na relação 1:2, pH 7 e como resultado da flotação, obteve-se uma pequena quantidade de espuma como pode ser visto na Figura 26B, onde se tem a vista superior do interior da célula de flotação e a visualização da espuma formada quando o sistema foi submetido às condições ideais.

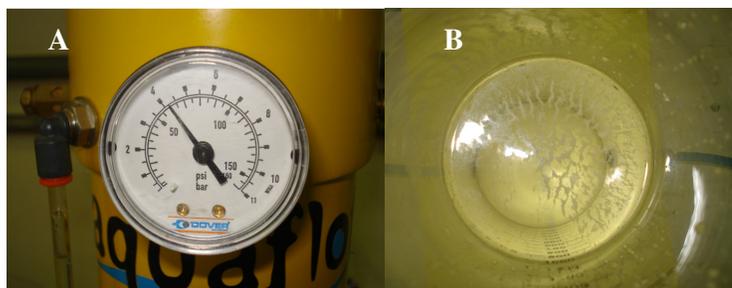


Figura 26. Fina camada de espuma formada quando o sistema era submetido a uma pressão de 4bar, vista superior e no interior da célula de flotação, pH 7 e concentração de DSS na relação de 1:2.

Para as condições operacionais a que foi submetido o sistema, observou-se que quando a relação molar do surfatante dodecil sulfato de sódio (DSS) foi de 1:3, houve um crescimento da eficiência de remoção do chumbo, quando submetido a pressão de 3 bar em pH 6, pois o sistema se tornou mais eficiente com o aumento da concentração do surfatante e redução da pressão, sendo uma relação inversamente proporcional, o que também pode ser constatado na Figura 23, onde o aumento da pressão de saturação foi mais eficiente com a menor concentração do surfatante. Concluiu-se também que as condições ideais para a melhor eficiência do sistema são variáveis e também verificou-se que quando se trabalhou com a pressão de 5bar e a relação estequiométrica de [DSS]=1:3, constatou-se que para essa pressão, a relação estequiométrica do surfatante (DSS) estava em excesso e o sistema apresentou uma camada de espuma mais espessa na superfície da célula de flotação. Nessas condições, além da função de surfatante, o dodecil sulfato de sódio agiu como agente espumante, como observado na Figura 27, onde tem-se uma camada de espuma de aproximadamente 0,5cm de altura na célula de flotação.



Figura 27. Espessa camada de espuma formada quando o sistema era submetido a uma pressão de saturação de 5 bar e concentração de DSS na relação de 1:3.

5.3 Razão de Reciclo e Tempo de Flotação

Os ensaios exploratórios para a identificação das condições ótimas de operação da FAD para a remoção de chumbo foram realizados usando a razão de reciclo baseada na literatura que trataram de remoção de metais pesados, como cádmio e zinco. Então aplicou-se algumas dessas condições e observou a eficiência de remoção. Contudo verificou-se que havia a necessidade de se investigar o comportamento do chumbo

variando cada parâmetro. Primeiramente foi investigado o pH ideal e então foram realizados ensaios de FAD, variando o pH na faixa de 6 a 8, faixa que havia a necessidade de analisar o comportamento das espécies do chumbo em sua forma catiônica e nessa mesma etapa também variou-se a pressão de saturação de 3 a 5 bar. Segundo as especificações do equipamento a margem de trabalho para a FAD era de 3 a 6 bar, e como o compressor usado no início dos ensaios não conseguia estabilizar a pressão em 6 bar, então resolveu-se não investigar este nível de pressão e também observou-se na literatura, COUTO e MASSARANI (2004), que a pressão de 6 bar não correspondia a pressão de melhor eficiência de remoção. Para esse experimento adotou-se a razão de reciclo de 50%, tempo de flotação de 5 minutos e concentração de coletor (DSS) de 1:3, de acordo com ALKHABIT e THIEM (1991) que utilizaram a razão de reciclo na faixa de 20 e 50% do efluente alimentado. Neste trabalho, o tempo de retenção no vaso saturador foi na faixa de 20 a 50 minutos, a pressão de saturação de 2 a 4 kgf/cm² e o tempo de flotação entre 1 a 5 minutos. Esse método e condições foram efetivos para a elevada eficiência de remoção dos contaminantes.

Uma segunda etapa foi realizada fixando os melhores resultados obtidos de pH e pressão de saturação, e investigando-se a relação molar estequiométrica metal : surfatante (DSS) na faixa de 1 a 3, para avaliar a eficiência de remoção do chumbo na flotação. De posse de alguns parâmetros já investigados, restou o estudo da razão de reciclo ideal e do tempo de flotação, que está mostrado na Figura 28, que mostra a eficiência de remoção do chumbo em função da razão de reciclo e do tempo de flotação.

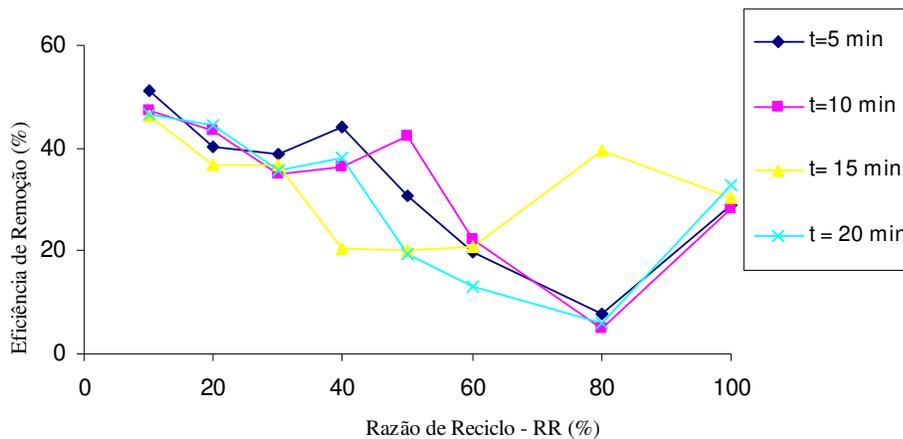


Figura 28. Eficiência de remoção em função da razão de reciclo.

Na Figura 28, pode-se observar que o tempo de flotação e a razão de reciclo também são variáveis do sistema e que influenciaram na eficiência de flotação de chumbo no sistema proposto. O sistema é mais eficiente quando submetido a uma razão de reciclo menor quando comparado com os dos ensaios exploratórios a que foram submetidos podendo ser observados nas Figuras 23, 24 e 25.

Então para a condição de pH 6, concentração do coletor [DSS] igual a 1:3 e Ps de 4 bar a que foi submetido o sistema, (Figura 28), podemos concluir que a melhor razão de reciclo ou a que apresenta a melhor eficiência de remoção é a razão de reciclo igual a 10% e com tempo de flotação de 5 minutos, resultado similar ao encontrado por LUNDH *et al.* (1999, 2002), quando realizavam estudos experimentais da dinâmica do fluido na zona de separação da flotação por ar dissolvido.

Para sistemas com razão de reciclo elevadas, próxima a 100%, pelo fato do sistema apresentar-se muito diluído, o tempo de flotação não influenciou na eficiência de remoção, optando-se pelo menor tempo. Na verdade, a diluição do efluente diminui a eficiência apenas por flotação. Também foi observado uma melhora na coleta, devido ao aumento do tempo de residência das bolhas ao terem que percorrerem um trajeto (na célula de flotação) maior quanto maior for a razão de reciclo adotada e sendo pouco provável ocorrer a eclosão das bolhas e até não atingirem a superfície da célula de flotação, e o íon ou partícula a ser removido retornar a solução. Fato este, explicado pela pressão hidrostática muito pequena.

EDZWALD *et al.* (1992) estudaram diferentes reciclos (2 a 10%) e verificaram que 8% é um bom valor, em termos de remoções de argila, ácidos fúlvicos e de algas. Eles concluíram sobre a existência de um mínimo necessário de reciclo para a eficácia da FAD em tratamento de efluente. Segundo VLASKI *et al.* (1997), com razões de reciclo baixas como o de 8%, o volume de bolhas excede largamente o volume de partículas, e em condições de razões de reciclo elevadas ocorre um aumento significativo no tamanho das bolhas, tornando-as teoricamente menos eficiente.

KEMPEREERS *et al.* (2001) utilizaram uma razão de reciclo de 6%, e SCHOFIELD (2001) recomendou valores de razão de reciclo entre 6 e 10%. No que diz respeito à pressão de saturação do ar, os valores de 4 a 6 bar foram recomendadas (*Apud* TEXEIRA e ROSA, 2006).

Com base na Figura 28 e na literatura consultada, foi escolhida a razão de reciclo de 10% em todos os ensaios de remoção de chumbo, a qual obteve-se os melhores resultados de eficiência de remoção, como citado anteriormente.

O sulfeto de chumbo (PbS), também conhecida como galena é muito utilizado como agente controlador da densidade do fluido de perfuração de poços petrolíferos, sendo um substituto para a barita. Daí a contaminação de solos e águas por chumbo nas atividades petrolíferas, sendo necessário a remediação das áreas contaminadas pela técnica da flotação, que no presente estudo investiga-se a técnica de flotação por ar dissolvido na remoção de chumbo, na remoção de bário e na remoção de ambos simultaneamente.

5.4 Avaliação dos Parâmetros para Flotação de Bário

A aplicação da FAD para remoção de bário da solução teve a escolha dos parâmetros baseada nas melhores condições de flotação de chumbo, que foram razão de reciclo de 10%, pressão de saturação de 4 bar e a concentração metal - surfatante (dodecil sulfato de sódio) na relação molar de 1:3. Contudo, de acordo com a investigação do pH ideal de flotação do íon bário proposto por GUIMARÃES e PERES (1999), nas mesmas condições. A Figura 29, mostra a eficiência de remoção do íon bário ao longo do pH entre 2,5 e 12, pois por questões de ajuste do pH do efluente não se conseguiu ajustar o pH da solução para abaixo de 2,5 e nem acima de 12 por mais que se adiciona-se um excesso de ácido sulfúrico para ajustar até pH=1 e por mais que se adiciona-se um excesso de hidróxido de sódio não se atingiu o pH acima de 12, o que nos leva a refletir que provavelmente a solução tamponou em pH <2 e em pH >12. E conforme os resultados obtidos por GUIMARÃES e PERES (1999) indicando o pH=10 sendo o ideal para a remoção de íon bário nesse ambiente, também foi encontrado esse valor de pH nos ensaios experimentais como o pH que proporcionou a maior eficiência de remoção de bário no efluente sintético.

De acordo com a Figura 29, conclui-se que o sistema apresentou elevada eficiência de remoção ao longo da faixa de pH entre 5 a 11, mas sendo em pH=10 o que obteve-se a maior eficiência de remoção com o uso da FAD. Também verificou-se a adequação do

coletor dodecil sulfato de sódio (DSS) ao íon bário, sendo mais representativo em pH=10, resultados semelhantes também foram verificados por GUIMARÃES e PERES (1999), ao investigarem a flotação de Barita e de Apatita com o emprego da flotação em coluna (batelada). Nas investigações de HOLYSZ e CHIBOWSKI (1992), o DSS também foi adequado para a flotação de barita.

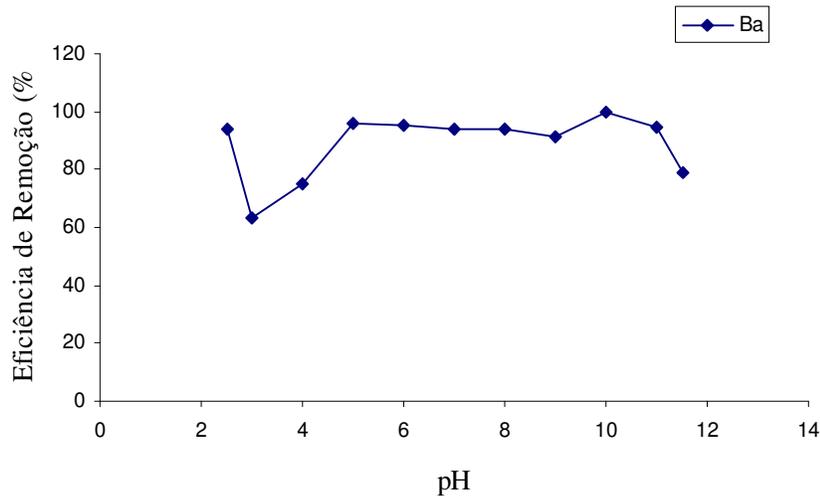


Figura 29. Flotação de Bário em função do pH com auxílio da FAD sob as seguintes condições de operação: Ps=4bar, RR= 10% e concentração do coletor em razão estequiométrica de 1:3.

Como são usados tanto a barita como a galena e em algumas situações a blendagem das duas nas atividades petrolíferas, foi necessário se investigar a flotação de ambas via FAD. O chumbo apresentou uma certa particularidade na flotação em pH igual a 10, onde o chumbo se encontra na forma de precipitado e o bário em suas formas iônicas Ba^{+2} e $Ba(OH)^+$, houve a necessidade de estudar a flotação de metais onde uma espécie é precipitada e a outra é um íon.

Nesta circunstância necessitou adicionar o coagulante para facilitar o processo de flotação, visto que o precipitado formado pelo chumbo era um colóide e que sob essas condições chama-se de flotação de colóides sorventes.

5.5 Flotação de Colóides Sorventes

A aplicação da FAD para a remoção isolada de íons Pb e Ba não retrata a condição real de um efluente proveniente da remediação de solos de áreas contaminadas por cascalho de perfuração de petróleo, visto que esses efluentes contêm ambos os metais em solução. Porém, o levantamento das condições operacionais da FAD foi possível com a flotação de um só metal isoladamente, indicando as melhores condições para a aplicação da técnica com a presença dos dois contaminantes.

Com os parâmetros operacionais da FAD já encaminhados com os ensaios já comentados anteriormente, obteve-se a concentração do surfatante, a pressão de saturação, o tempo de flotação, a razão de reciclo e o pH. Mas se observou que a escolha do pH para a realização da flotação dos íons bário e chumbo concomitantemente, dependia das

condições de flotação do chumbo. Passando o chumbo ser o elemento limitante para a flotação.

Ao analisar a Figura 28, observou que o pH ideal para a flotação de bário era o pH igual a 10 e para a realização da FAD concomitantemente com o chumbo, houve a necessidade de também analisar a Figura 21, para se conhecer a espécie do chumbo que predomina em pH igual a 10. Então observou-se que a espécie predominante era um precipitado de $Pb(OH)_2$ e que para essas condições havia a necessidade de se introduzir um agente coagulante (cloreto férrico) para facilitar a flotação. Sendo também necessário adicionar um surfatante (DSS) e então se constatou que se tratava não mais de uma flotação iônica e sim de uma flotação de colóides sorventes, devido à formação de um precipitado que necessita de coagulação e em seguida formar flocos maiores e servir de partícula ou floco transportador do íon bário. Havendo assim a necessidade de se investigar a concentração de agente coletor (cloreto férrico) capaz de coagular/flocular os precipitados de $Pb(OH)_2$, para ser aplicado a FAD na flotação de colóides sorventes.

5.5.1 Concentração de coagulante

A determinação da dosagem ótima do agente coagulante – cloreto férrico ($FeCl_3$) para o efluente contendo chumbo foi obtida através de ensaios exploratórios com o auxílio do equipamento *Jar test*, e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Análise da concentração ótima de $FeCl_3$, em pH=10 e concentração inicial de chumbo de 15 ppm.

Amostra	Concentração de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (mg/l)	Concentração de Pb (ppm), após a coagulação	Remoção (%) de Pb usando $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$
1	20	9,75	29,8
2	40	14,29	1,0
3	50	6,74	51,68
4	60	13,57	4,45
5	80	11,57	17
6	100	5,33	61,71

Experimentalmente o melhor resultado de remoção de chumbo foi obtido com a concentração de 100 mg/L de cloreto férrico, contudo os resultados de remoção de chumbo usando 100 mg/L do coagulante cloreto férrico não foram muito diferentes se comparados com o uso de 50 mg/L de cloreto férrico que de acordo com a Tabela 6, o aumento de 100% (50 mg/L para 100 mg/L) de cloreto férrico não implicou em um aumento expressivo da remoção de Pb (51,68% para 61,71%). Após a coagulação no *Jar test*, as amostras foram submetidas as análises de espectrofotometria de absorção atômica como apresentados na Tabela 1. Esses resultados são semelhantes aos do ALEXANDROVA e GRIGOROV (1996) quando investigaram a flotação de precipitados e a flotação de colóides sorventes dos íons cobre, chumbo e zinco dissolvidos. Os autores relataram que a coprecipitação de cada íon de metal pesado com hidróxido férrico é determinada como uma função do pH em solução com concentração do íon metálico de 25 ppm. Os resultados obtidos em diferentes valores de pH mostraram que a coprecipitação do Cu e do Pb é completa pela adição de 50 ppm de $Fe(OH)_3$ em pH de 7,5 - 10 e 100 ppm de $Fe(OH)_3$ em pH = 6,5.

EDZWALD e WINGLER (1990) sugerem que a dosagem do agente coagulante aplicada para a flotação deve ser um pouco menor do que a dosagem aplicada para a sedimentação, em função do processo de flotação não necessitar de flocos grandes como a sedimentação necessita para serem removidos. Segundo LONGHURST e GRAHAM (1987), o ideal seria a formação de flocos com diâmetro entre 0,5 e 1 mm para serem removidos por FAD, por tanto, menores do que DI BERNARDO (1993) indica para a sedimentação, flocos com 3 a 4 mm de diâmetro. De acordo com a literatura consultada e os resultados experimentais expostos na Tabela 6, foi determinado que a concentração ótima de cloreto férrico foi igual a 50 mg/L adotada em todos os ensaios experimentais de remoção de Pb e Ba por FAD.

5.5.2 Coagulação e flotação de chumbo e bário

Para os ensaios com efluentes sintéticos foram empregadas concentrações de Pb e Ba próximas às encontradas em efluentes reais provenientes da técnica de lavagem de solos contaminados por atividades petrolíferas e industriais, como por exemplo nas cidades de Mato Rico e Santa Maria do Oeste no Paraná, onde há mais de 20 anos ocorreu a contaminação do solo com chumbo e bário devido a atividades petrolíferas. A tabela 7, apresenta os resultados obtidos com a aplicação da flotação coloidal usando o cloreto férrico hexa-hidratado como agente coagulante e o surfatante dodecil sulfato de sódio no tratamento do efluente sintético contendo íons Pb(II) e Ba(II). Observou-se que os índices de remoção dos metais foram superiores a 90%, incluindo o íon ferro (III), sendo que os valores de concentração residual encontrados, especialmente em pH igual a 10, foram inferiores aos estabelecidos pela norma estadual de lançamento de efluentes (NT-202), onde as concentrações máximas são: 0,5 ppm de Pb; 5,0 ppm de Ba e 15,0 ppm de Fe.

Tabela 7. Concentração de íons Fe^{+3} , Pb^{+2} e Ba^{+2} presentes na solução tratada pela flotação de colóides sorventes via FAD. Onde η é a eficiência de remoção do metal.

pH	[$FeCl_3 \cdot 6H_2O$] (mg/L)	[Fe^{+3}] ppm	[Pb^{+2}] ppm	[Ba^{+2}] ppm	η (%) de Fe^{+3}	η (%) de Pb^{+2}	η (%) de Ba^{+2}
5	50	0,212	3,03	0,61	99,53	74,07	94,88
6	50	1,298	2,73	0,54	97,14	76,64	95,51
7	50	0,970	2,74	1,88	97,87	76,55	84,21
8	50	0,492	1,48	1,00	98,92	87,28	91,65
9	50	0,725	1,42	0,58	98,41	87,83	95,10
10	50	0,385	0,35	0,27	99,15	96,97	97,77

Com a aplicação das técnicas conjugadas da coagulação e FAD, foi possível atender às especificações da NT-202 para os elementos bário e ferro em toda a faixa de pH investigada, o que torna o processo altamente adequado para uma mistura contendo esses metais e ainda oferecendo diversos ambientes físico-químicos como alternativas, por exemplo, não havendo necessidade de alteração de pH para remover esses metais na faixa de 5 a 10. Contudo a presença do chumbo na solução foi um agente limitante da variável pH. Somente em pH igual a 10 foi possível atender às normas contidas na NT-202 e assim enquadrar esse efluente sintético nos padrões de emissão em corpos hídricos no tocante à concentração desses metais. Para descarte final do efluente foi necessário apenas ajustar o pH que segundo a NT-202, deve estar na faixa entre 5,0 e 9,0.

Ao avaliar os resultados mostrados na Figura 30, concluiu-se que a flotação iônica não foi tão eficiente na remoção do íon Pb (curva de Pb s/ $FeCl_3$) comparado com a

flotação de colóides sorventes (curva de Pb c/ FeCl₃) onde foi adicionado ao sistema além do coletor, um agente coagulante. A flotação de colóides sorventes foi proposta por PINFOLD (1972), RUBIO *et al.* (2002a,b) e RUBIO (2003), na qual envolve a remoção do íon metálico na forma sorvida em um precipitado ou coágulo que age como partícula transportadora. Normalmente se utilizam sais de ferro ou alumínio que, por hidrólise, formam estes precipitados transportadores. Com o objetivo de aumentar a cinética de flotação utilizou-se também o coletor dodecil sulfato de sódio (DSS), que tem o papel de hidrofobizar as partículas transportadoras e diminuir o número de partículas que flutam (RUBIO, 2003; RUBIO *et al.*, 2002; WILSON *et al.*, 1982; STALIDIS *et al.*, 1989).

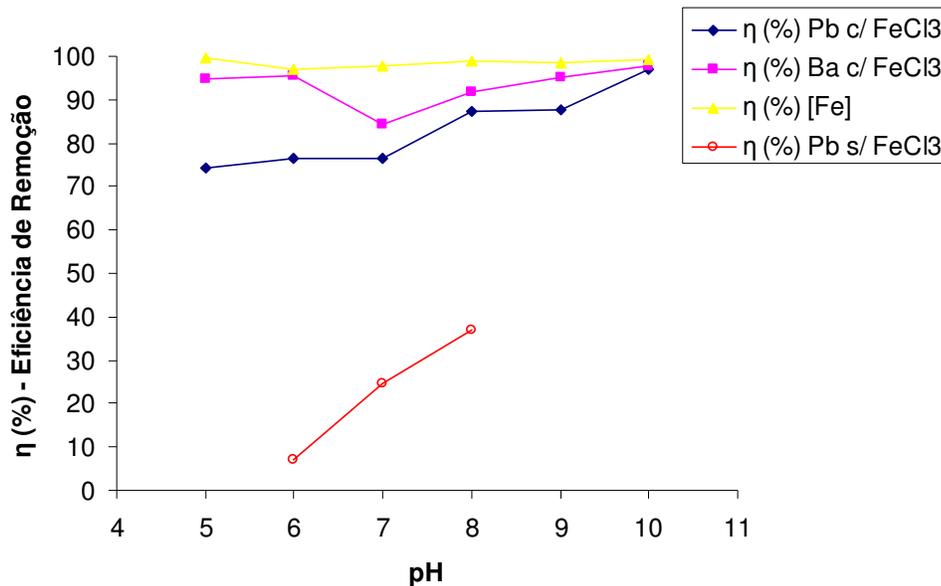


Figura 30. Flotação do efluente sintético contendo Bário, chumbo e ferro em função do pH com auxílio da FAD sob as seguintes condições de operação: Ps=4 bar, RR= 10%, [DSS] em razão estequiométrica de 1:3 e 50 mg/L de FeCl₃.6H₂O (cloreto férrico).

Ao analisar a Figura 21, verificou-se que no pH 10 a predominância da espécie chumbo é a forma Pb(OH)₂, que é um precipitado. Sendo a solução bastante diluída, o precipitado de Pb(OH)₂ formado não tem peso suficiente para decantar, formando assim uma suspensão coloidal. Porém, quando o 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, como a sedimentação, somente não são efetivos. Um dos métodos utilizados para desestabilizar essas suspensões é a coagulação através da adição de produtos químicos.

Nesse sentido, adicionou-se o cloreto férrico ao sistema para que ocorresse a formação de coágulos e em seguida a floculação. Então esses coágulos ou flocos de Pb(OH)₂ principalmente em pH=10 agiram como partículas transportadoras do íon metálico bário na forma sorvida em um precipitado, após adição do coletor DSS, que teve como função tornar as partículas transportadoras (flocos) hidrofóbicos e facilitando a adsorção às bolhas de gás ascendentes.

Em relação à influência do tamanho das bolhas na eficiência da FAD, as bolhas de menor tamanho apresentam algumas vantagens, incluindo, maior número de bolhas produzidas para um determinado volume de ar dissolvido, maior facilidade de penetração nos espaços vazios dos flocos, menor velocidade ascensional, que proporciona um aumento do tempo de retenção da bolha no tanque de flotação e das chances de contato com os flocos.

Entretanto, se as bolhas forem muito pequenas, a velocidade ascensional será muito baixa, necessitando de um tanque de flotação de maior área para permitir que as bolhas cheguem à superfície (GREGORY e ZABEL, 1990 e DE RIJK *et al.*, 1994).

De acordo com LONGHURST e GRAHAM (1987), as bolhas de ar devem ter diâmetro menor que os flocos para permitir sua aderência na superfície das partículas. Bolhas grandes criam distúrbios hidráulicos que quebram os flocos formados e, conseqüentemente, alteram a remoção dos flocos. Segundo EDZWALD (1995), o diâmetro médio das bolhas produzidas no sistema de FAD é de 40 μm , podendo estar dentro da faixa de 10 a 100 μm . Para a produção de bolhas com diâmetro pequeno, o autor recomenda que a diferença de pressão de saturação seja entre 4 e 6, o que justifica a pressão de saturação de 4 bar aplicada em nossos experimentos de flotação de sorventes coloidais para a remoção dos poluentes presentes no efluente sintético. Resultados similares de pressão de saturação (4bar) e tempo de flotação (5 minutos) também foram relatados por COUTO e MASSARANI (2004) como eficientes quando investigaram o tratamento do efluente da indústria láctea por FAD como mostrado na Figura 31.

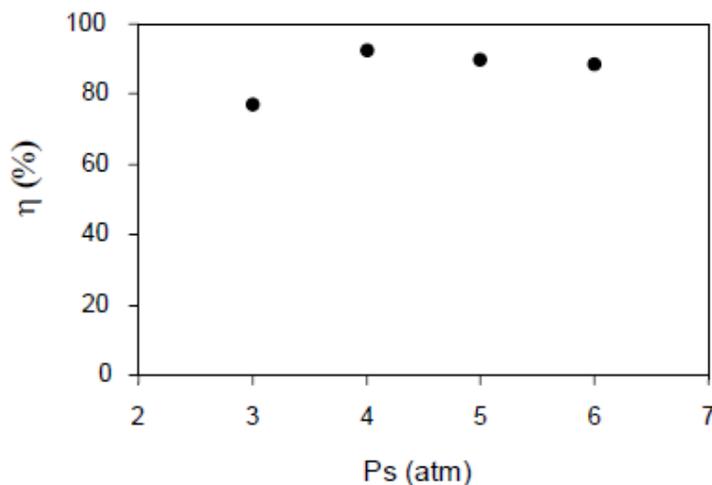


Figura 31. Eficiência de separação como uma função da pressão saturação (RR=25% e tempo de flotação de 5 minutos), (COUTO e MASSARANI, 2004).

Da mesma forma que na flotação por ar dissolvido, o tamanho das bolhas geradas no processo de eletroflotação é da ordem de 100 μm de diâmetro e esta se baseia na eletrólise da água, enquanto a FAD baseia-se na variação de solubilidade do ar na água, e varia de acordo com a pressão do sistema (ZOUBULIS *et al.*, 1995).

Os processos de geração de bolhas por ar dissolvido e por eletroflotação possuem uma tecnologia muito mais complexa do que por ar disperso. Estes dois primeiros métodos têm a vantagem das bolhas formadas serem pequenas (menor que 100 μm de diâmetro) e, portanto, possuem uma área de contato muito maior. A principal desvantagem da eletroflotação é a necessidade da troca periódica dos eletrodos que começam a apresentar

problemas (ZABEL *et al.*, 1992). Por outro lado, uma das vantagens é que a formação de bolhas não cria uma turbulência no sistema, tornando este método atrativo para a remoção de flocos frágeis (ZABEL *et al.*, 1992).

Como isso a remoção dos poluentes presentes no efluente sintético foi realizada através da técnica de flotação de colóides sorventes via FAD, usando as condições de operação de pH=10, sob pressão de saturação de 4 bar, concentração de DSS na relação metal-coletor estequiométrica de 1:3, razão de reciclo de 10% e tempo de flotação de 5 minutos e a espessa camada amarelada do concentrado formado pode ser observado nas Figuras 32, 33 e 34, onde todos os poluentes presentes no efluente foram carreados pela técnica da flotação, bastando apenas realizar a correção do pH do efluente tratado com a adição de hidróxido de sódio para ajustar o pH entre 5 a 9 para atender as especificações vigentes. O efluente tratado apresentou as especificações de concentração de cada metal, como aparece na Tabela 2 em pH igual a 10, respeitando assim a NT-202 R-10 Critérios e Padrões para lançamento de efluentes líquidos.

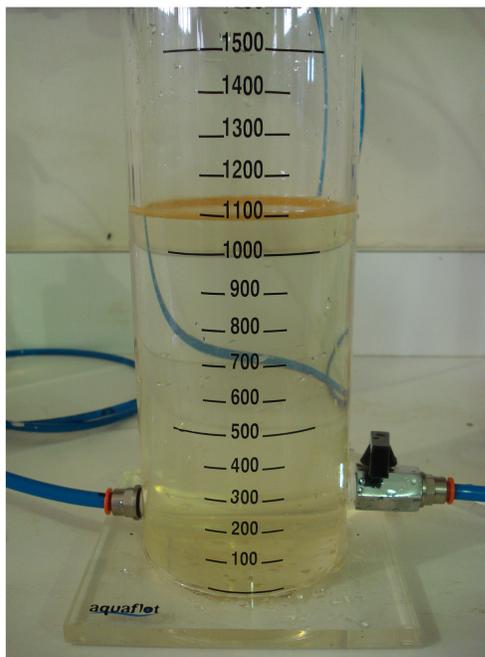


Figura 32. Célula de flotação demonstra a razão de reciclo (RR) de 10%, a que foi submetido o sistema na flotação de colóides usando a FAD. Onde o volume inicial do efluente era 1000mL e após a injeção de água saturada com RR=10%, o volume final atingiu 1100 ml.



Figura 33. Vista superior do interior da célula de flotação da camada formada após a realização da flotação de colóides com o tempo de flotação de 5 minutos.



Figura 34. Vista lateral da célula de flotação mostrando a camada espessa de concentrados formados após a flotação de colóides.

Nos experimentos que envolveram a flotação de colóides foi notada a desvantagem da agitação concomitante à entrada de água saturada, pois o agitador promove o movimento descendente dos flocos, reduzindo a eficiência de coleta, ou necessitando de maior quantidade de água saturada e maior intervalo de tempo, para que ocorresse a flotação, como mostrado na Figura 35.

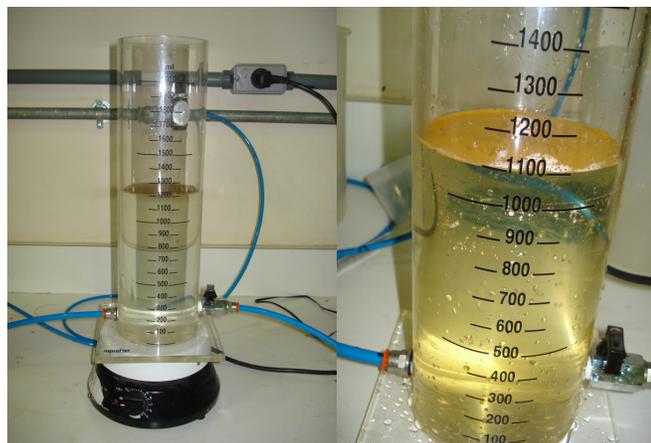


Figura 35. Agitação concomitante a entrada de água saturada na FAD.

A principal função das microbolhas de ar no processo FAD é, conforme já comentado, diminuir a densidade dos conjuntos "flocos + bolhas" em relação à densidade da água e, dessa forma, quanto maior o volume de bolhas adsorvidas aos flocos (ou sólidos), menor a densidade relativa e maior a velocidade ascendente dos conjuntos "flocos + bolhas".

Na flotação por ar dissolvido, quanto menor o tamanho médio das microbolhas de ar geradas no interior do vaso saturador, mais eficiente será o processo, pois maior será a probabilidade de colisão entre as bolhas de ar e os flocos em suspensão e maior também a chance de se ter uma ligação mais estável entre as microbolhas e os flocos. Esse último fato é devido à velocidade ascensional, que cresce diretamente com o quadrado do diâmetro das microbolhas, segundo a equação de Stokes. Assim, bolhas maiores tenderão a se desprender mais facilmente da superfície dos flocos, após a colisão, devido às suas maiores velocidades ascensionais (AISSE *et al.*, 2001).

Além disso, segundo ETTELT (1964), bolhas de ar menores necessitam deslocar menos líquido da superfície dos sólidos (flocos) aos quais devam aderir, sendo, portanto, mais fácil sua aderência que a das bolhas maiores. Ademais, devido às menores velocidades ascensionais das bolhas menores, as mesmas apresentam maior tempo de permanência no interior da célula de flotação, melhorando apreciavelmente a probabilidade de contato entre as bolhas e os flocos a serem removidos.

Assim, evidencia-se a grande importância que os dispositivos de despressurização da recirculação apresentam em sistemas de FAD. Tais dispositivos são os maiores responsáveis pela definição da distribuição de tamanhos de microbolhas de ar a serem geradas na zona de reação dos flotores (ZABEL, 1982).

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Uma unidade de FAD, em escala de bancada, com capacidade de 3,0 Litros foi testada e suas características principais foram avaliadas. O balanço global da eficiência do equipamento para o problema proposto foi positivo.

As demais conclusões retratam os parâmetros que foram testados nos ensaios de flotação por ar dissolvido.

- A remoção de chumbo e bário por Flotação de Colóides Sorventes via FAD mostrou-se eficiente dentro de determinadas faixas dos parâmetros investigados.
- O presente equipamento sugere ser utilizado como um eficiente método para remoção de poluentes químicos contidos em efluentes aquosos sob diferentes ambientes físico-químicos.
- 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 FAD. O uso da coagulação provocou a percepção da diminuição do tempo de ensaio necessário para atingir elevados valores de remoção. A rápida remoção inicial dos poluentes é atribuída ao rápido processo de coagulação/flotação das partículas coloidais e das partículas suspensas finamente divididas.
- Observou-se que a flotação iônica obteve uma eficiência de remoção do chumbo em torno de 60% e essa remoção não atendia as exigências do CONAMA N° 397, NT-202, em que as exigências de concentrações máximas de chumbo em efluentes para lançamento é de 0,5ppm, o que indicou aplicação da técnica de Flotação de Colóides Sorventes, e com essa técnica, obteve-se uma remoção em torno de 97% de chumbo, o que atendeu às legislações vigentes. Nesse trabalho o chumbo foi o fator limitante para a escolha do tipo de flotação a ser empregada.
- A rapidez em que uma alta remoção foi obtida na maioria dos ensaios de flotação de Colóides Sorventes atribui ao sistema uma característica de versatilidade e economia, esta última comentada em termos de energia consumida no tratamento por volume de solução aquosa.
- 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.
- A concentração do coletor (DSS) foi testada nas razões estequiométricas entre um e três, baseando-se em trabalhos anteriores e nos ensaios exploratórios. O uso do surfatante na razão de 1:3 foi considerada a mais adequada, dentro do sistema estudado, obtendo-se os maiores valores de remoção, ratificando os resultados encontrados na literatura consultada.
- A escolha da pressão de saturação foi baseada nas limitações do equipamento e na literatura consultada. Essa avaliação indicou, juntamente com os resultados obtidos nos

ensaios exploratórios, a pressão de 4bar como sendo a ideal. A escolha foi confirmada pelos elevados valores obtidos de eficiência remoção dos metais investigados.

- A razão de reciclo obtida como a mais eficiente foi de 10%, verificada pela consulta à literatura e através da realização de ensaios experimentais. Foi observado também que em alguns trabalhos envolvendo a FAD, não se trabalhava com a eficiência de remoção do metal e sim com a porcentagem de remoção do metal, situação em que não se considerava a diluição da solução após inserção de água saturada, o que não fornece uma informação verdadeira da remoção dos metais. Por isso se optou em trabalhar levando em consideração a diluição através dos cálculos de eficiência de remoção.

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 etilendiaminotetracético) à solução contendo chumbo e bário, visto que o EDTA é usado como extrator de íons metálicos no solos.
- investigar as condições de operação ideal da FAD para o efluente sintético (chumbo, bário e EDTA).
- aplicar as condições operacionais da FAD encontradas com efluente sintético ao efluente real.
- Estudar a recuperação dos metais chumbo e bário presentes nas amostras concentradas na espuma.
- investigar a eficiência de remoção dos metais estudados usando as técnicas de flotação como: eletroflotação e flotação em coluna, para a realização da comparação de eficiência da técnica e dos custos envolvidos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AISSE, M. M.; JÜRGENSEN, D.; LOBATO, M. B. e ALÉM SOBRINHO, P. Avaliação do sistema reator RALF e flotação por ar dissolvido, no tratamento de esgoto sanitário. *In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21*, João Pessoa, 2001. **Anais**. Rio de Janeiro, ABES, 2001. 8p. (II – 049).

AMIRTHARAJAH, A. e O' MELIA, C.R.(1990).“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.

ANNUAL REPORT – 1995. Lead. Disponível em [http:// www.Astr.cdc.gov](http://www.Astr.cdc.gov). Acesso em 5 de Janeiro de 2008.

ALEXANDROVA, L., NEDIALKOVA, T., e NISHKOV, I., 1993. Coprecipitation-flotation removal of heavy metal ions. In: Proc. 13 **Mining Congress of Turkey**, Istanbul, p. 491-502.

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.

ALKHABIT, E.A. e THIEM, L.T. Wastewater oil removal evaluated, **Hydrocarbon Processing**, p. 77-80, August 1991.

AL-SHAMRANI, A. A.; JAMES, A. e XIAO, H. Destabilization of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. **Water Research**, v.36, p.1503-1512, 2002.

[ASTDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead**. Atlanta, 1993, p. 307.

[ASTDR] **Case studies en environmental medicine: lead toxicity**. U.S. Department of health and human services. Public Health Service. Agency for toxic Substances and Disease Registry, 1992.

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

[ASTDR] **Cases studies in environmental medicine: lead toxicity** U.S. Department of health and human services. Public Health Service. Agency for toxic Substances and Disease Registry, 2000.

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

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

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.

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.

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

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

BRAZ, E. Análise da adequação do mercado produtor de barita e de bentonita para perfuração de poços d petróleo. In: XIX ENTMME, **Anais**, vol.2. BALTAR, C.A.M., OLIVEIRA, J.C.S e BARBOSA, J.P. (Editores), Recife, p.10-17, 2002.

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

BENNETT, G. F. The removal of oil from wastewater by air flotation: a review. **Review in Environmental Control**, v.18, n. 3, p. 189-253. 1988.

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.

BERNASCONI, P.; POIRIER, J. E.; BOUZAT, G. e BLAZY, P. Barium Ion Flotation with Sodium Lauryl Sulfate. II. A Model for the Calculation of the Recovery Curves. **International Journal of Mineral Processing**, v. 21, p. 45-56, 1987.

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.

BOLIN, N. J. e LASKOWSKI, J.S. Polysaccharides in flotation of sulphides, Part II Copper/Lead Separation with Dextrin and Sodium Hydroxide, K.S.E. Forssberg (editor), *Flotation of Sulphide Minerals*, **International Journal of Mineral Processing**, v. 33, p. 235-241, 1991.

BUCHAN, R. e YARAR, B. Recovering Plastics for Recycling by Mineral Processing Techniques. **JOM**, v. 47, n. 2, p. 52-55, 1995.

BULATOVIC, S.M.e WYSLOUZIL, D.M., Process development for complex copper-lead-zinc ores, **XIV IMPC, CIM Preprints**, Oct. 17-23 1982.

BULATOVIC, S.M. e WYSLOUZIL, D.M., 1985. Selection of reagent scheme to treat massive sulfide ores. **Proc. Symp.TMS/AIME and CIM**, San Diego, 101– 137.

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

BUNKER JR., D. Q.; EDZWALD, J. K.; DAHLQUIST, J.; GILLBERG, L. Pretreatment considerations for dissolved air flotation: water type, coagulants and flocculation. **Water Science and Technology**, v.31, p. 63-71, 1995.

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.

BUTLER, J. N. Ionic Equilibrium a mathematical approach. Addison-Wesley publishing company. Sydney, 1964.

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. (2003). **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.

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.

CASES, J.M., Adsorption et condensation des chlorures d'alkylamine interface solide-liquide. **Proc. of the 8th Int. Min. Proc. Congress**, Leningrad (1968). Considerations for air flotation: water type, coagulants and flocculation. In: IVES, K. L. 1995.

CASQUEIRA, R. G. **Remoção de Zinco e Cádmio por Eletroflotação e Eletrocoagulação**. Rio de Janeiro, 2004. 179p. Tese de Doutorado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L.; SOUZA, V. M. M.; CUNHA, F. O. e PACHECO, A. C. C. Influência das Cargas Minerais na Remoção de Tinta por Flotação. In: 57º Congresso Anual da ABM, 2002, São Paulo. **Anais do 57º Congresso Anual da ABM**. São Paulo: Tec Art Editora, v.único. p.2326 – 2335, 2002.

CASQUEIRA, R. G. e TOREM, M. L. Remoção de Metais Pesados. CETEM- Centro de Tecnologia Mineral, Série: Tecnologia Ambiental, serie 28, p.1–74, 2003.

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

CORNELL, N. **Roasting to recover flotation-barite waste product**. E/MJ. September, p. 208-209, 1978.

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.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. CONAMA. **Resolução nº 20. Em 18 de junho de 1986.** Brasília. 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/frlegis.html>>. Acesso em: 04 maio 2001.

COUTO, H. J. B. e MASSARANI, G. Treatment of Milk Industry Effluent by Dissolved Air Flotation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.21, N.01, p.83-91, 2004.

CUBAS, A. L. Y. (1999). Floculação em meio granular expandido. Dissertação de Mestrado. Engenharia Ambiental –Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CUNHA, F. C.; PAOLIELO, M. M. B.; FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M. 2003 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

DE RIJK, S. E.; VAN DER GRAAF, J. H. J. M. e DEN BLANKEN, J. G. - Bubble size in flotation thickening. **Wat. Res.**, v. 28(2), p. 465-473, 1994.

DI XU, TAN, X., CHEN, X., WANG, X. Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials** 154, p.407–416, 2008.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. Vol. 1. ABES, Rio de Janeiro, Brasil, 481p, 1993.

[DNPM] Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário estatístico do setor metalúrgico 2001. Disponível em: www.mme.gov.br, acesso em:4 de maio de 2008.

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.

DOYLE, F. M.; NEWBERG, J. T. e SREENIVASARAO, K. **The Influence of Adsorption Densities on the Ion Flotation of Cu²⁺ with Alkylsulfates**. 127th TMS Annual Meeting, Feb. Texas, USA, p. 224, 1998.

DUYVESTYEN, 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.

DUYVESTYEN, 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.

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.

EDZWALD, J. K. Principles and applications of dissolved air flotation. In: IVES, K. L. 1995 **Water Science and Technology**, Volume 31, Issues 3-4, 1995, Pages 1-23.

EDZWALD, J. K.; WALSH, J. P.; KAMINSKY, G. S. e DUNN, H. J. Flocculation and air requirements for dissolved air flotation. Research and Technology, **Journal AWWA**, p. 92-100, Mar 1992.

EDZWALD, J. K. e WINGLER, B. J. Chemical and physical aspects of dissolved-air flotation for the removal of algae. **Aqua**, v.29, p. 24-35, 1990.

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, Cairns, April 21-25, p. 121-131, 1991.

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

EVANS, L.; THALODY, B. P.; MORGAN, J. D.; NICOL, S. K.; NAPPER, D. H. e WARRET, G. G. Ion Flotation Using Carboxylate Soaps: Role of Surfactant Structure and Adsorption Behavior. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 102, p. 81-89, 1995.

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

ETTELT, G. A. Activated Sludge Thickening by Dissolved Air Flotation. **In: Proceedings of the 19th Industrial Waste Conference**, Purdue University, IWC, 117, 1964. p. 210-44.

FÉRIS, L. A. e RUBIO, J. Dissolved air flotation (DAF) – Performance at low saturation pressures. **Filtration & Separation**, p. 61-65, novembro 1999.

FÉRIS, L. A.; GALLINA, S. C. W. e RODRIGUES, R. T. Optimizing Dissolved Air Flotation Design and Saturation. **In: Proceedings of The 4th International Conference Flotation in Water and Wastewater Treatment**, Finnish Water and Wastewater Association, Helsinki, 2000.

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.

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.

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

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, pp. 757-768, 1999.

GUIMARÃES, R. C. e PERES, A. E. C. Experiência brasileira de produção de concentrado fosfático a partir de lamas. In :**XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais**. Recife-PE, p. 247-253, 2002.

GUIMARÃES, G. C. **Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia de Minas, Minas Gerais, 2004.

GHAZY, S. E. **Removal of Cadmium, Lead, Mercury, Tin, Antimony and Arsenic from Drinking and Seawaters by Colloid Precipitate Flotation**. *Separation Science and Technology*, v. 30, n. 6, p. 933-947, 1995.

GREGORY, J. e ZABEL, T. **Sedimentation and Flotation**. In: McGraw-Hill, Inc. (eds.) *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. 4a. edição. E.U.A., 367-453, 1990.

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.

HARBEN, P. W. **The Industrial Minerals HandBook**, 4th Edition. Barite and barium compounds, p.28-34. 2002.

HASSEMER, M. E. N. (2000). **Tratamento de efluente têxtil –processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

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.

HUANG, S.; HO, H.; LI, Y. M. e LIN, C. S. Adsorbing Colloid Flotation of Heavy Metals ions from Aqueous Solutions at Large Ionic Strength. **Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 1802-1807, 1995.

- 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
- KAWAMURA, S. Design of Basic Treatment Process Units. In: Wiley, J. and Sons. (Eds.) **Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities**, 2a. Edição. E.U.A., p. 59-342, 2000.
- KEMPENEERS, S.; VANMANXEL, F. e GILLE, L. A Decade of Large Scale Experience in Dissolved Air Flotation, **Water Sci. Technol.** 43 (8) (2001) 27–34.
- KOUTLEMANI, P.; MAVROS, P.; ZOUBOULIS, A. I. e MATIS, K. A. Recovery of Co^{2+} Ions from Aqueous Solutions by Froth Flotation. **Separation Science and Technology**, v. 29, n. 7, p. 867-886, 1994
- KHRISTOV, K. H. e EXERROWA, D. Influence of the Foam Film Type on the Foam Drainage Process, **Colloids and Surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 94, p. 303-309, 1995.
- LACERDA, R. S.; MARQUES, S. F. S. e BRANDÃO, C. C. S. A influência do pH de coagulação e do tempo de floculação na flotação por ar dissolvido de águas de baixa turbidez e com presença de algas. In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 1998.
- LASKOWSKI, J. S. Frothers and Flotation Froth. **Mineral Processing and Extractive Review**, v. 12, n. 1, p. 61-89, 1993.
- LEGISLAÇÃO AMBIENTAL**, Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1996, Publicação no D.O.U. de 30/7/86.
- LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**, Plenum Press, New York, 747 p. 1981.
- LEME, F. P. (1990). **Teorias e técnicas de tratamento de água**. ABES, Rio de Janeiro.
- 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.
- 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.
- LIU, Q., ZHANG, Y. e LASKOWSKI, J.S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: and acid/base interaction. **Int. J. Miner. Process.** 60, 229 – 245, 2000.

- LIU, Z. e DOYLE, F. M. A Thermodynamic Approach to Ion Flotation. II. Metal Ion Selectivity in the SDS-Cu-Ca and SDS-Cu-Pb Systems. **Colloids and Surfaces A.**, v.178, p.93-103, 2001.
- 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.
- LONGHURST, S. J. e GRAHAM, N. J. D. Dissolved air flotation potable water treatment: a survey of operational units in Great Britain. **The Public Health Engineer**, v. 14, n. 6, p. 71-76, Apr. 1987.
- LUNDH, M.; JONSSON, L e DAHLQUIST, J. Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation. **Water Research**, v.34, n.1, p.21-30, 2000.
- LUNDH, M.; JONSSON, L e DAHLQUIST, J. The influence of contact zone configuration on the flow structure in a dissolved air flotation pilot plant. **Water Research**, v.36, p.1585-1595, 2002.
- LUZ, A. B. e BALTAR, C. A. M. Barita. In: Rochas e minerais industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. cap.12, p. 263-277. 726p.
- 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.
- 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 (2005) 29–35.
- 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
- MILOSHEV, S. e NISHKOV, I., 1991. Environmental controls in metallurgical industries and scrap metal recycling. In: CHALKLEY, M e OLIVER, A. (Editors), **Proc. of the Int. Symp. on Env. Contr. in Metallurgical Industries**, p. 243-253.
- MOSES, L. B. e PETERSEN, F. W. Flotation as a Separation Technique in the Coal Gold Agglomeration Process. **Minerals Engineering** , v.13, n.3, p.255-264, 2000.

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.

MCQUISTON, F. W. Flotation of complex copper lead zinc ores, Progress in Mineral Dressing, **Transactions of the IMPC**, ALMQVIST and WIKSELL (publishers), Stockholm, p.511- 519, 1957.

NATHANSON, J. A. **Basic environmental technology**. Pearson education. 2003. 532p.

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 Politécnica**, USP, p. 20-26, 1985.

OLIVEIRA, A. P. e TOREM, M. L. **A Reciclagem de Papel Impresso**, Saneamento Ambiental, n. 37, p. 48-52, 1995.

OLIVEIRA, J. F.; SARAIVA, S. M.; OLIVEIRA, A. P. A; TELADO, A e NARDI. R. Investigation on the Effect of Collector, Activator and Depressant on the Selective Flotation of Pyrochlore and Barite. In: **XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais**. Rio de Janeiro-RJ, p. 220-224, 2001.

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 - Suécia: GTC Print AB, v.1. p.725 – 733, 2002.

PACHECO, A. C. C. e TOREM, M. L. Remoção de As V de Soluções Muito Diluídas por Flotação de Colóides. 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.400 – 405, 2002.

PACHECO, A. C. C. e TOREM, M. L. **Influence of Ionic Strength on the Removal of As V by Adsorbing Colloid Flotation**. Separation Science and Technology. New York USA, v.37, n.15, p.3599 - 3610, 2002.

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

PREDALI, J. J. Flotation of carbonates with salts of fatty acids, **Trans. IMM**, v. 77, p.140-147, 1968.

RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J. **Tratamento de água**. Tecnologia atualizada. EDGARD BLÜCHER, São Paulo, 1991.

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, pp. 483-490, jul. set. 2007.

ROBERTS, A. N. **Metallurgical development at Woodlawn**: Complex Sulphide Ores, Rome, Italy, p.121-136, 1980.

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, R. T. e RUBIO, J. New Basis for measuring the size distribution of bubbles. **Minerals Engineering**, v. 16, p.757-765, 2003.

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, 2002. cap. 16, p.639-700.

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

RUBIO, J., SOUZA, M. L. e SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment **technique**. **Minerals Engineering** 15, 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 (in Spanish), 2002b.

RUBIO, J. Unconventional flocculation and flotation. In. flotation and flocculation: from fundamentals to applications. In: Ralston, J., Miller, J., Rubio, J. (Eds.), **Proceedings from Strategic Conference and Workshop**, Hawaii, p. 17–32, 2003.

RUBIO, J. e MATIOLO, E. Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas. **XIX Prêmio Jovem Cientista –Água: fonte de vida, 2003**.

RYKAART, E. M. e HAARHOFF, J. - Behavior of air injection nozzles in dissolved air flotation. **Wat. Sci. Tech.**, v. 31(3-4), p. 25-35, 1995.

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 Micellar Lifetime and Foamability 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.

SENA, R. F. **Avaliação da biomassa obtida através do processo de flotação de efluentes da indústria de carnes para a geração de energia**. Dissertação de Mestrado Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

SILVA, M. E. M. C. **Tratamento de Efluentes Industriais Contendo Metais Pesados Através do Método de Flotação de Precipitados**. Dissertação de Mestrado, UFMG, 302p. 1991.

SOLARI, S. J. A. Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação por ar dissolvido. **Engenharia Sanitária**, v.30, nº 3, p. 332-35, 1982.

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.

SCHOFIELD, T. Dissolved air flotation in drinking water production, **Water Sci. Technol.** 43 (8), p.9–18, 2001.

SCORZELLI, I. B. **Remoção de Cádmio e Zinco de Soluções Muito Diluídas Por Flotação Iônica**. Tese de Doutorado, PUC-Rio, 169p. 1999.

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.

SMITH, T. S., Evaluation of different copper lead separation methods at Tsumeb Mine, **Internal Report**, 1976.

STALIDIS, G. A., MATIS, K. A. e LAZARIDIS, N. K. A Statistical Approach to Precipitate Flotation of CuS/ZnS. **Int. J. Miner. Process.**, 24: 203-216, 1988.

STALIDIS, G. A., LAZARIDIS, N. K. e MATIS, K. A. Selective separation of Cu, Zn and As from solution by flotation techniques. **Separation Science and Technology** 24, 97–109, 1989a.

STALIDIS, G. A., LAZARIDIS, N. K. e MATIS, K. A. Continuous Precipitate Flotation of CuS/ZnS. **Separation Science and Technology**, 24, 1033–1046, 1989b.

STALIDIS, G. A., LAZARIDIS, N. K. e MATIS, K. A., Selective separation of Cu, Zn and As from solutions by flotation techniques, **Sep. Sci. Tech.** 24 , 97–109, 1989.

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.

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.

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.

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.

TOREM, M. L.; BRAGA, N. C. A. S. e MACEDO, G. V. Remoção de Cr³⁺ de Soluções Muito Diluídas Por Flotação de Precipitados In: 10 Seminário de Metais Não Ferrosos, 2002, São Paulo. **Anais do 10º Seminário de Metais Não Ferrosos**. São Paulo: Tec Art Editora Ltda, v.único. p.482 – 492, 2002.

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

US.EPA. **Technical Development Document for Proposed Pretreatment. Standards Existing and New Sources for the Industrial Laundries Point of Source**. EPA 821-R-97-007, Washington, D.C., 1997.

VLASKI, A. N., BREEMEN, V. e ALAERTS, G. J. The algae problem in the Netherlands from a water treatment perspective. **Journal Water Supply: Research and Technology – Aqua**, 45 (4), 184-194., 1996b.

VLASKI, A. N., BREEMEN, V. e ALAERTS, G.J. The role of particle size and density in dissolved air flotation and sedimentation. **Water Sci. Technol.** 36 (4), p 177–189, 1997.

VÉRAS, A. M. BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Balanco Mineral Brasileiro. Barita**, 2001.

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

WHO World Health Organization. IPCS. Environmental Health Criteria 165 – inorganic lead. Geneva, 1995. 300p. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environment Program, the International Labour **Organization, and the World Health**

Organization. Annual report – 1995. Lead. Disponível em [http:// www. Astr.cdc.gov](http://www.Astr.cdc.gov)> Acesso em 5 de Janeiro de 2008.

YOON, R. F. Bubble particle interactions in flotation. **S. M. F.**, p. 95-112, 1999.

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.

ZABEL, T. H. F.; Flotation in Water Treatment, In: MAVROS, P. and MATIS, K. A.; **Innovations in Flotation Technology**, p. 431-454; 1992.

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

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. e GOETZ, L. Ion Flotation as a Tool for Speciation Studies Selective Separation in the System Cr³⁺/Cr⁶⁺. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 31-32, p. 539-547, 1991.

ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A. e STALIDIS, G. A., Flotation in wastewater treatment, in: P. Mavros, K.A. Matis (Eds.), **Innovations in Flotation Technology**, Kluwer Academic, Dordrecht, p. 475, 1992.

ZOUBOLIS, A. I.; MATIS, K. A. e STALIDIS, G. A. Flotation Techniques in Waste Water Treatment. In: MAVROS, P. e MATIS, K.A., **Innovation in Flotation Technology**, p. 475-497, 1992.

ZOUBOULIS, A. I. e MATIS, K. A. Removal of Cadmium from Dilute Solutions by Flotation. **Water Science Technology**, v. 31, n. 3-4, p. 315-319, 1995.

ZOUBOULIS, A. I., AVRANAS, A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. **Colloids and Surfaces**, v. 172, p.152-161, 2000.

ZWENNIS, W. C. M.; FRANSSSEN, A .C. e WIJNAS, M. J. Use zinc protoporphyrin in screening individuals for exposure for lead. **Clin. Chem.**, v. 26, n. 8, p. 1456-1459, 1990.

8 ANEXOS

8.1 Anexo 1

Tabela 8. Dados experimentais de um efluente sintético de sulfato de chumbo, referentes às Figuras 23, 24 e 25. RR=50%.

n°	[Pb] ppm	[Pb] duplicata ppm	[Pb] ppm triplicata	[Pb] média	Desvio Padrão	pH	P (bar)	Metal/ Coletor	η (%)
1	4,071	6,722	5,000	5,861	1,2176	6	3	1:3	36,44
2	4,377	9,606	5,622	6,535	2,8171	6	4	1:3	29,14
3	1,959	9,111	5,744	7,428	2,3808	7	3	1:3	19,46
4	3,143	8,473	4,879	6,676	2,5413	7	4	1:3	27,61
5	0,838	5,073	5,519	5,296	0,3154	8	3	1:3	42,57
6	2,278	8,765	5,161	6,963	2,5484	8	4	1:3	24,49
7	2,301	8,072	8,831	8,452	0,5367	6	3	1:1	8,35
8	1,487	6,586	8,379	7,483	1,2678	6	4	1:1	18,86
9	1,192	6,244	7,587	6,916	0,9496	7	3	1:1	25,01
10	1,009	6,710	8,410	7,560	1,2021	7	4	1:1	18,02
11	1,619	6,454	7,157	6,806	0,4971	8	3	1:1	26,20
12	1,144	5,943	6,447	6,195	0,3564	8	4	1:1	32,82
13	1,999	7,461	7,056	7,259	0,2864	6	3	1:2	21,29
14	1,968	6,996	6,980	6,988	0,0113	6	4	1:2	24,22
15	1,74	7,000	6,863	6,932	0,0969	7	3	1:2	24,83
16	1,532	3,940	2,939	3,440	0,7078	7	4	1:2	62,70
17	0,805	5,773	5,804	5,789	0,0219	8	3	1:2	37,23
18	2,358	9,160	6,165	7,663	2,1178	8	4	1:2	16,91
19	2,645	7,072	7,130	7,101	0,0410	6	5	1:2	22,99
20	2,845	8,976	6,176	7,576	1,9799	7	5	1:2	17,85
21	1,645	8,232	6,088	7,160	1,5160	8	5	1:2	22,36
22	2,814	4,777	8,533	6,655	2,6559	6	5	1:1	27,83
23	3,659	6,603	7,127	6,865	0,3705	7	5	1:1	25,56
24	1,006	6,776	5,969	6,373	0,5706	8	5	1:1	30,90
25	2,493	7,948	4,612	6,280	2,3589	6	5	1:3	31,90
26	1,984	8,920	5,846	7,383	2,1736	7	5	1:3	19,94
27	1,133	8,851	5,322	7,087	2,4954	8	5	1:3	23,15
Branco		13,8330	13,8330	13,833					

Tabela 9. Dados experimentais de um efluente sintético de sulfato de Bário, referente à Figura 29, RR=10%, P= 4bar; [DSS]=1:3 e tf= 5minutos.

pH	[Ba] ppm	[Ba] duplicata	[Ba] triplicata	[Ba] média ppm	Desvio padrão	η (%)
2,5	1,1740	0,6440	0,2250	0,4345	0,2963	94,03
3	2,2680	3,0860	0,7270	2,6770	0,5784	63,22
4	0,0280	1,8100	1,8740	1,8420	0,0453	74,69
5	0,3260	0,3060	0,3020	0,3113	0,0129	95,72
6	0,4460	0,9060	0,2930	0,3695	0,1082	94,92
7	0,2560	0,6700	0,0240	0,4630	0,2927	93,64
8	0,2620	0,4900	0,6285	0,4453	0,1851	93,88
9	0,5940	1,2780	0,6630	0,6285	0,0488	91,36
10	0,1420	0,0070	0,0070	0,0070	0,0000	99,90
11	0,9200	0,0180	0,2800	0,4060	0,4640	94,42
11,5	0,6200	1,3620	1,6660	1,5140	0,2150	79,19
Branco	13,1000		13,1000		2,2466	

Tabela 10. Dados experimentais da concentração de chumbo presentes no efluente sintético contendo chumbo, bário e cloreto férrico, representa a Figura 31.

P(bar)	pH	[Pb] ppm	[Pb] ppm	[Pb] ppm	Média [Pb]	η (%)
4	5	3,12	2,93	8,78	3,03	74,07
4	6	2,57	2,88	5,66	2,73	76,64
4	7	2,94	0,44	2,53	2,74	76,55
4	8	1,42	1,47	1,56	1,48	87,28
4	9	1,14	0,29	1,70	1,42	87,83
4	10	0,57	0,21	0,28	0,35	96,97

Tabela 11. Dados experimentais da concentração de Bário presentes no efluente sintético contendo chumbo, bário e cloreto férrico, representa a Figura 31.

P(bar)	pH	[Ba]	[Ba]	[Ba]	Média [Ba]	η (%)
4	5	0,80	0,61	1,7	1,155	90,30
4	6	0,5	0,21	0,86	0,535	95,51
4	7	1,58	0,31	2,18	1,880	84,21
4	8	1,03	0,21	0,96	0,995	91,65
4	9	0,48	0,48	0,79	0,583	95,10
4	10	1,76	0,29	0,24	0,265	97,77

Tabela 12. Dados experimentais da concentração de ferro presentes no efluente sintético contendo chumbo, bário e cloreto férrico, representa a Figura 31.

P (bar)	pH	[Fe] ppm	η (%) [Fe]
4	5	0,212	99,53
4	6	1,298	97,14
4	7	0,970	97,86
4	8	0,492	98,92
4	9	0,725	98,40
4	10	0,385	99,15

8.2 Anexo 2 – Ensaios Exploratórios

Tabela 13. Ensaios exploratórios da flotação de chumbo em pH 5 e 6, variando a razão molar metal/coletor de 1 a 3 e a pressão de saturação de 3 a 5.

[PB]	[Pb] duplicata	[Pb] Triplicata	[Pb] média	Desvio Padrão	pH	P (bar)	Metal/ Coletor	η (%)
4,51	8,33	8,44	7,09	2,24	5	3	1:1	43,59
7,09	8,11	8,50	7,90	0,73	5	4	1:1	37,18
10,67	8,04	8,99	9,23	1,33	5	5	1:1	26,58
7,05	5,28	6,81	6,38	0,96	5	3	1:2	49,27
7,22	6,65	7,01	6,96	0,29	5	4	1:2	44,65
6,46	7,58	6,85	6,96	0,57	5	5	1:2	44,63
7,20	7,06	7,20	7,15	0,08	5	3	1:3	43,12
6,33	6,87	7,57	6,92	0,62	5	4	1:3	44,95
6,52	7,92	6,69	7,04	0,76	5	5	1:3	43,99
9,08	5,36	6,85	7,10	1,87	6	3	1:1	43,57
10,53	5,22	8,90	8,22	2,72	6	4	1:1	34,66
4,56	6,28	8,75	6,53	2,11	6	5	1:1	48,07
5,96	3,53	5,53	5,01	1,30	6	3	1:2	60,19
6,10	5,48	5,80	5,79	0,31	6	4	1:2	53,93
5,88	5,84	6,43	6,05	0,33	6	5	1:2	51,89
5,61	5,17	7,71	6,16	1,36	6	3	1:3	50,99
5,38	6,71	6,89	6,33	0,82	6	4	1:3	49,69
6,47	8,09	6,36	6,97	0,97	6	5	1:3	44,55
Branco	13,8330							

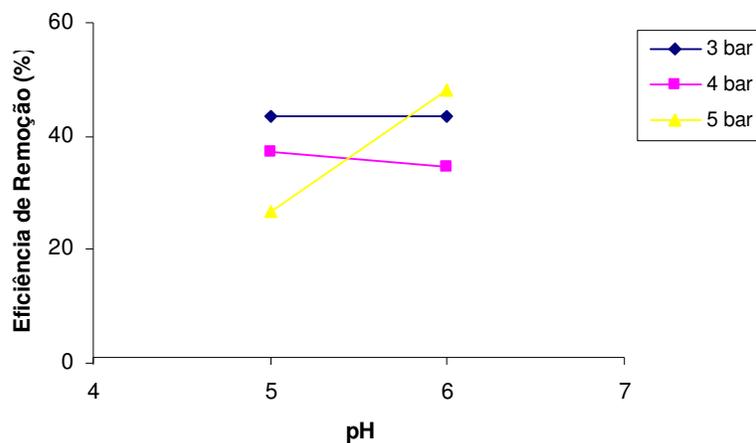


Figura 36. Eficiência de remoção do chumbo em pH 5 e 6, variando a p de 3 a 4 bar, razão de reciclo de 10% , t_f de 5 minutos e razão molar metal/surfatante de 1:1.

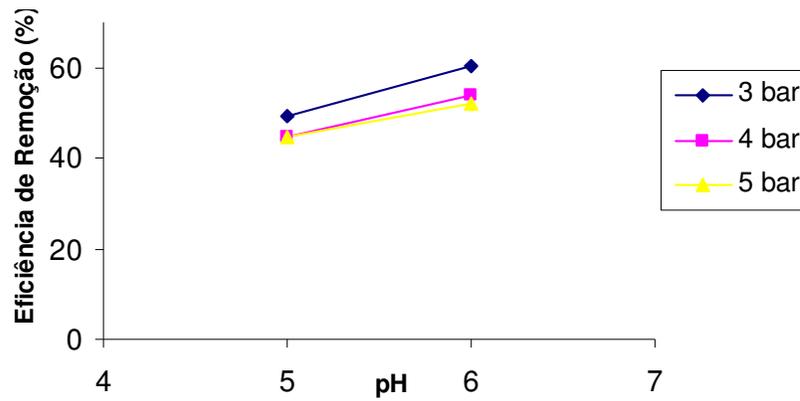


Figura 37. Eficiência de remoção do chumbo em pH 5 e 6, variando a p de 3 a 4 bar, razão de reciclo de 10% , t_f de 5 minutos e razão molar metal/surfatante de 1:2.

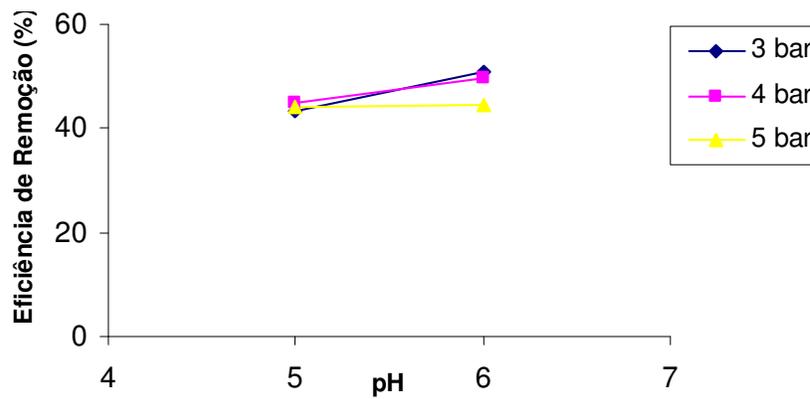


Figura 38. Eficiência de remoção do chumbo em pH 5 e 6, variando a p de 3 a 4 bar, razão de reciclo de 10% , t_f de 5 minutos e razão molar metal/surfatante de 1:3.

8.3 Anexo 3

CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO DODECIL SULFATO DE SÓDIO

A concentração micelar crítica (CMC) é definida como, a partir daquela concentração as propriedades da solução mudam consideravelmente.

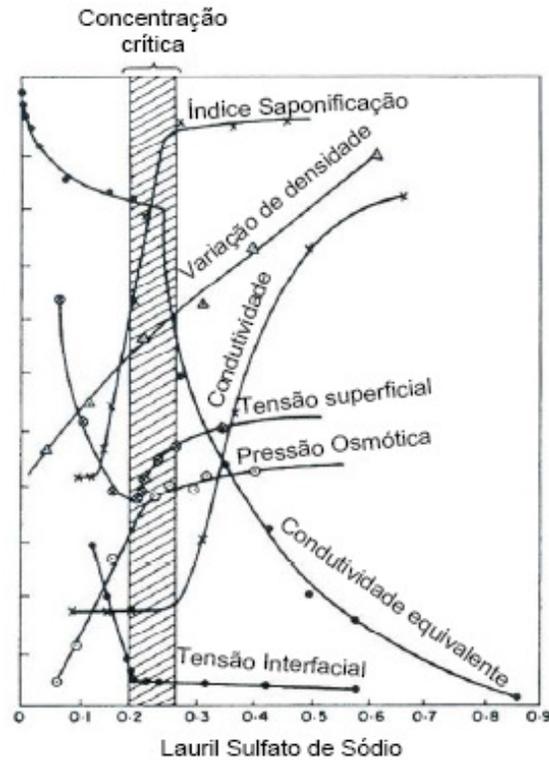


Figura 39. Dependência das propriedades do surfatante dodecil sulfato de sódio respeito a concentração micelar crítica (CMC). (BECHER, 2001).

FÓRMULA MOLECULAR DO DODECIL SULFATO DE SÓDIO (LAURIL SULFATO DE SÓDIO)

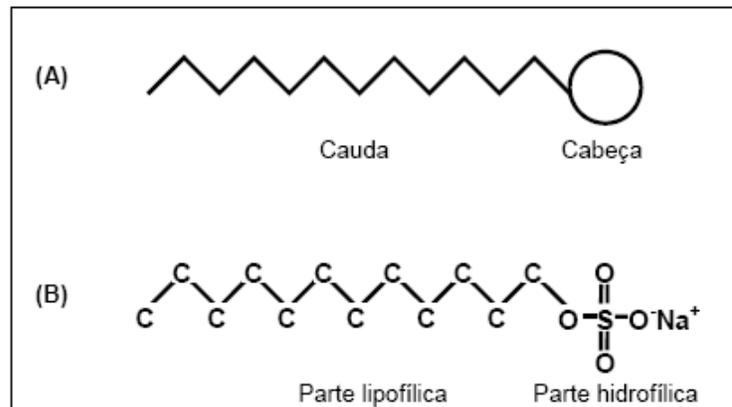


Figura 40. Esquema simplificado de uma molécula ativa de superfície. (B) Estrutura molecular do surfactante dodecil sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}SO_4Na^+$). (BECHER, 2001).

Tabela 14. Propriedades Físico-químicas do dodecil sulfato de sódio (DSS).
(BUTLER, 1964).

Fórmula molecular	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$
Solubilidade em água (20° C)	150 gL ⁻¹
Massa Molecular	288,38 g mol ⁻¹
Ponto de Fusão	206° C
Densidade	1,01 g cm ³
pH (10 gL ⁻¹ a 20° C)	6 - 9
Decomposição térmica	380° C
Temperatura de Ebulição	Não Aplicável

Tabela 15. Propriedades Físico-químicas do sulfato de chumbo (PbSO₄) e sulfato de bário (BaSO₄). (BUTLER, 1964).

	PbSO₄	BaSO₄
Massa Molecular	303,2	233,39
Solubilidade	1,5x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	1,05x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹
Kps	1,9x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	1,1x10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹
Densidade (25 °C)	6,2 g. L ⁻¹	4,5 g.cm ⁻³