

PAINEL

6

Tratamento de Efluentes Contendo Mercúrio por Flotação de Precipitados

Marise T. Wanderley

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química,
PUC/RJ

Cristina Hamelmann

Orientadora, Eng^a Química, M.Sc.

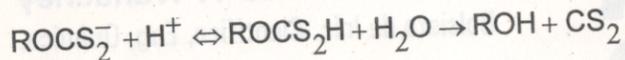
1. INTRODUÇÃO

O mercúrio proveniente de atividades garimpeiras de ouro na região amazônica tem acarretado sérios problemas à região, contaminando solos, rios e populações locais. O mercúrio presente nas águas encontra-se sob a forma iônica, dissolvido em solução, e sob a forma metálica, aderido ao material particulado e nos sedimentos.

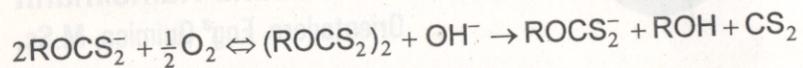
O método de flotação de precipitados tem sido bastante estudado no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados (Cu, Zn, Co, Pb e Cd) (1-3). Esse método possui como vantagem a alta eficiência na remoção de espécies metálicas de soluções diluídas. O processo baseia-se na precipitação das espécies metálicas presentes em solução, e na remoção desses precipitados por flotação. O processo apresenta, desta forma, um grande potencial no tratamento de efluentes contendo mercúrio.

Os surfatantes iônicos são normalmente utilizados na flotação como coletores, e podem ser aniônicos ou catiônicos. Na flotação de sulfetos são empregados coletores conhecidos como tio-compostos, sendo os xantatos os mais importantes. Os xantatos são derivados do ácido carbônico, de fórmula geral ROCS_2^- , onde os radicais R têm geralmente de dois a cinco átomos de carbono (4).

Na flotação, as reações mais importantes são as que ocorrem na faixa de pH de 6 a 12, pois tanto na fase ácida como na alcalina ocorre decomposição dos xantatos (4). Na fase ácida temos a desativação do coletor dada pela reação



e, na alcalina, parte do coletor é desativada



O presente trabalho busca contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos de adsorção de coletores na superfície de partículas de HgS, obtidas pela reação de HgCl_2 com Na_2S . Os coletores estudados foram os aniônicos amil xantato de potássio (usualmente empregado na flotação de sulfetos), o dodecil sulfato de sódio (por ser atóxico) e o catiônico cloreto de dodecilamina. O método empregado neste trabalho consistiu na análise das curvas de potencial zeta *versus* pH das partículas de HgS, na presença dos surfatantes referidos anteriormente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados nos ensaios foram de grau P.A., e a água destilada e deionizada.

Partículas finas de HgS foram obtidas a partir de uma solução aquosa de HgCl_2 2×10^{-4} mol/L, simulando um efluente contaminado, onde foi adicionado um excesso de 20% sobre a quantidade estequiométrica, de uma solução de Na_2S 0.1 mol/L. Os precipitados de HgS formados foram separados por filtração em membrana *millipore* de porosidade $0,45 \mu\text{m}$, rinsados com água e deixados secar em estufa com circulação de ar na temperatura de 50°C .

As medidas de mobilidade eletroforética foram feitas em um medidor de fabricação Rank Brothers, segundo metodologia padronizada (5). Uma dispersão desses precipitados em água foi mantida sob agitação magnética. O tempo de condicionamento das partículas de HgS foi mantido em 5 min, tanto para o eletrólito (KCl), quanto para os coletores nas concentrações desejadas. Ao final do condicionamento mediu-se o pH da suspensão, ajustado, quando necessário, com KOH ou HCl. Após a colocação da suspensão dentro da célula microeletroforética, introduziram-se os eletrodos nos terminais da célula e aplicou-se uma diferença de potencial entre os eletrodos. Em seguida, ligou-se o dispositivo de iluminação e localizou-se o nível estacionário. O nível estacionário é um plano onde não há interferência de fluxos eletrosmóticos, possibilitando a medição da velocidade eletroforética real. No nível estacionário, foram feitas as leituras dos tempos utilizados por dez partículas para percorrerem uma distância conhecida. Inverteu-se então a polaridade dos elétrons e fez-se mais dez leituras. Com a média das medidas da mobilidade eletroforética foi calculado o potencial zeta.

3. RESULTADOS OBTIDOS

No estudo do efeito de coletores sobre o potencial zeta das partículas de HgS, foram feitas curvas de potencial zeta versus pH em soluções de:

- KCl a 1×10^{-2} e 1×10^{-3} M;
- amil xantato de potássio (AXK) a 5×10^{-4} M;
- dodecil sulfato de sódio (DSS) a 5×10^{-4} M e
- cloreto de dodecilamina (DDACI) a 5×10^{-4} M.

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de potencial zeta do HgS em função do pH na presença de KCl nas concentrações de 1×10^{-2} e 1×10^{-3} M. Para toda a faixa de pH estudada as partículas mantiveram-se negativas. Por extrapolação das curvas até o valor nulo de potencial pode ser obtido o ponto isoeletrico de carga para o pH = 1,5, para ambas as concentrações. O fato de o comportamento do potencial zeta (formato da curva) ser similar e o ponto isoeletrico de carga coincidente nas duas concentrações de KCl estudadas (independente da força iônica), sugere que o KCl seja um eletrólito indiferente nesse sistema. Na concentração mais elevada de KCl (1×10^{-2} M) os valores obtidos para o potencial foram menores (em módulo), conforme esperado, devido à compressão da dupla camada elétrica.

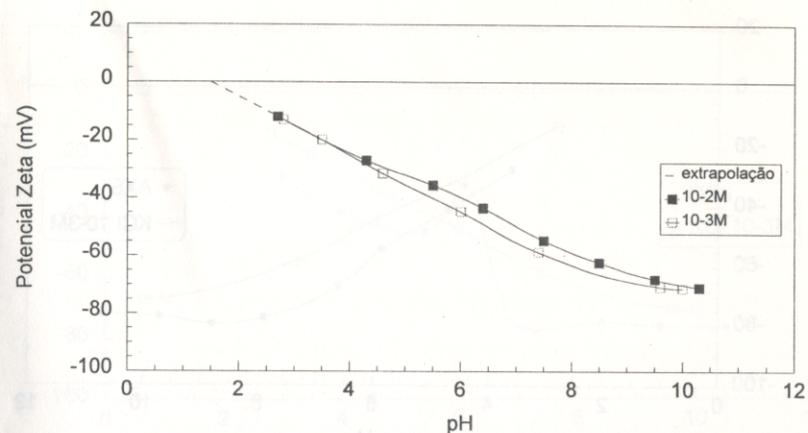


Figura 1 - Influência do pH sobre o potencial zeta do HgS em solução de KCl

Nas curvas de potencial zeta utilizando coletores, foi observado um ponto de inflexão em pH = 6, que deverá ser verificado utilizando-se concentrações mais baixas de coletor para verificar o comportamento.

Na presença de xantato, o potencial tornou-se mais negativo, (Figura 2), comparado com as curvas na presença de eletrólito indiferente (Figura 1), sugerindo adsorção dessa espécie ao HgS. A adsorção de uma espécie negativa sobre uma superfície também negativa ocorre de maneira específica. Acredita-se que a interação seja iônica com os cátions da rede cristalina, em oposição à repulsão eletrostática.

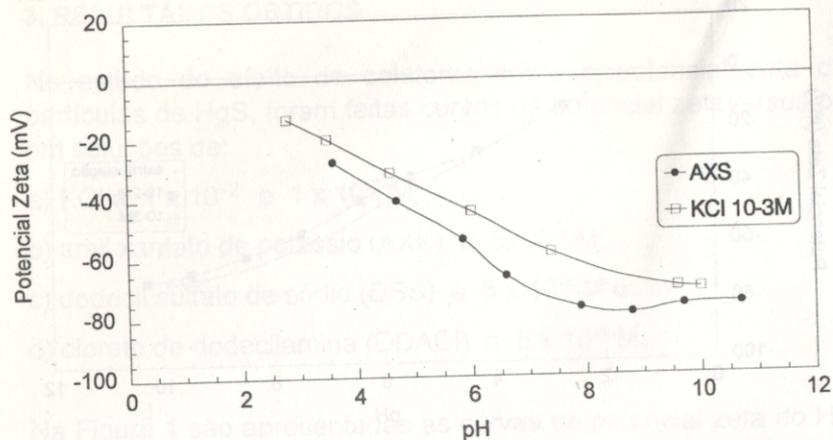


Figura 2 - Influência do pH sobre o potencial zeta do HgS em presença de amil xantato de potássio 5×10^{-4} M.

Na faixa de pH < 6 os valores encontrados para o potencial zeta foram mais próximos dos obtidos com KCl, conforme esperado, pois, quanto menor sendo o pH, o xantato sofre reação de decomposição e passa a CS_2 inativo como coletor. A partir de pH = 9, a adsorção parece diminuir, provavelmente devido ao início da oxidação a dixantógeno e posterior desativação parcial das espécies.

O dodecil sulfato de sódio, segundo a literatura, apresenta-se totalmente dissociado em toda a faixa de pH a partir de pH = 1 (4). Pela observação da curva (Figura 3), nota-se que o potencial zeta tornou-se mais negativo se comparado com as curvas na presença do eletrólito indiferente KCl, o que sugere uma adsorção específica desse coletor a despeito da repulsão eletrostática, devido à carga negativa da partícula.

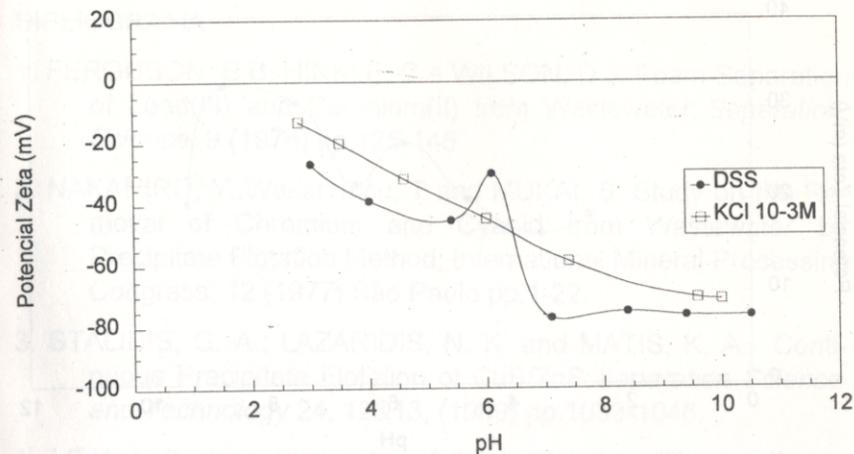


Figura 3 - Influência do pH sobre o potencial zeta do HgS em presença de dodecil sulfato de sódio 5×10^{-4} M.

Na Figura 4 é apresentada a curva de potencial zeta do HgS em função do pH na presença de cloreto de dodecilamina. Esse coletor apresenta-se 100% dissociado, desde a faixa ácida até pH = 8, onde a dissociação começa a diminuir, chegando à forma molecular em pH = 12 (4). A curva obtida experimentalmente mostra que as partículas adquiriram carga positiva, o que indica a adsorção. O mecanismo é provavelmente eletrostático, caracterizando uma adsorção não-específica. A partir de pH = 9, o potencial zeta começa a cair, conforme esperado, devido à queda do percentual de dissociação do coletor.

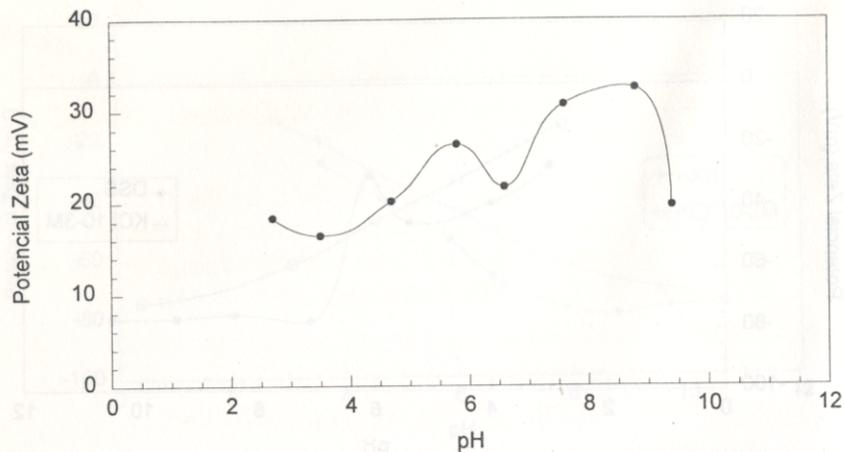


Figura 4 - Influência do pH sobre o potencial zeta do HgS em presença de cloreto de dodecilamina 5×10^{-4} M.

4. CONSIDERAÇÕES GERAIS

As partículas de HgS apresentaram carga negativa em toda a faixa de pH estudada. O ponto isoelétrico de carga obtido por extrapolação foi em pH = 1,5 na presença do eletrólito KCl, que apresentou comportamento de eletrólito indiferente para o sistema.

Foi observada adsorção dos coletores utilizados, tanto os aniônicos como o catiônico. Acredita-se que o mecanismo de adsorção no caso dos aniônicos, amil xantato de potássio e dodecil sulfato de sódio, tenha sido entre os íons do coletor e os de Hg^{2+} da superfície da partícula, a despeito da repulsão eletrostática. A adsorção do xantato ocorreu apenas em pH acima de 6. Quanto ao cloreto de dodecilamina, o mecanismo foi provavelmente de natureza eletrostática.

Numa próxima etapa serão conduzidos os ensaios de flotação de precipitados utilizando esses surfatantes.

BIBLIOGRAFIA

1. FERGUSON, B.B, HINKLE, C e WILSON, D.J. Foam Separation of Lead(III) and Cadmium(II) from Wastewater; *Separation Science*, 9 (1974) pp.125-145
2. NAKAHIRO, Y., Wakamatsu, T and MUKAI, S. Study on the Removal of Chromium and Cyanid from Wastewater by Precipitate Flotation Method; International Mineral Processing Congress, 12 (1977) São Paulo pp.1-22.
3. STALIDIS, G. A.; LAZARIDIS, N. K. and MATIS, K. A. Continuous Precipitate Flotation of CuS/ZnS; *Separation Science and Technology* 24, 12&13, (1989) pp.1033-1046.
4. LEJA, J. Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, New York (1983), pp. 493-516.
5. MIDDEA, A. e MONTE, M.B.M. Determinação de Mobilidade Eletroforética no Equipamento Mark II da Rank Brothers, IT-04/93, CETEM/CNPq, (1993).

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma série de estudos básicos para a utilização industrial do gás através de uma solução de eletrólito de ácido nítrico (HNO₃) na flotação de sulfetos.

O gás, devido às suas propriedades termocatalíticas, é utilizado quando líquido e quente, sendo principalmente no estado (L) e no estado (P) na forma dos cristais de gelo e água, respectivamente, em mais variados processos da tecnologia moderna. Esses materiais são de grande importância na fabricação de componentes eletrônicos, substituindo o silício em aplicações que exigem alta velocidade ou frequência de operação e a emissão ou detecção de luz (1,2,3).

O gás é relativamente abundante na natureza. Entretanto, minerais ricos em gás são raros, principalmente o gás é