

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Aloizio Mercadante Oliva

Ministro da Ciência e Tecnologia

Luiz Antonio Rodrigues Elias

Secretário-Executivo

Arquimedes Diógenes Ciloni

Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

José Farias de Oliveira

Diretor

Carlos César Peiter

Coordenador de Apoio Tecnológico à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Cosme Antônio de Moraes Regly

Coordenador de Administração

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenador de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-61121-73-0

STA - 60

Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental

Cristiane Oliveira

Engenheira Química, M.Sc., Doutoranda no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (UFRGS).

Jorge Rubio

PhD pelo *Imperial College, Royal School of Mines - University of London*. Professor do Departamento de Engenharia de Minas - Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (UFRGS).

CETEM/MCT

2011

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Silvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

Coordenação Editorial

Vera Lúcia Espírito Santo Souza

Programação Visual

Andreza Milheiro da Silva

Revisão

Oliveira, Cristiane
Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no
tratamento mineral e ambiental / Cristiane Oliveira, Jorge
Rubio. __ Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011.

69 p.:il. (Série Tecnologia Ambiental, 60)

1. Tratamento de efluentes. 2. Floculação. 3. Flotação. I.
Centro de Tecnologia Mineral. II. Rubio, Jorge. III. Título. VI.
Série.

CDD – 622.7

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS PARTICULADOS	10
3 MECANISMOS DE AGREGAÇÃO	12
3.1 Homocoagulação e heterocoagulação	13
3.2 Floculação com polímeros hidrossolúveis	14
3.3 Agregação com tensoativos	33
3.4 Aglomeração com óleos	35
4 TÉCNICAS EMERGENTES DE AGREGAÇÃO	38
4.1 Processo FF [®] (Floculação- Flotação)	38
4.2 Reator Gerador de Flocos - RGF [®]	40
4.3 Adsorção em flocos em leito expandido/fluidizado	43
5 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DA AGREGAÇÃO	45
AGRADECIMENTOS	55
BIBLIOGRAFIA	56

RESUMO

Este trabalho resume as atuais definições, mecanismos e diferenças entre os processos de agregação por coagulação, floculação e desestabilização com tenso-ativos (surfatantes) ou com óleos. São discutidas as vantagens e aplicações destes processos em distintas áreas da tecnologia mineral e ambiental relacionadas à remoção de poluentes, contaminantes e técnicas de separação sólido/líquido, líquido1/líquido2 e sólido/líquido1/líquido2. Finalmente, novas técnicas e equipamentos são descritos com ênfase nos processos de floculação-flotação (FF[®]), reator gerador de flocos (RGF[®]) e adsorção em flocos em leito expandido/fluidizado.

Palavras-chave

Agregação, tratamento de efluentes, processos de floculação-flotação, partículas.

ABSTRACT

This work summarizes the most recent statements, mechanisms and differences between aggregation by coagulation, flocculation or destabilization by surfactants or by oils. Main advantages and applications of these processes in mineral and environmental technologies are discussed. Emphasis is given to pollutants removal and separation techniques for solid/liquid, liquid1/liquid2 and solid/liquid1/liquid2. Finally, new upcoming techniques are described namely, the flocculation–flotation process (FF[®]), flocs generator reactor (RGF[®]) and adsorption onto flocs in expanded/fluidized bed.

Keywords

Aggregation, effluent treatment, flocculation-flotation processes, particles.

1 | INTRODUÇÃO

Os processos de agregação têm sido amplamente utilizados no tratamento de águas e efluentes líquidos urbanos e industriais, processamento mineral, fabricação de papel, tratamento hidrometalúrgico, entre outros, tendo em mente as operações de separação sólido/líquido ou líquido/líquido em diferentes estágios de unidades operacionais (LASKOWSKY, 1992; LETTERMAN, 1999; LEVENSPIEL, 2000; SVAROVSKY, 2000; METCALF e EDDY, 2003; SALVATO *et al.*, 2003; NGUYEN e SCHULZE, 2004; DOBIÁS e STECHEMESSER, 2005; BOLTO e GREGORY, 2007; PERRY e GREEN, 2007; RUBIO *et al.*, 2007; BRATBY, 2008).

Dentre as principais aplicações dos mecanismos de agregação no setor mineiro-metalúrgico estão:

- Floculação seletiva de partículas minerais de ferro;
- Aglomeração oleosa de partículas de carvão e ouro;
- Espessamento de concentrados de flotação;
- Remoção-separação de íons poluentes, partículas em suspensão, matéria orgânica e óleos emulsificados (refinarias, plataformas, terminais);
- Tratamento de drenagem ácida de minas;
- Espessamento/filtração de efluentes de usinas de beneficiamento de sulfetos de Cu, Pb, Zn, Ni;
- Tratamento de efluentes provenientes de carboníferas e de processos de lixiviação hidrometalúrgica.

O presente trabalho resume as características gerais dos sistemas particulados, dos mecanismos de agregação, das técnicas emergentes e inovações em relação à desestabilização de diversos sistemas.

2 | CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS PARTICULADOS

As Tabelas 1 e 2 resumem as principais características de dispersões, emulsões e suspensões, as quais servem de apoio para uma seleção adequada de operações e processos a serem aplicados na separação, por desestabilização, de partículas em suspensão.

Tabela 1. Classificação de dispersões coloidais, suspensões e emulsões.

Sistema	Tamanho de partículas (ou gotas)	Área superficial específica
Dispersão coloidal	1 μm - 1 nm	50 - 500 m ² /g
Suspensões	1 μm - 100 μm , sendo:	
	< 100 μm : finas	1 - 50 m ² /g
	< 20 μm : muito finas	
	< 5 μm : ultrafinas;	< 1 m ² /g
Emulsões: óleo/água ou óleo/água	1 μm - 300 μm	concentração: 100-1500 ppm

Tabela 2. Propriedades físicas e físico-químicas de partículas.

Físicas	Físico-Químicas
- Tamanho e distribuição de tamanhos	- Carga e potencial superficial
- Forma e textura	- Hidrofobicidade-hidrofiliicidade
- Porosidade	- Solubilidade (interação sólido/líquido)
- Mineralogia	- Estabilidade (sedimentação)
- Área superficial	
- Movimento Browniano	

As partículas coloidais apresentam, geralmente, em meio aquoso, carga superficial que pode ser originária da (KITCHENER, 1978):

- i. Ionização de grupos superficiais. Exemplos: óxidos e hidróxidos;
- ii. Imperfeição (ou substituição) da estrutura cristalina da superfície do sólido. Exemplo: Argilas Fe/Al/Mg;
- iii. Adsorção específica de íons: Exemplo: íons determinadores de potencial (ou carga) e íons adsorvidos quimicamente;
- iv. Solubilização diferenciada entre cátions e ânions. Exemplo: AgI, CaCO_3 etc.

Na década de 40, os cientistas Derjaguin-Leau e Verwey-Overbeek explicaram a estabilização eletrostática das partículas em suspensão a partir da combinação de forças de atração de van der Waals e forças de repulsão eletrostática e, assim, originaram a teoria clássica DLVO.

A partir de 1980, foram evidenciadas forças adicionais, tais como, de hidratação (força repulsiva) e hidrofóbica (força atrativa mais forte que as de van der Waals). A inclusão de energia devido a estas forças estruturais possibilitou conceitos mais modernos que criaram a teoria DLVO estendida (*extended DLVO theory*) ou também denominada X-DLVO (SHAW, 1992; YOON e RAVISHANKAR, 1994; ADAMSON e GAST, 1997; LINS e ADAMIAN, 2000).

3 | MECANISMOS DE AGREGAÇÃO

Os processos de agregação têm sido amplamente empregados em diversas etapas de separação sólido/líquido (GREGORY, 1998; 1997; DOBIÁS E STECHEMESSER, 2005; BRATBY, 2008). Em especial, na área de tratamento de efluentes líquidos, diversas operações unitárias vêm sendo aprimoradas mediante a adição de auxiliares de agregação.

Em aplicações industriais, os mecanismos mais comumente utilizados são a adição de sais que induzem a coagulação e/ou a adição de polímeros floculantes que ocasionam a floculação (YAN *et al.*, 2000). Entretanto, ainda não existe um consenso na terminologia relativa aos mecanismos de formação de agregados a partir de partículas coloidais ou ultrafinas, de modo que no meio técnico-acadêmico, existe uma divergência em relação à definição dos diferentes tipos e mecanismos de agregação e sequer a *International Union of Pure e Applied Chemistry* (IUPAC, 1990) diferencia esses fenômenos.

Dentro deste contexto, alguns autores definem a floculação como o aumento de tamanho dos agregados de partículas, independente do tipo de reagente desestabilizante (GREGORY, 1988 ISRAELACHVILI, 1992; GREGORY, 1997). Para outros, a floculação é a agregação com polímeros e não com coagulantes. Existe, ainda, a agregação com agentes tensoativos e a com óleos, que é usualmente denominada aglomeração (ISRAELACHVILI, 1992).

Este artigo visa, também, a contribuir para uma ampla definição dos processos de agregação, bem como a classificação dos diferentes mecanismos, conforme descritos a seguir.

3.1 | Homocoagulação e heterocoagulação

A homocoagulação ou coagulação ocorre pela compressão da dupla camada elétrica mediante a adição de íons inorgânicos. Estes íons são adsorvidos no plano de cisalhamento sólido-líquido (plano Zeta), neutralizando o potencial, reduzindo a energia de repulsão e permitindo a atuação das forças de atração e, conseqüentemente, a agregação das partículas (Figura 1).

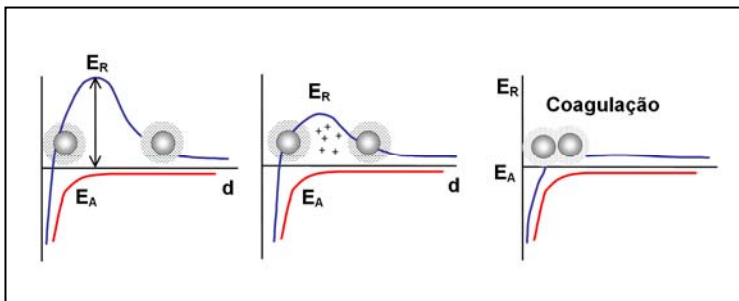
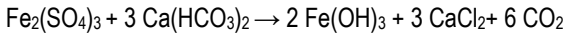
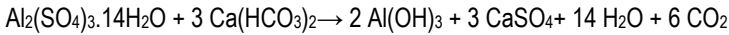


Figura 1. Mecanismo de agregação via adição de sais inorgânicos (homocoagulação).

A coagulação pela adição de sais de íons sulfato, ferro ou alumínio ocorre por um mecanismo diferente dos sais monovalentes (NaCl, KCl). Neste caso, além do efeito da compressão da dupla camada elétrica, os sais hidrolisados formam complexos tridimensionais com extremos ativos e massas esponjosas que sedimentam e ocasionam um efeito de varredura (*sweep*), onde as partículas em suspensão são aprisionadas por estas estruturas. De acordo com Di Bernardo (1993), na etapa de agregação de partículas em suspensão de águas para abastecimento público, a alcalinidade da água, por íons hidroxila (OH⁻), assume importância fundamental na ocorrência do fenômeno de varredura que, muitas vezes, é o mais atuante nos processos de coagulação. Neste mecanismo o coagulante reage com os íons

hidroxila formando hidróxidos metálicos insolúveis (normalmente, hidróxidos de alumínio ou de ferro) conforme as seguintes reações:



Os precipitados de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ interagem e formam as redes de hidróxidos que, durante seus percursos de sedimentação, arrastam as partículas em suspensão. Hughes (2000) salienta, também, que nos processos de coagulação de partículas minerais, os efeitos mais significativos são observados com a adição desses íons hidrolisáveis ao sistema, sendo de particular importância os cátions metálicos com espécies associadas aos íons alumínio, ferro, silício, magnésio e cálcio que formam óxidos nas superfícies destas partículas.



No caso do mecanismo de heterocoagulação, ocorre a agregação de partículas de distintas composições química e mineralógica pelo mecanismo eletrostático, ou seja, as partículas apresentam cargas de sinais opostos que ocasionam a atração eletrostática e adesão entre as mesmas. Portanto, a heterocoagulação é um mecanismo de agregação que também envolve a interação entre duplas camadas elétricas e forças de van der Waals. Entretanto, é mais complexa que a homocoagulação, pois ocorre entre partículas com diferente potencial e cargas superficiais opostas (CHURAEV, 1991).

3.2 | Floculação com polímeros hidrossolúveis

Os polímeros floculantes possuem origens diversas e podem ser classificados, principalmente, pelos seguintes critérios:

natureza, carga, hidrofobicidade, peso molecular e estrutura, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Classificação dos reagentes poliméricos floculantes.

Característica	Classificação	Exemplos
Natureza	Sintéticos	A maioria dos polímeros comerciais
	Naturais	Poliacrilamidas, amidos, biopolímeros (polifenóis)
Carga	Catiônicos	Radicais -NH_3^+ (poliaminas)
	Aniônicos	Radicaís -COO^- (policarboxilatos)
	Não iônicos	Polióxido de etileno, poliacrilamidas
	Anfóteros	Poliacrilamidas semi-hidrolisadas
Hidrofobicidade	Hidrofóbicos, semi-hidrofóbicos	Polióxido de etileno, álcool polivinílico
	Hidrofílicos	A maioria dos polímeros
Peso molecular	Baixo	$< 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$
	Médio	entre 10^5 g.mol^{-1} e 10^6 g.mol^{-1}
	Alto	$> 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$
Estrutura	Linear	
	Ramificada	

Fonte: Mc Cormick, 1991; Bolto e Gregory, 2007.

3.2.1 | Mecanismos de Floculação

Pontes poliméricas

O mecanismo mais comum de floculação consiste na agregação das partículas por pontes poliméricas (KITCHENER, 1972; RUBIO, 1977; GREGORY, 1988; LASKOWSKI, 1992; GREGORY, 1997; GLOVER *et al.*, 2000; PODGORNICK e LICER, 2006; BOLTO e GREGORY, 2007; KAMIBAYASHI *et al.*, 2008; OWEN *et al.*, 2008). Neste mecanismo, os polímeros se adsorvem na interface partícula/solução, via pontes de hidrogênio, forças hidrofóbicas, interações químicas e/ou atração eletrostática, e formam flocos de acordo com a seguinte cinética (Figura 2):

- a. difusão das moléculas poliméricas sob condições hidrodinâmicas semi-turbulentas, seguida de adsorção na interface sólido/líquido;
- b. conformação (configuração) superficial das moléculas poliméricas formando laços, caudas e trens (Figura 3);
- c. formação de pontes poliméricas por adsorção dos laços e caudas;
- d. formação de flocos e crescimento sob agitação lenta.

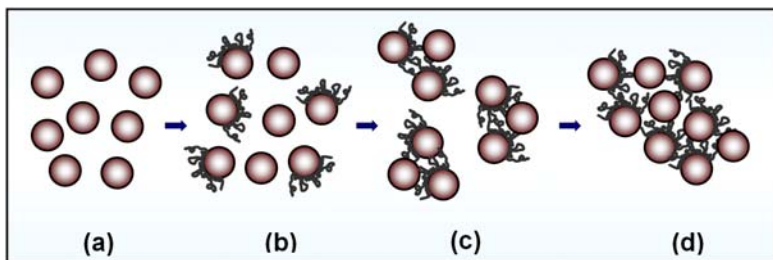


Figura 2. Mecanismos de floculação por pontes poliméricas.

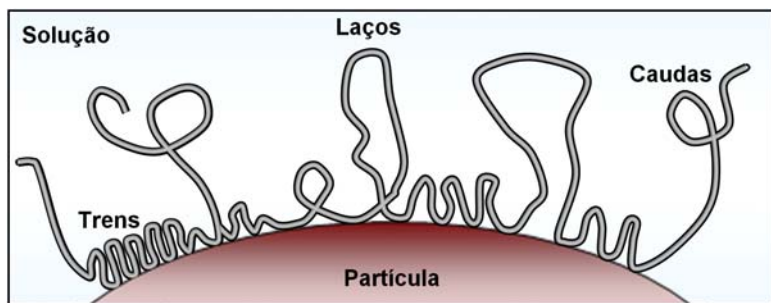


Figura 3. Formação de caudas, laços e na interface partícula/solução.

Neutralização *Patch*

Outro mecanismo proposto é o de neutralização *patch* que é observado, normalmente, em sistemas constituídos de polímeros floculantes de elevada densidade de carga catiônica e baixo peso molecular e partículas aniônicas em suspensão. Nesses sistemas, a elevada energia de interação entre as cadeias poliméricas e as partículas de cargas opostas ocasiona uma configuração fraca do polímero, que se adsorve de forma plana sobre a superfície das partículas reduzindo, significativamente, o mecanismo de conformação e a formação de laços e trens das cadeias poliméricas (HUNTER, 2001).

Assim, por motivos geométricos, cada sítio carregado na superfície da partícula não pode ser neutralizado individualmente por uma cadeia polimérica de carga oposta e, por isso, elas se adsorvem de forma plana em algumas áreas da superfície das partículas, sendo este mecanismo denominado adsorção em *patch*. Desta forma, as partículas com polímeros adsorvidos, são desestabilizadas, se aproximam e são floculadas por interações entre um segmento curto de polímero adsorvido em *patch* e um sítio de carga oposta sem polímero (HUNTER,

2001; TRIPATHY e DE, 2006). A Figura 4 mostra um esquema do mecanismo de interação eletrostática *patch*.

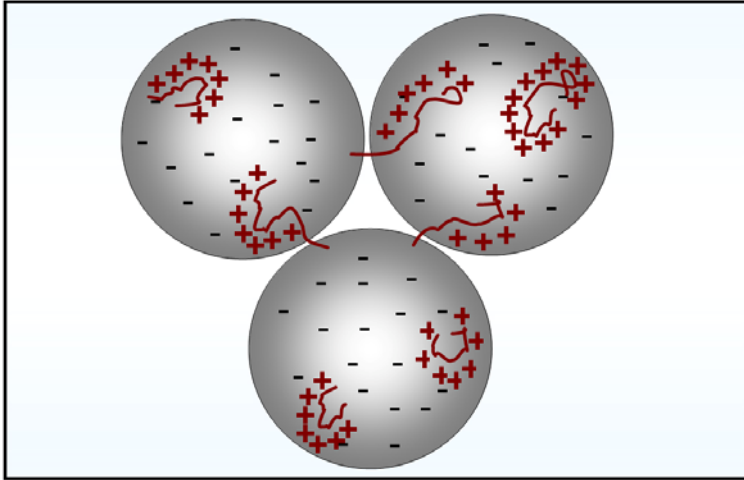


Figura 4. Mecanismo de interação eletrostática *patch*.

Adicionalmente, Hunter (2001) enfatiza que todas essas interações nos mecanismos de formação de pontes poliméricas e *patches* são influenciadas pela força iônica do meio, que pode determinar a configuração (extensão) do polímero carregado e as interações entre ele e as cargas superficiais das partículas.

Outros parâmetros também controlam a eficiência dos mecanismos de floculação e dentre os principais destacam-se: a agitação do sistema (cisalhamento nos flocos); a concentração de sólidos; o tipo, o peso molecular e a concentração do floculante; o pH e a temperatura do meio.

Dependendo da natureza dos flocos gerados, uma agitação inadequada pode provocar a quebra dos mesmos e, por isso, é necessário aplicar uma agitação que possibilite o contato ade-

quando entre as partículas concomitante com a prevenção de uma sedimentação, bem como ruptura dos agregados. Outro fator importante é a concentração de sólidos, a qual possui influência direta sobre a probabilidade de colisões entre as partículas e, conseqüentemente, denota a facilidade ou dificuldade de formação dos flocos, de modo que uma concentração reduzida requer um tempo maior para a ocorrência de colisões quando comparado ao período necessário em suspensões mais concentradas.

Mais um parâmetro de grande destaque é o tipo de polímero floculante, de modo que uma seleção apropriada deste reagente requer o conhecimento da forma de adsorção do polímero na interface partícula-solvente, que é conduzida por forças físicas, químicas e/ou físico-químicas (MOUDGIL e SPRINGGATE, 1993). A floculação é, ainda, significativamente influenciada pelo peso molecular dos polímeros; entretanto, o peso molecular não é o único critério influente sobre o mecanismo de floculação, pois muitos pesquisadores (BARANY, 2002) destacam que a estrutura do polímero é, também, um dos parâmetros determinantes. Assim, produtos com mesmo peso molecular podem apresentar estruturas diferenciadas que influenciam diretamente o mecanismo em questão.

Muitos trabalhos mostram que o pH do meio é, também, um dos mais importantes fatores que influenciam a eficiência da floculação devido às modificações que este parâmetro exerce sobre as propriedades interfaciais das partículas, solubilidade dos floculantes e formação de distintas espécies dos solutos.

A floculação está diretamente relacionada às propriedades físico-químicas da suspensão que dependem das interações entre a superfície das partículas e as moléculas do solvente e,

tais interações variam com a polaridade do solvente e o caráter da superfície das partículas. Nesta superfície pode existir um desequilíbrio de cargas que, quando em contato com um solvente, interagem com as moléculas ou íons do mesmo, podendo dar origem às cargas elétricas adsorvidas, de modo que os principais íons capazes de interagir com a superfície das partículas e determinar a carga superficial destas são os íons hidrogênio (H^+) e íons hidroxila (OH^-). Dessa forma, a variação do pH da suspensão é de grande importância para a modificação das cargas superficiais das partículas em suspensão.

Normalmente, elevações na temperatura exercem, também, influência sobre a floculação, aumentando as taxas de difusão do floculante e de colisão das partículas.

Outro parâmetro de grande importância é a concentração do floculante que é basicamente a quantidade ótima de polímero para melhorar a geração de laços e caudas, fundamentais na formação de pontes poliméricas. Essa dosagem depende, principalmente, do peso molecular e do caráter iônico do polímero, sendo que a utilização de concentrações acima da ótima estabelecida não ocasiona um aumento na eficiência, pois o excesso de polímero adsorvido torna as partículas estericamente dispersas (mecanismo de esteridade).

A esteridade, proveniente de interações entre as camadas poliméricas adsorvidas nas superfícies de diferentes partículas, é, em alguns casos, utilizada para estabilizar um determinado sistema (estabilidade estérica). A Figura 5 ilustra um esquema das interações que podem ocorrer entre as camadas poliméricas adsorvidas em duas partículas diferentes, bem como o mecanismo de esteridade (Figura 5b).

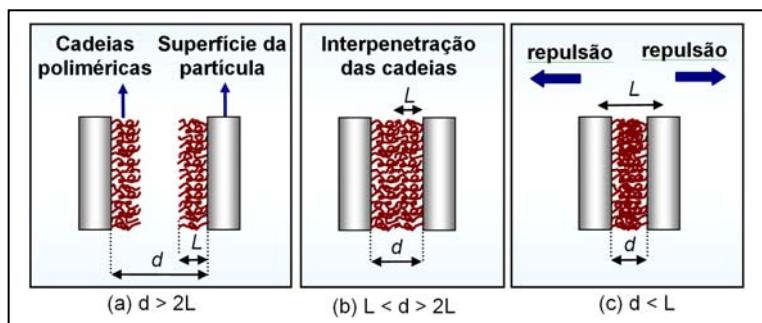


Figura 5. Modelos de superfície de partículas com suas camadas poliméricas adsorvidas.

Quando duas partículas cobertas com polímeros se aproximam, as cadeias poliméricas interagem somente se a distância, d , entre as superfícies sólidas for menor que $2L$ (dobro da espessura da camada de polímero adsorvido). Valores maiores que este ($2L$), não possibilita interações entre as duas partículas e suas camadas poliméricas. Entretanto, quando a distância for menor que $2L$, mas ainda maior que L ($L < d < 2L$), ocorrerão interações entre o solvente e o polímero e entre as duas camadas poliméricas. Todavia, se a distância d for menor que L ($d < L$), ocorre um mecanismo de interpenetração e compressão das cadeias que podem ser repelidas (HUNTER, 2001).

Dual flocculation

Em muitos casos, o uso de apenas um polímero floculante não é suficiente para promover uma agregação efetiva devido à necessidade de propriedades físico-químicas específicas. Assim, melhorias nos processos de floculação têm sido alcançadas com a utilização de dois ou mais polímeros de distintas propriedades adicionados em sequência.

De acordo com Petzold *et al.* (2003), os efeitos sinérgicos produzidos pela combinação de polímeros floculantes, foram, primeiramente, descritos na literatura na década de 1970, onde tal sistema foi, então, denominado *dual system* ou, atualmente designado, *dual flocculation*.

Muitos estudos (PETZOLD *et al.*, 1996; STEMME *et al.*, 1999; CSEMPESZ, 2000; FAN *et al.*, 2000; OVENDEN e XIAO, 2002; PETZOLD *et al.*, 2003; SABAH *et al.*, 2004; YOON e DENG, 2004) têm sido direcionados para o entendimento e aplicações dos mecanismos envolvidos na *dual flocculation*. Dentre esses, pode-se destacar as pesquisas de Sabah *et al.* (2004) que investigaram a influência da adição de combinações de polímeros floculantes aniônico-catiônico (A-C); aniônico-não-iônico (A-NI) e catiônico-não-iônico (C-NI), nesta ordem e em ordem inversa de adição no sistema, sobre a eficiência de floculação de partículas de rejeitos de carvão em meio aquoso.

Esses estudos revelaram que a melhor combinação foi a adição de um polímero catiônico seguida de um aniônico (C-A), sendo que elevadas eficiências de floculação foram obtidas ao se utilizar um polímero catiônico fraco de baixo peso molecular.

Esses autores explicam que as partículas de carvão, carregadas negativamente, são submetidas, inicialmente, à uma neutralização de cargas resultante das interações entre a superfície sólida e os polications formando, rapidamente, pequenos flocos primários. Quando o polímero aniônico é adicionado, interage com as cadeias poliméricas catiônicas, formando pontes e produzindo flocos secundários maiores, os quais possuem elevadas taxas de sedimentação. Ainda, os pesquisadores enfatizam que estes resultados são melhores do que outros obtidos por Sabah e Cegiz (2004) que utilizaram

somente um polímero catiônico. A Figura 6 ilustra as etapas sequenciais de um sistema *dual flocculation*.

Petzold *et al.* (2003) também mostraram que a ordem de adição dos polímeros influencia, significativamente, o mecanismo de floculação de suspensões de argila, proporcionando elevadas remoções de turbidez e aumento da resistência ao cisalhamento dos flocos. Esses pesquisadores enfatizam que um sistema polímero-polímero (altamente carregado primeiro com policátions, depois com poliânions de alto peso molecular) apresenta vantagens em diversas aplicações, principalmente, na indústria de papel e no tratamento de águas e efluentes líquidos.

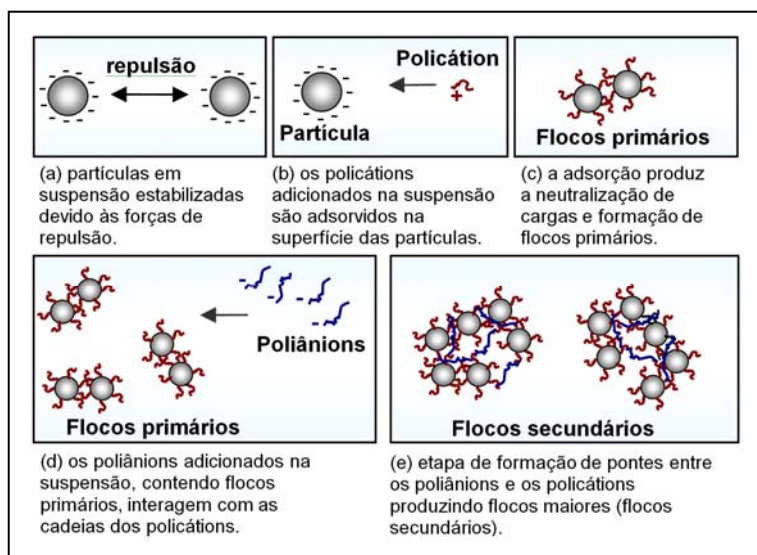


Figura 6. Esquema das etapas do mecanismo de *dual flocculation*.

Outro fato importante salientado por Sabah *et al.* (2004) foi a estabilidade das partículas em suspensão quando a adição de

floculante foi invertida, ou seja, primeiro o aniônico, depois o catiônico (A-C). Nestas condições, a floculação somente foi alcançada com elevadas concentrações de polímeros.

Neste caso, os autores explicam que, quando o polímero aniônico é adicionado, ocorre uma repulsão entre as cadeias dos poliânions e as partículas são carregadas negativamente, não ocorrendo adsorção. Com a adição do polímero catiônico neste sistema, os grupos funcionais dos polímeros interagem formando uma estrutura complexa do tipo *Symplex*, que consiste de um agregado primário de cadeias poliméricas aniônicas e catiônicas que somente são hábeis para realizar uma floculação quando as suas dosagens são muito elevadas.

A Figura 7 ilustra as etapas de um sistema *dual flocculation* com consequente formação do *Symplex* e/ou floculação.

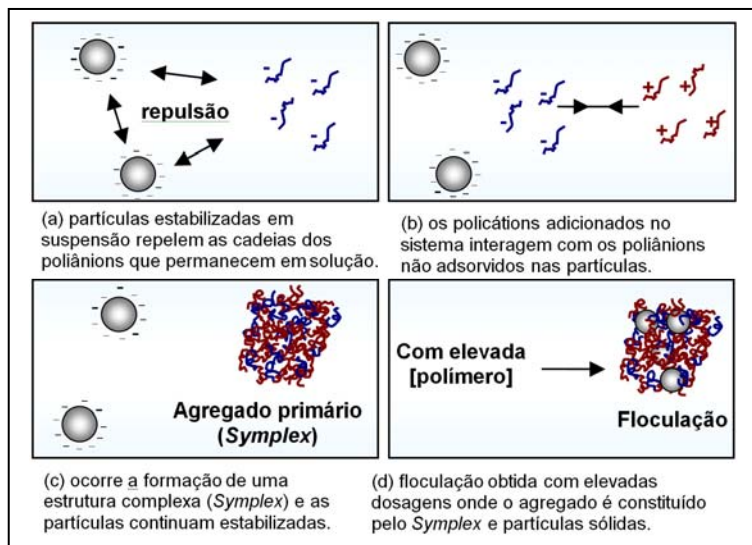


Figura 7. Mecanismo de formação do *Symplex* e floculação.

De acordo com Koetz *et al.* (1996), o mecanismo de formação do *Symplex* é conhecido e predominantemente explicado na literatura a partir de interações por forças de Coulomb. Esses autores destacam que esta estrutura apresentaria um bom potencial prático nos processos de floculação em tratamentos de águas e efluentes líquidos, principalmente por determinar o grau de substituição e/ou concentração dos polímeros utilizados nesses sistemas. Por isso, esses pesquisadores investigaram a influência de diferentes polímeros sobre o mecanismo de formação do *Symplex* e mostraram que a estequiometria de 1:1 de polímeros aniônico:catiônico, de ácido e base fortes foi adequada para formação do *Symplex*, que também apresentou uma estabilidade dependente da massa molar, da densidade de carga e da hidrofobicidade das cadeias poliméricas.

Depletion flocculation

Outro mecanismo de grande relevância, e também investigado por diversos pesquisadores (BURNS *et al.*, 1999; FURUSAWA *et al.*, 1999; PIECH e WALZ, 2000; YAN *et al.*, 2000; BURNS *et al.*, 2002) é a *depletion flocculation*. Este tipo de agregação consiste na inclusão de polímeros floculantes não adsorventes na suspensão, que permanecem livres em dispersão no meio e, a partir de um gradiente de concentração, induzem um mecanismo de difusão do solvente entre as partículas e, conseqüentemente, promovem a agregação das mesmas.

A partir de perspectivas teóricas e experimentais, Jenkins e Snowden (1996) descreveram os mecanismos de desestabilização de dispersões coloidais através da adição de polímeros não adsorventes na suspensão. De acordo com esses autores, em um sistema constituído por um solvente, mais as partículas dispersas e os polímeros, existiria um gradiente de concentra-

ção de polímero nas vizinhanças de cada partícula, de forma que a concentração próxima à superfície das partículas pode ser considerada nula, produzindo uma região denominada camada depletiva, cuja espessura (Δ) é reduzida com o aumento da concentração de polímero.

Quando duas partículas com suas camadas depletivas se aproximam, as cadeias poliméricas, da região diluída entre elas, são forçadas a migrar para a região mais concentrada, deixando somente o solvente puro entre estas partículas. Este efeito cria um gradiente de pressão osmótica que induz a saída do solvente da região entre as partículas, aproximando as mesmas e, conseqüentemente, produzindo uma agregação. A Figura 8 ilustra as etapas deste mecanismo.

A *depletion flocculation* também foi investigada por Yan *et al.* (2000) que avaliaram as características dos flocos de látex gerados a partir deste mecanismo. Estes pesquisadores mostraram que a estrutura e a resistência dos flocos foram significativamente influenciadas pela concentração do polímero não adsorvente, bem como pela concentração das partículas, de modo que em determinadas condições foi possível a obtenção de agregados muito densos. Estes autores citaram estudos semelhantes (POON *et al.*, 1995; BURNS *et al.*, 1998) que revelaram que a *depletion flocculation* possibilita a formação de agregados com elevados valores de dimensão fractal e estruturas mais compactas.

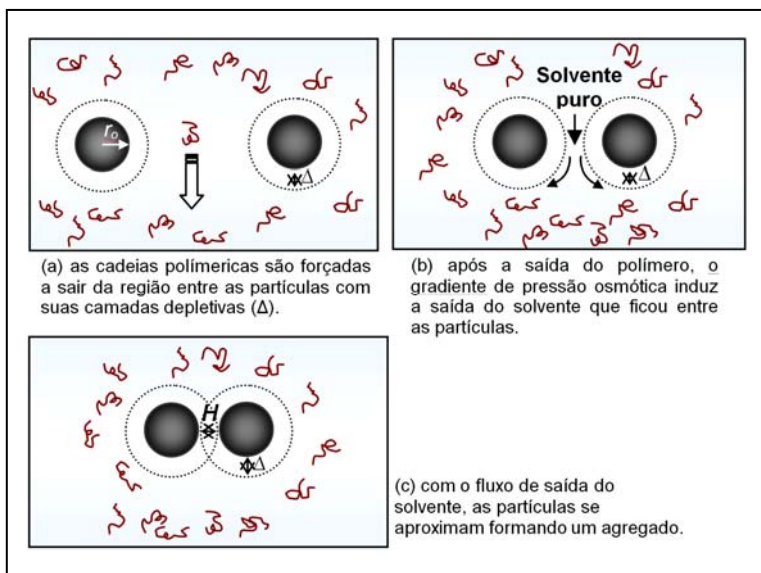


Figura 8. Etapas do mecanismo *depletion flocculation* entre duas partículas de igual tamanho, cada uma com uma camada depletiva, onde, r_0 é o raio das partículas, Δ é a espessura da camada e H é a distância entre as superfícies das partículas.

Burns *et al.* (2002) também estudaram características dos flocos gerados por este mecanismo e mostraram que agregados mais compactos podem ser obtidos com a redução da concentração ou do peso molecular do polímero.

Em função da existência de diversos mecanismos de floculação reportados na literatura, Furusawa *et al.* (1999) mostraram que distintas concentrações de polímero flocculante, adicionadas em suspensões contendo partículas de látex, promovem diferentes mecanismos de floculação no sistema. Estes estudos mostraram que ao utilizar concentrações de 0,1%, a floculação ocorreu, principalmente, pelo mecanismo de formação de

pontes poliméricas. Na faixa de concentração de 0,1 a 0,3%, ocorreu uma estabilidade do sistema, devido ao mecanismo de estabilização histórica e, com a adição de uma concentração de polímero acima de 0,3%, o sistema foi desestabilizado novamente pelo efeito *depletion* proveniente do excesso de macromoléculas poliméricas livres em solução.

3.2.2 | Fenômeno de sensibilização

A sensibilização é definida como um mecanismo que ocorre pelo conjunto da coagulação e da floculação, de modo que a primeira desestabiliza as partículas, favorecendo a adsorção do polímero e, conseqüentemente, a floculação dos coágulos. Diversos autores (KITCHENER, 1978; GREGORY, 1988; 1997; COLIC *et al.*, 2001; KIM E WALKER, 2001; Da ROSA, 2002; CARISSIMI, 2003; SOLBERG e WÅGBERG, 2003, DAS e SOMASUNDARAN, 2004; COLOMER *et al.*, 2005; Da ROSA e RUBIO, 2005; LI *et al.*, 2006; YU *et al.*, 2006; CARISSIMI *et al.*, 2007; RUBIO *et al.*, 2007) mostram que os processos de coagulação-floculação possibilitam agregar partículas altamente carregadas via redução do potencial de repulsão a partir da adição de eletrólitos à suspensão. Assim, as partículas inicialmente desestabilizadas pela coagulação adsorvem com mais facilidade as cadeias poliméricas e proporcionam maior eficiência de floculação.

A agregação por coagulação-floculação é amplamente utilizada no setor industrial visando aprimorar as operações de separação sólido-líquido (S/L), principalmente, no tratamento de águas e efluentes líquidos, na fabricação de papel e no processamento mineral (HESTER e HARRISON, 1995; METCALF e EDDY, 2003; RUBIO, 2003; RUBIO *et al.*, 2007). Dentro deste contexto,

o Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM-UFRGS) investiga e desenvolve alternativas potenciais de processos de agregação e separação S/L a partir de mecanismos de sensibilização em conjunto com operações de sedimentação ou flotação com aplicações em sistemas de tratamento de drenagem ácida de minas, de águas de lavagem de veículos, de floculação seletiva de partículas minerais, efluentes industriais, entre outros, transferindo técnicas potenciais ao setor produtivo.

3.2.3 | Floculação com formação de flocos aerados

A floculação com geração de flocos aerados é uma forma de desenvolver e otimizar os processos de agregação e separação sólido-líquido (S/L) via floculação-flotação.

Os flocos aerados (Figura 9) são estruturas compostas de partículas floculadas por polímeros de alto peso molecular e que possuem elevadas velocidades de ascensão nas operações de flotação (OWEN *et al.*, 1999; RULYOV, 1999; COLIC *et al.*, 2001; MILLER, 2001; RULYOV, 2001; Da ROSA, 2002; RUBIO, 2003; CARISSIMI e RUBIO, 2005a; Da ROSA e RUBIO, 2005; RODRIGUES e RUBIO, 2007; RUBIO *et al.*, 2007). A Tabela 4 resume alguns estudos onde esses agregados foram observados.

Tabela 4. Principais estudos na área de tratamento de águas e efluentes líquidos onde ocorreu a geração de flocos aerados.

Rulyov (1999)	Estudos utilizando técnicas denominadas ultra-floculação e micro-flotação turbulenta para agregação e separação sólido-líquido de emulsões com geração de flocos aerados em elevadas dimensões, velocidades de ascensão e altas taxas de remoção.
Miller (2001)	Estudos utilizando o processo ASH (<i>Air Sparged Hydrocyclone</i>) para remover óleo de solos contaminados com uma etapa de floculação em meio à uma agitação centrífuga com mistura intensa do floculante, ar e óleo, gerando flocos aerados que possibilitaram maior eficiência ao processo de flotação.
Colic <i>et. al.</i> (2001)	Estudos utilizando o processo BAF (<i>Bubble Accelerated Flotation</i>) com fluxo turbulento e efeito de parede que gerou desdobramento das cadeias poliméricas, resultando na formação de grandes flocos aerados muito estáveis.
Da Rosa e Rubio (2005)	Estudos de remoção de óleos utilizando o processo FF® (Floculação-Flotação) com geração de flocos aerados de conformação alongada, alta resistência ao cisalhamento e elevadas velocidades de ascensão.
Carissimi e Rubio (2005)	Estudos de remoção de partículas coloidais de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) utilizando o RGF® (Reator Gerador de Flocos) com formação de flocos aerados, os quais apresentaram, como principais características, elevadas velocidades de ascensão (maiores do que as de bolhas de ar independentes ou de agregados não aerados) e, portanto, maior cinética de separação.

Esses autores reportaram as seguintes características dos flocos aerados: Tamanho da ordem de milímetros; velocidade de ascensão significativamente maior do que a velocidade de bolhas de gás (ar) independentes; alta resistência ao cisalha-

mento em condições turbulentas; conformação alongada (tipo fibrosa) e baixo teor de umidade.

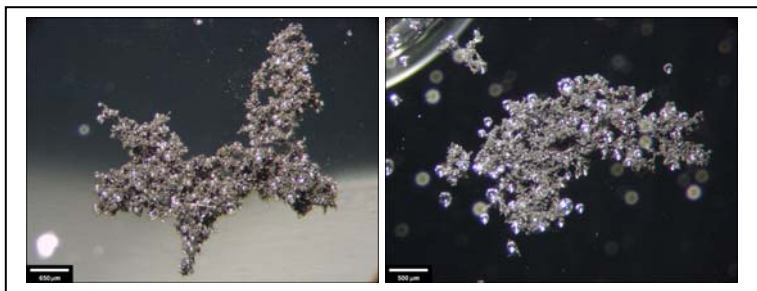


Figura 9. Flocos aerados de carvão ativado formado pela adição de polímero floculante de alto peso molecular.

Alguns autores sugerem que esses flocos são formados quando há injeção de ar, sob condições turbulentas, na etapa de floculação. Em condições específicas, como em floculadores hidráulicos (RUBIO *et al.*, 2003; CARISSIMI e RUBIO, 2005b), os mecanismos de formação desses agregados, bem como sua estrutura, foram descritos por hipóteses, tais como:

- *Precipitação do polímero na interface líquido/ar.* Como a formação do flocos ocorre na presença de excesso de ar, parte das macromoléculas pode precipitar, aprisionando bolhas na estrutura polimérica. Assim, a precipitação do polímero pode contribuir para a alta resistência dos flocos ao cisalhamento;
- *Efeito salting out:* A característica alongada dos flocos pode ser entendida considerando o estiramento (*uncoiling*) das cadeias poliméricas como resultado do efeito *salting out* na interface ar/água. Nestas condições, as forças de repulsão entre o polímero e a fase aquosa são reduzidas pela presença de uma

fase hidrofóbica (ar) e menos interstícios ficam disponíveis na molécula para serem preenchidos por água, resultando em flocos com maior teor de sólidos.

- *Coalescência de bolhas*: A elevada velocidade dos flocos aerados com relação às bolhas de ar pode ser devido à coalescência de bolhas no interior e na superfície dos flocos e à presença de maior número de bolhas no interior da estrutura. O aprisionamento das bolhas pode evitar a desadesão das bolhas durante a ascensão do agregado.
- *Precipitação heterogênea do gás*: O fenômeno de precipitação do gás dissolvido com formação de bolhas é conhecido por cavitação (formação de cavidades gasosas) em uma fase líquida contínua. O primeiro estágio da cavitação, que consiste na formação dos primeiros núcleos de gás, é denominado nucleação de bolhas ou, por analogia ao mecanismo de precipitação de um sólido, também pode ser denominado precipitação do gás dissolvido.

Dois tipos de nucleação de bolhas podem ser distinguidos, dependendo, se a precipitação de gás ocorre na fase homogênea (líquida) ou sobre uma superfície sólida (fase heterogênea). A presença de pequenas quantidades de ar não dissolvido aprisionadas em cavidades de partículas de poeira ou de minerais auxilia a cavitação, servindo de núcleos para o crescimento de bolhas sob condições de baixa pressão nesses locais. Adicionalmente, a presença e a forma das partículas, obstáculos presentes na água, bem como rugosidade das paredes internas também favorecem a cavitação. Isto inclui espa-

ços capilares e fraturas nas paredes dos recipientes e em partículas de impurezas presentes no líquido (ZHOU *et al.*, 1994).

Os estudos nesta linha de pesquisa continuam com aplicações em sistemas de tratamento e reúso de águas de lavagem de veículos e investigações dos mecanismos e condições operacionais envolvidas na formação destes agregados.

3.3 | Agregação com tensoativos

A desestabilização de partículas em suspensão através da adição de reagentes tensoativos ocorre a partir da adsorção destes reagentes na interface sólido-líquido, tornando as partículas hidrofóbicas, possibilitando, assim, uma aproximação das mesmas e, conseqüentemente, uma agregação (Figura 10), a qual pode ser decorrente de um dos mecanismos abaixo descritos.

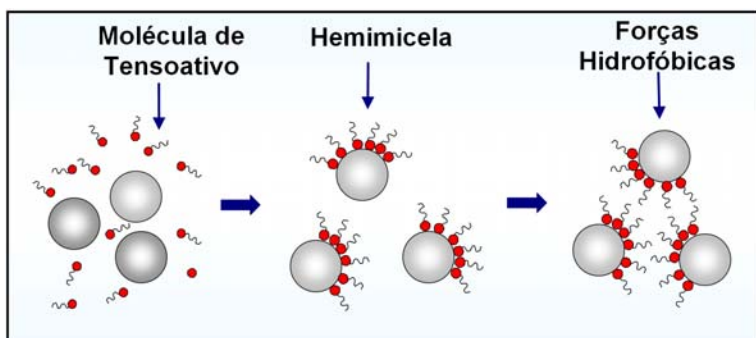


Figura 10. Mecanismos de agregação com tensoativos: formação de micelas e interação hidrofóbica.

Efeito hidrofóbico e formação de hemimicelas

A adsorção de reagentes tensoativos na interface sólido/solução ocorre, principalmente, via interações eletrostáticas, químicas

(entre a parte polar e os sítios superficiais) e hidrofóbicas (ou interação, efeito hidrofóbico ou forças hidrofóbicas). As moléculas, quando adsorvidas, se configuram na forma de dupletes/tripletes etc. com as caudas interagindo por forças hidrofóbicas. Estas conformações são conhecidas como hemimicelas e estes fenômenos ocorrem pelo reconhecimento molecular das frações hidrofóbicas (FUERSTENAU e HEALY, 1972; ISRAELACHVILI, 1992).

Neutralização de cargas superficiais e efeito hidrofóbico

A adsorção eletrostática dos tensoativos ocasiona uma neutralização da carga superficial das partículas dispersas produzindo sua desestabilização por forças de atração (London, van der Waals e hidrofóbicas). O processo é espontâneo e diminui a energia livre de Gibbs pela redução da área interfacial sólido/solução e pelo efeito hidrofóbico (DAI e LU, 1991).

Agregação por cisalhamento (*Shear Aggregation*)

Ocorre quando partículas hidrofobizadas com agentes tensoativos interagem em um regime hidrodinâmico turbulento através do efeito hidrofóbico. Este fenômeno de agregação por cisalhamento é decorrente da baixa energia envolvida nesta interação, de modo que as partículas em suspensão necessitam colidir com uma energia mínima para que estas forças hidrofóbicas (forças de curto alcance) atuem e permitam uma agregação (WARREN, 1992; SONG e LU, 2000).

A agregação por cisalhamento vem sendo muito utilizada em diversos estudos práticos e teóricos (ENGEL *et al.*, 1997; Da ROSA *et al.*, 1998; VALDERRAMA e RUBIO, 1998; ALDRICH e FENG, 2000; NEGERI *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2006; TESTA e RUBIO, 2008) como uma etapa condicionadora de unidades de

processamento mineral. Este processo, denominado condicionamento de alta intensidade (CAI), possibilita elevar o teor de concentrados e a recuperação de partículas finas e ultrafinas a partir da transferência de energia à polpa de minérios, possibilitando mecanismos de adesão (induzida) das partículas finas entre si e/ou na superfície das partículas maiores, formando agregados com dimensões adequadas para uma separação S/L via flotação.

3.4 | Aglomeração com óleos

Quando a agregação ocorre com óleos, o mecanismo é definido como aglomeração e, pelo fato de que estes aglomerados adquirem a forma esférica, também pode ser chamado de aglomeração esférica (RUBIO, 1998). Neste mecanismo, o óleo adicionado à suspensão se adsorve sobre as partículas e possibilita uma agregação por pontes oleosas entre as camadas de óleo (filmes) de distintas partículas. A Figura 11 mostra um esquema que é, basicamente, constituído pelas etapas de interação óleo-partícula e efeito capilar.

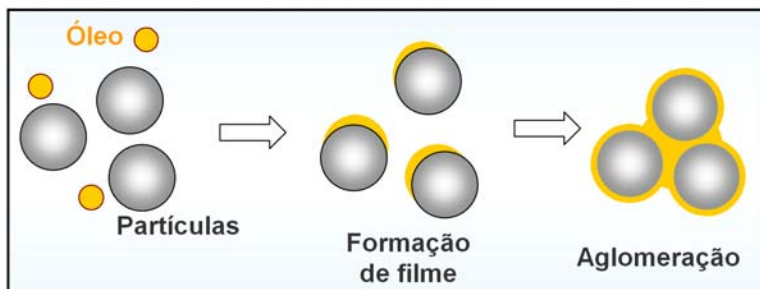


Figura 11. Mecanismos de agregação de partículas com óleo.

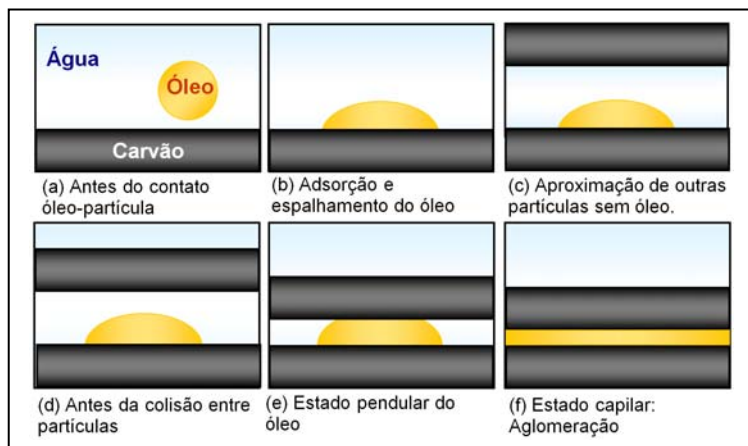
Interação óleo/partícula

Devido ao óleo ser pouco solúvel em água, a interação ocorre entre as gotas de óleo dispersas em água (ou emulsificadas) e a superfície das partículas e, se as partículas são hidrofóbicas, o óleo se espalha formando um filme líquido que recobre a superfície das mesmas, caracterizando uma interação hidrofóbica.

Efeito capilar

Se a concentração de óleo é elevada, as gotas ocupam toda a área interna disponível entre as partículas. Nesta etapa, o efeito capilar é máximo e define a forma esférica do aglomerado com as partículas sendo mantidas juntas por pontes oleosas.

A aglomeração oleosa já foi aplicada com muito sucesso no beneficiamento de carvões, de modo que as interações entre o óleo e as partículas carbonosas possibilitam uma adsorção seletiva que é decorrente das etapas de: condicionamento da suspensão de carvão, aquecimento do óleo e emulsificação, contato da suspensão de carvão com o óleo e aglomeração oleosa, recuperação do aglomerado, desaguamento e/ou pelotização e recuperação do óleo (RUBIO,1998). A Figura 12 mostra as etapas de adsorção de óleo na interface carvão/solução, com aglomeração das partículas.



Fonte: Rubio, 1988.

Figura 12. Esquema da adsorção de óleo na interface carvão/solução e aglomeração das partículas de carvão.

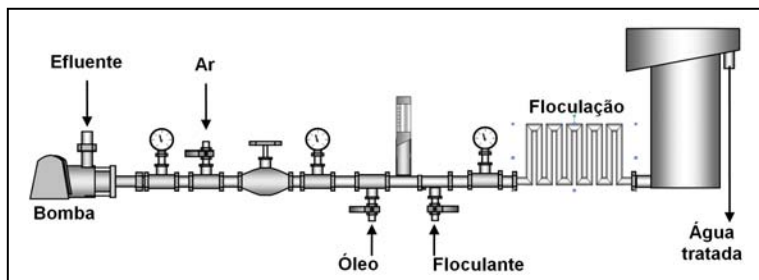
4 | TÉCNICAS EMERGENTES DE AGREGAÇÃO

- Processo FF[®] (Floculação-Flotação)
- RGF[®] (Reator Gerador de Flocos)
- Adsorção em flocos em leito expandido/fluidizado

4.1 | Processo FF[®] (Floculação-Flotação)

O processo FF[®] de Floculação-Flotação (Da ROSA, 2002; RUBIO, 2003; Da ROSA e RUBIO, 2005) é uma técnica do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM-UFRGS), com registro de patente (RUBIO *et al.*, 2003). Este sistema (Figura 13) combina a floculação com a separação por flotação e difere dos sistemas convencionais, principalmente porque a agitação para promover a floculação é realizada pela injeção de ar no fluxo contendo o efluente e o floculante, gerando um fluxo heterogêneo de alta turbulência pelos misturadores. Nestas condições ocorre a dispersão do ar sob forma de pequenas bolhas (microbolhas) que se aderem e/ou aprisionam-se no interior dos flocos, produzindo grandes flocos aerados, que possuem elevadas dimensões e densidade aparente muito baixa, que resulta em elevadas velocidades de ascensão.

Outros avanços nesta área são a flotação ASH[®] (Air Sparged Hydrocyclone) e a flotação BAF[®] (Bubble Accelerated Flotation) (BEEBY e NICOL, 1993; LELINSKI, 1993; COLIC *et al.*, 2001), as quais operam de forma similar ao FF[®] e têm sido aplicadas para a remoção de óleos, graxas, DBO, entre outros, sendo que a tecnologia BAF[®] usa o conceito contator/separador com tempos de residência muito baixos no contator (OWEN *et al.*, 1999; COLIC *et al.*, 2001).



Fonte: Da Rosa e Rubio, 2005.

Figura 13. Esquema do sistema FF® aplicado para o tratamento de efluentes oleosos.

Estudos de separação de óleos dispersos e emulsificados de um efluente de refinaria de petróleo (Tabela 5), ao utilizar o processo FF®, mostraram excelentes resultados de eficiência de remoção de óleo em função da perda de carga, tipo e concentração do floculante e da vazão de ar.

Tabela 5. Remoção de poluentes de um efluente de refinaria de petróleo usando o sistema FF.

Parâmetro	Inicial	Remoção %
Óleo, mg/L	77 – 115	91
Turbidez, NTU	55 – 67	85
Sólidos suspensos, mg/L	43 – 51	88
DQO, mg O ₂ /L	480 – 515	54

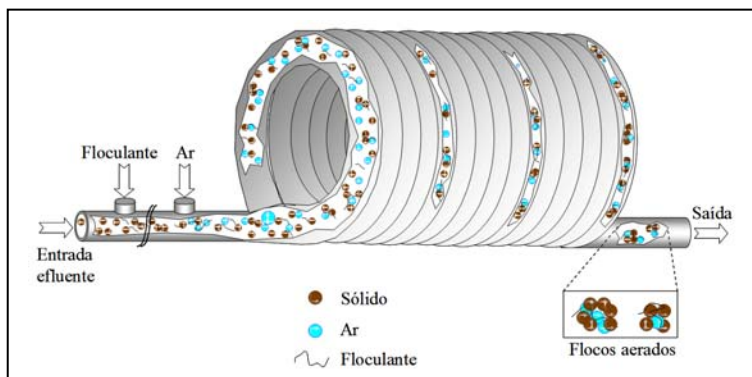
Fonte: Da Rosa e Rubio, 2005.

4.2 | Reator Gerador de Flocos - RGF[®]

O RGF[®] consiste de um reator inovador de mistura helicoidal em linha para a agregação e separação sólido-líquido (S/L) de partículas em suspensão, desenvolvido em um trabalho de pós-graduação (CARISSIMI, 2003; CARISSIMI e RUBIO, 2005a; CARISSIMI *et al.*, 2007), no LTM da UFRGS, com registro de patente (CARISSIMI e RUBIO, 2005b). Neste equipamento, a agitação necessária para dispersão do agente de desestabilização e geração dos agregados é realizada com o aproveitamento da energia cinética do fluxo hidráulico ao longo do reator tubular helicoidal.

O regime de mistura com fluxo pistão (*plug flow*), com uma pequena dispersão, apresenta condições hidrodinâmicas ideais para a dispersão do coagulante e/ou floculante e geração de agregados que podem ser separados por operações de sedimentação ou de flotação com microbolhas de ar (30 - 70 micrômetros) (RODRIGUES e RUBIO, 2003).

A Figura 14 mostra um esquema de geração de agregados aerados no RGF[®] mediante a introdução de microbolhas de ar. Nesse sistema, além da floculação ser favorecida com maior turbulência, ocorre a dispersão das bolhas que são aderidas e aprisionadas nos agregados durante a sua formação. Dessa forma, resulta a geração de agregados aerados que são mais facilmente separados por flotação (foco-flotação). Assim, o RGF[®] possui dupla função, servindo como reator de agregação, bem como contator bolhas/agregados.



Fonte: Carissimi e Rubio, 2005.

Figura 14. Formação de agregados aerados ao longo do RGF[®].

Estudos de floculação utilizando $\text{Fe}(\text{OH})_3$, como modelo de suspensão coloidal, em pH 7,5, e um polímero catiônico foram realizados em um sistema utilizando o RGF[®]. As velocidades de sedimentação e ascensão dos flocos formados neste reator foram comparadas, conforme a Tabela 6 (CARISSIMI, 2007).

Tabela 6. Taxa de separação por sedimentação e flotação (ascensão) dos flocos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no RGF[®] em função da vazão de alimentação. Condições do RGF: n^o anéis: 32, comprimento: 12 m, volume: 1,2 L.

Vazão, L.min ⁻¹	Tempo de residência, s	Velocidade de sedimentação, m.h ⁻¹	Velocidade de ascensão, m.h ⁻¹
2	36	16	112
4	18	19	110
6	12	15	107

Os resultados desses estudos mostram que a vazão de alimentação de 4 L.min⁻¹ apresentou as melhores velocidades de sedimentação (19 m.h⁻¹) dos flocos. Para a menor vazão de

alimentação estudada ($2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), houve uma menor eficiência devido à baixa turbulência na formação dos agregados. Para as vazões de alimentação maiores, a elevada turbulência no sistema contribuiu para a ruptura dos flocos, reduzindo a taxa de sedimentação. Por outro lado, os resultados de ascensão dos flocos aerados mostram taxas de separação 6 vezes superiores em relação à sedimentação dos flocos não aerados nas melhores condições de agregação. Ainda, o efeito da vazão de alimentação não foi tão significativo, e o reator possibilitou velocidades de ascensão dos flocos de até $112 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Essas taxas de ascensão elevadas podem ser explicadas em função do volume de ar aprisionado no interior da estrutura dos agregados e pelo volume de bolhas aderidas na interface floco/água.

Dessa forma, o cálculo do diâmetro equivalente das bolhas que forneceria tais valores de ascensão foi realizado e comparado com a velocidade de ascensão dos flocos formados no RGF[®]. Assim, o diâmetro de bolhas equivalente, calculado pela equação de Stokes para as taxas de ascensão de 67 a $140 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, resultaria em bolhas de ar com tamanhos entre 190 e 260 μm . O tamanho das microbolhas injetadas pelo processo FAD foram medidas experimentalmente (RODRIGUES e RUBIO, 2003), obtendo-se valores entre 30 e 70 μm .

Os autores citam que uma possível explicação para esse fenômeno pode ser relacionada ao volume de ar no interior dos flocos, que diminui consideravelmente a densidade dos flocos, de acordo com o número e o tamanho das bolhas aderidas e aprisionadas, cujas densidades oscilam entre 0,7 e 0,9 g/cm^3 , dependendo do tamanho do floco aerado e do tamanho da microbolha de ar.

Ainda, esses valores, quando comparados ao sistema convencional de FAD, são mais elevados, significando que o uso do RGF, como um contator bolha/floco, pode levar à sistemas com maior capacidade de flotação. Alguns autores (HAARHOFF e EDZWALD, 2001; RUBIO *et al.*, 2002; RUBIO, 2003; CARISSIMI e RUBIO, 2005a; Da ROSA e RUBIO, 2005) elucidam esse fenômeno em termos da probabilidade das bolhas, oclusas ou aprisionadas, coalescerem no interior dos flocos.

Assim, estes resultados mostram o elevado potencial do RGF[®] como reator de agregação ou flotor-separador em aplicações que requerem elevadas taxas de separação sólido-líquido.

4.3 | Adsorção em flocos em leite expandido/fluidizado

A técnica de adsorção de poluentes usando flocos em um leite expandido/fluidizado consiste no uso de polímeros hidrosolúveis para floculação de suspensões de materiais adsorventes pulverizados e é baseada no fato de que a capacidade de adsorção de um floco não é significativamente afetada pelo floculante, principalmente, devido à baixa cobertura da superfície externa formada pela adsorção do polímero.

Estudos importantes desenvolvidos no LTM-UFRGS, que fizeram uso de leitos expandidos de flocos de carvão ativado e zeólitas para remoção de íons poluentes, têm sido recentemente estudados e desenvolvidos (SERPA, 2000; ENGLERT, 2004; SERPA *et al.*, 2005; ENGLERT *et al.*, 2006). A Figura 15 mostra um esquema do processo com detalhes na zona de adsorção do reator contendo o leito de flocos adsorventes.

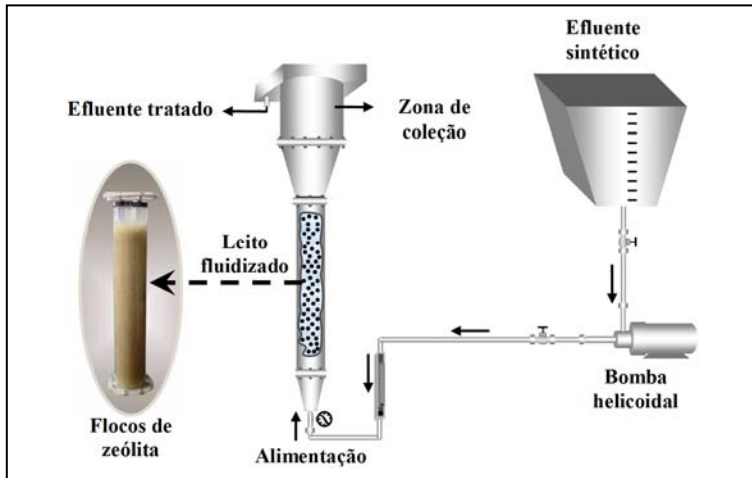


Figura 15. Esquema do processo utilizado para adsorção-remoção de poluentes com flocos adsorventes em um reator de leito expandido/fluidizado.

O uso deste sistema para adsorção em flocos mostra diversas vantagens em relação à adsorção em reatores CSTR ou leito fixo, podendo-se destacar (SERPA *et al.*, 2005; ENGLERT *et al.*, 2006):

- baixo custo operacional;
- possibilidade de adsorção e separação S/L em único estágio;
- os materiais adsorventes pulverizados, normalmente, são mais baratos do que os granulados;
- nos leitos expandidos, não ocorre a formação de caminhos preferenciais como em leitos fixos ou operações de filtração requeridas pelos sistemas CSTR;
- não requer remoção do material adsorvente do efluente tratado.

5 | PRINCIPAIS APLICAÇÕES DA AGREGAÇÃO

Dentre as principais aplicações dos mecanismos de agregação destacam-se o tratamento e reúso de águas e efluentes, o tratamento da drenagem ácida de minas e a floculação seletiva.

Tratamento e reúso de águas e efluentes líquidos

Sais inorgânicos e floculantes são usualmente utilizados para o tratamento de águas de abastecimento, visando à remoção de partículas em suspensão das águas de captação. No tratamento de efluentes, os mecanismos de agregação são utilizados para remover partículas contaminantes e poluentes provenientes de diversos processos de indústrias metalúrgicas, de mineração, químicas, de fabricação de papel, alimentícias, de refino de petróleo, têxteis, entre outras.

As principais pesquisas e as tecnologias na área de tratamento de efluentes líquidos estão orientadas para:

- remover íons, metais pesados, ânions, sólidos suspensos, complexos e quelatos, amônia, fenóis, tio-compostos e nitratos;
- controlar emissões radioativas e que contenham cianetos, derivados de arsênio, mercúrio e substâncias orgânicas;
- controlar produtos de corrosão e recirculação de águas;
- separar óleos emulsificados ou não e recuperar solventes orgânicos (extração por solventes);
- remover coloides e ultrafinos depositados em bacias de rejeitos.

Muitas pesquisas também estão direcionadas ao tratamento com subsequente reúso dos líquidos tratados. Na indústria, os efluentes tratados são, muitas vezes, utilizados como águas de recirculação dos processos e/ou águas de lavagem de pátios de unidades industriais como uma alternativa de grande importância para o controle da poluição.

As águas de lavagem de veículos também têm sido alvo de estudos devido à grande capacidade de tratamento e reúso destes resíduos. Dentro deste contexto, estudos vêm sendo desenvolvidos (MORELLI, 2003; TEIXEIRA, 2003; RUBIO *et al.*, 2007; RUBIO e ZANETI, 2008) com a finalidade de evitar a receitação deste resíduo líquido pelo meio ambiente, bem como possibilitar redução de custos desta atividade.

Pesquisas têm sido realizadas em empresas de transportes que consomem elevadas quantidades de água (aproximadamente, 0,3 m³/ônibus) na lavagem de seus veículos. Nestes sistemas, as águas residuais (contendo óleos, graxas, sólidos residuais e detergentes) de diferentes pontos de lavagem de veículos são coletadas e tratadas por floculação-flotação seguidas de filtros de areia. Em alguns casos, é necessário instalar filtros adicionais contendo materiais adsorventes como carvão ativado ou zeólitas visando à redução de substâncias que causam odor. Depois do processo de tratamento, a água tratada é recirculada e o lodo gerado é transferido para leitos de secagem que, normalmente, requerem limpezas mensais com descartes para aterros industriais classe II-A.

Em todos os casos estudados, este processo de tratamento mostrou satisfatório potencial de aplicação com reúso de aproximadamente 80% da água tratada. Ainda, os resultados mostraram reduções maiores que 90% para turbidez residual, sólidos

dos suspensos, óleos e graxas (RUBIO *et al.*, 2003; RUBIO *et al.*, 2007). Acredita-se que este processo possa ser empregado na lavagem de máquinas, veículos pesados (ônibus, caminhões, entre outros) e peças do setor mineiro-metalúrgico.

Tratamento da drenagem ácida de minas - DAM

A DAM causa impacto ambiental devido, principalmente, à sua acidez e à composição de íons metálicos como, por exemplo, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} e Pb^{2+} . Estes íons são resultantes da oxidação natural de sulfetos minerais quando expostos à ação combinada de água e oxigênio (KONTOPOULOS, 1998; RUBIO e TESSELE, 2004). Neste contexto, a agregação é utilizada na etapa inicial do tratamento ativo da DAM, na floculação dos precipitados gerados na neutralização destes resíduos.

Os processos existentes nesta área visam ao tratamento de águas subterrâneas e superficiais de minas contaminadas. O processo convencional de tratamento da DAM é o de neutralização e precipitação dos íons poluentes na forma de hidróxidos metálicos que são agregados pela adição de reagentes floculantes. Posteriormente, os flocos são separados por operações de flotação, de sedimentação lamelar, de filtração ou por sedimentação em bacias de rejeito (KONTOPOULOS, 1998; RUBIO e TESSELE, 2004; RUBIO, 2007; RUBIO *et al.*, 2007).

O tratamento ativo de DAM de carvão, em unidades industriais ETE, iniciou no estado de Santa Catarina em 2003 e, atualmente, existe a tendência de aumento do número dessas instalações em unidades novas de extração e beneficiamento de carvão mineral. Os principais processos, já em fase de operação, são descritos a seguir:

— Neutralização-Floculação-Sedimentação em Bacias

Uma unidade de neutralização, floculação e sedimentação dos flocos em bacias foi instalada para o tratamento de DAM na mina Capão da Roça (Charqueadas - RS). A planta opera com vazão de, aproximadamente, $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e possui uma área de 80 m^2 de sedimentação, dividida em quatro bacias que são operadas individualmente. Este processo possui uma taxa de aplicação de $1,5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, com uma elevada eficiência de remoção dos poluentes.

— Neutralização-Floculação-FAD

Entre os anos 2003-2004 foi desenvolvido e aplicado um sistema inovador de tratamento de DAM com flotação por ar dissolvido (FAD), constituído por uma unidade instalada na Carbonífera Metropolitana S.A. (Siderópolis-SC) que utiliza a neutralização e floculação seguida de flotação-FAD com capacidade de tratamento de $5 - 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (MENEZES *et al.*, 2004; RUBIO *et al.*, 2007).

Neste processo foram identificados e otimizados os principais parâmetros operacionais, químicos, físicos e físico-químicos, bem como as formas de disposição dos produtos a partir de elevadas remoções de poluentes como sólidos dissolvidos, suspensos e íons metálicos, adequando o efluente aos padrões de emissões exigidos pela legislação vigente.

Em 2007, o mesmo processo de tratamento de DAM foi aplicado em escala industrial, na mina Esperança da Carbonífera Metropolitana S.A.- SC. A unidade

possui uma capacidade para operar com uma vazão de $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e o processo inclui a precipitação de hidróxidos metálicos, a hidrofobização superficial destes agregados com coletores (oleato de sódio) e a flotação via injeção de microbolhas.

— Neutralização-Floculação-Sedimentação Lamelar

O tratamento ativo, substituindo a flotação pela sedimentação lamelar (SL), foi iniciado em 2005 na empresa COOPERMINAS-SC em uma unidade com capacidade de tratamento de $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Outros estudos desenvolvidos em uma planta piloto em uma mina desativada no município de Criciúma-SC mostraram que os valores de tratamento de DAM com sedimentação lamelar são 50% menores (R\$ $0,5 \cdot \text{m}^{-3}$) do que aqueles envolvidos na flotação por ar dissolvido (SILVEIRA *et al.*, 2008).

Uma avaliação comparativa entre estes processos pode ser estabelecida, conforme mostra a Tabela 7, com valores de parâmetros de flotação por ar dissolvido (FAD) e sedimentação lamelar (SL) de duas unidades de tratamento de DAM com capacidade de $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ cada. A unidade de FAD, instalada na carbonífera Metropolitana-SC, apresentou vantagens em relação à planta de sedimentação lamelar, instalada na carbonífera Cooperminas-SC, em termos de parâmetros como taxa de aplicação superficial e tempo de residência. Entretanto, a aplicação da sedimentação lamelar possibilitou custos reduzidos de instalação, operação e manutenção, além da simplicidade do processo.

As eficiências alcançadas nestas unidades industriais são elevadas proporcionando efluentes tratados de boa qualidade,

que podem ser reaproveitados no circuito de beneficiamento do carvão. O efluente tratado pode ser, ainda, emitido aos corpos hídricos da região, ou utilizado em atividades de irrigação, abatimento de poeiras, entre outros, obedecendo aos padrões de qualidade determinados pelas resoluções nacionais e estaduais.

Tabela 7. Tratamento ativo de DAM no Brasil: parâmetros comparativos entre a flotação e a sedimentação lamelar.

Parâmetros	Flotação	Sedimentação lamelar
Taxa de aplicação, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	9,0	5,0
Tempo de residência, min	40	90
Custo de operação, $\text{R}\$. \text{m}^{-3}$	1,0	0,5
Custo de investimento, $\text{R}\$. \text{m}^{-3}$	3.000	1.900
Consumo de energia, $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$	0,7	0,3
Área total da planta, m^2	600	450

Floculação seletiva

A floculação seletiva é uma alternativa conhecida desde a década de 60 e tem tido um êxito relativo em função de diversos problemas, entre os quais a falta de seletividade, principalmente, devido à presença de partículas mistas. Existem poucas aplicações industriais deste mecanismo, sendo a mais conhecida a floculação seletiva de minerais de ferro, que é utilizada não como uma operação de tratamento, mas sim como uma operação que auxilia a flotação reversa da ganga (quartzito).

Existe um grande número de publicações que investigam este mecanismo e tem como objetivo viabilizar suas aplicações.

Entretanto, as aplicações industriais ainda são muito similares e restringem-se à:

- floculação seletiva de minerais de ferro, com adição de amido como reagente floculante como operação unitária de depressão na flotação invertida (reversa) de ganga silicosa;
- floculação seletiva de Silvinita (*potash*) que é muito utilizada no Canadá pelas empresas Terck Cominco[®]. Neste processo, a Silvinita é floculada com uma poliacrilamida não-iônica e a separação S/L é realizada por sedimentação. Em seguida, o material silicoso de ganga é flotado com um coletor catiônico.

Aplicações da floculação seletiva em sulfetos e óxidos de cobre ainda estão limitadas a estudos de laboratório e piloto.

A floculação seletiva é baseada na adsorção-agregação específica de um componente mineral com um floculante polimérico, deixando em suspensão os componentes restantes. Em geral, este processo possui vários problemas de seletividade e, por isso, não apresenta viabilidade para aplicações industriais.

O problema de seletividade deve-se às dificuldades de encontrar polímeros floculantes realmente seletivos e de controlar alguns parâmetros físicos e hidrodinâmicos desfavoráveis em escala industrial como, por exemplo, moagem-contaminação cruzada, co-floculação, limpeza dos flocos. Os floculantes e as técnicas empregadas e reportadas para este processo são:

- polímeros com seletividade natural. Exemplo: amidos gelatinizados com NaOH;

- polímeros que se adsorvem por interação química com sítios ou grupos superficiais nas partículas minerais;
- polímeros quelantes ou polímeros com grupos (radicais) quelantes inseridos na estrutura química da macromolécula. Estes polímeros deveriam ser os mais seletivos, porém, os vários estudos existentes são em escala de laboratório e não apresentam aplicabilidade industrial;
- polímeros hidrofóbicos ou semi-hidrofóbicos. Neste caso, a adsorção ocorre por forças hidrofóbicas que são específicas entre os floculantes e os minerais com hidrofobicidade natural ou induzida.

A separação da fase floculada da dispersa é possível através das seguintes técnicas:

- sedimentação dos flocos;
- separação em hidrociclones, mesas ou espirais. Para este caso, utilizam-se floculantes de alto peso molecular que formam flocos resistentes ao cisalhamento nestes equipamentos. Flotação convencional, colunar ou utilizando microbolhas (flotação por ar dissolvido). As colunas apresentam maior capacidade de flotar flocos formados com polímeros floculantes do que as células convencionais.

A Figura 16 mostra um esquema das etapas de um processo de floculação seletiva e possibilidades de separação sólido/líquido.

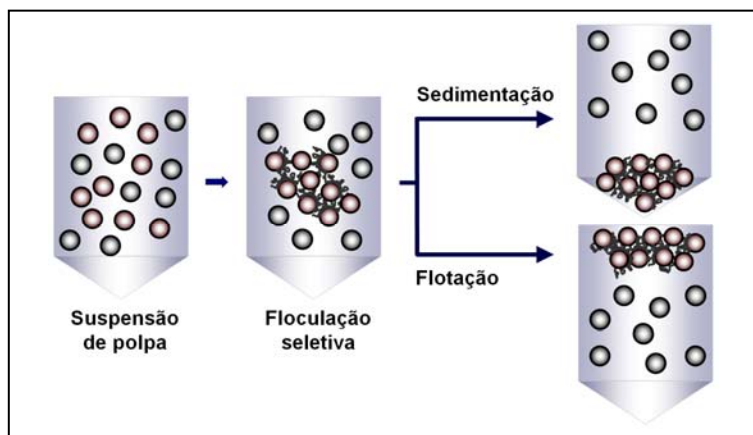


Figura 16. Etapas da floculação seletiva: dispersão, floculação e sedimentação.

No tratamento integrado de floculação seletiva de minérios de ferro, seguida de flotação, existe uma fração de rejeito que inclui partículas grossas e finas de óxidos de ferro que, normalmente, é disposta em bacias de sedimentação para posterior tratamento e/ou recuperação. Estas frações representam um prejuízo econômico significativo às empresas mineradoras (WEISSENBORN *et al.*, 1994) e o rejeito acumulado ainda pode ocasionar problemas ambientais (SHARMA e AL-BUSAIDI, 2001; SCHUBERT *et al.*, 2003).

O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de minério de ferro, sendo um dos maiores produtores e exportadores às indústrias siderúrgicas de distintos países. Entretanto, as reservas de minério de ferro, com elevados teores, estão em processo de exaustão, tornando-se necessário considerar a viabilidade técnica e econômica de concentração destas lamas de ferro depositadas em bacias de rejeitos (FERREIRA *et al.*, 2002).

Na maioria das mineradoras de ferro brasileiras, localizadas, principalmente, no Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais, 45% da alimentação diária (correspondente a 8000 toneladas), é despejada em bacias de rejeito sob a forma de lamas que possuem teores de ferro maiores e de sílica menores do que nas correntes de alimentação (MARTINS *et al.*, 2002).

Dentro deste contexto, a floculação seletiva apresenta-se como um dos mecanismos tradicionalmente utilizados para agregar, seletivamente, estas partículas minerais com formação de flocos pela adição de polímeros (naturais), provenientes, principalmente, dos grãos de amido de milho e mandioca, (WEISSEBORN *et al.*, 1995; WEISSEBORN, 1996; PAVLOVIC e BRANDAO, 2003) que permitem a floculação e separação seletiva de minerais, como ferro, alumínio e potássio. Nestes processos, são utilizadas, basicamente, as etapas de dispersão das partículas, adsorção seletiva do polímero nas partículas de interesse com formação de flocos e separação dos agregados. Este tipo de agregação também é amplamente utilizado para beneficiar caulim visando a sua aplicação na manufatura de papel (Da LUZ e CHAVES, 2000).

Vários trabalhos objetivam a floculação seletiva de sistemas minerais (RUBIO e FUERSTENAU, 1980; DRZYMALA e FUERSTENAU, 1981; PASCOE e DOHERTY, 1997; SHIBATA e FUERSTENAU, 2003; LIU *et al.*, 2006), principalmente, no beneficiamento de minérios de ferro. Entretanto, além do processamento mineral, esta agregação também é utilizada em sistemas coloidais e biológicos como, por exemplo, purificação de cerâmicas pulverizadas, separação de partículas e íons perigosos provenientes de resíduos químicos e remoção de componentes nocivos à saúde, provenientes da polpa do papel.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e a todos os alunos que atuam ou já atuaram no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) com muita integração e metodologia científica.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, Sixth edition. New York, 1997.
- ALDRICH, C.; FENG, D. The effect of mothers on bubble size distributions in flotation pulp phases and surface froths. *Minerals Engineering* 13 (10-11): 1049-1057, 2000.
- BARANY, S. Kinetics of flocculation by polymers. *Flotation and Flocculation: From Fundamentals to applications*. Ralston, J.; Miller, J.; Rubio, J., 51-58. Kailua-Kona, Hawaii, 2002.
- BEEBY, J. P.; NICOL, S. K. Concentration of oil-in-water emulsion using the air-sparged hydrocyclone. *Filtration & Separation* 30 (2): 141-146, 1993.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research* 41 (11): 2301-2324, 2007.
- BRATBY, J. L. *Coagulation and flocculation in water e wastewater treatment*. International Water Association Second edition. 2008.
- BURNS, J. L.; YAN, Y.; JAMESON, G. J.; BIGGS, S. Relationship between interaction forces e the structural compactness of depletion flocculated colloids. *Colloids e Surfaces A: Physicochemical e Engineering Aspects* 162: 262-276, 1999.
- BURNS, J. L.; YAN, Y.; JAMESON, G. J.; BIGGS, S. The effect of molecular weight of nonadsorbing polymer on the structure of depletion induced flocs. *Journal of Colloid e Interface Science* 247: 24-31, 2002.
- BURNS, J. L.; YAN, Y. D.; JAMESON, G. J.; BIGGS, S. A comparison of the fractal properties of salt-aggregated and polymer-flocculated colloidal particles. *Progress in Colloid and Polymer Science* 110: 70-75, 1998.
- CARISSIMI, E. Reator gerador de flocos – RGF: concepção e desenvolvimento básico. Pós-Graduação em Engenharia de

Minas, Metalúrgica e de Materiais Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Mestre, 2003.

CARISSIMI, E. Desenvolvimento do reator gerador de flocos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

CARISSIMI, E.; MILLER, J. D.; RUBIO, J. Characterization of the high kinetic energy dissipation of the Floccs Generator Reactor (FGR). *International Journal of Mineral Processing* 85 (1-3): 41-49, 2007.

CARISSIMI, E.; RUBIO, J. The floccs generator reactor-FGR: a new basis for flocculation and solid-liquid separation. *International Journal of Mineral Processing* 75 (3-4): 237-247, 2005a.

CARISSIMI, E.; RUBIO, J. Reator gerador de flocos e processo para tratamento de efluentes. Brasil. PI: 0406106-3, 2005b.

CHURAEV, N. V. Surface forces e their role in mineral processing. XVII International Mineral Processing Congress. Dresden, Germany, 1991.

COLIC, M.; MORSE, D. E.; MORSE, W. O.; MARTHERLY, T. G.; CARTY, S.; MILLER, J. D. Air Sparged Hydrocyclone to Gas Energy Mixing (GEM) Flotation. *Froth Flotation – Dissolved Air Flotation: Bridging the Gap*. Tahoe 2001.

COLOMER, J.; PETERS, F.; MARRASÉ, C. Experimental analysis of coagulation of particles under low-shear flow. *Water Research* 39: 2994-2999, 2005.

CSEMPESZ, F. Enhanced flocculation of colloidal dispersions by polymer mixtures. *Chemical Engineering Journal* 80 (1-3): 43-49, 2000.

DA LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 2000.

- DA ROSA, J. J. Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- DA ROSA, J. J.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. Condicionamento em alta intensidade para aumentar a recuperação de finos de minérios por flotação. XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e I Simpósio de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral. São Paulo, Brasil. 2: 21, 1998.
- DA ROSA, J. J.; RUBIO, J. The FF (flocculation-flotation) process. *Minerals Engineering* 18 (7): 701-707, 2005.
- DAI, Z.; LU, S. Hydrophobic interaction in flocculation and flotation 2. Interaction between non-polar oil drop and hydrophobic mineral particle. *Colloids and Surfaces* 57 (1): 61-72, 1991.
- DAS, K. K.; SOMASUNDARAN, P. A kinetic investigation of the flocculation of alumina with polyacrylic acid. *Journal of Colloid e Interface Science* 271: 102-109, 2004.
- DI BERNARDO, L. Métodos de técnicas de tratamento de água. ABES, Primeira edição. Rio de Janeiro, Brasil, 1993.
- DOBIÁS, B.; STECHEMESSER, H. Coagulation and flocculation. Marcel Dekker Inc, Second edition. New York, 2005.
- DRZYMALA, J.; FUERSTENAU, D. W. Selective flocculation of hematite in the hematite-quartz-ferric ion-polyacrylic acid system. Part 1, activation and deactivation of quartz. *International Journal of Mineral Processing* 8 (3): 265-277, 1981.
- ENGEL, M. D.; MIDDLEBROOK, P. D.; JAMESON, G. J. Advances in the study of high intensity conditioning as a means of improving mineral flotation performance. *Minerals Engineering* 10 (1): 55-68, 1997.
- ENGLERT, A. H.; SANTOS, C. C. D.; GOBBI, S. A.; RUBIO, J. Adsorbing flocs in expanded/fluidised bed reactors: A new basis

for pollutants removal. *Minerals Engineering* 19 (9): 918-924, 2006.

ENGLERT, H. A. Adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados e uso em reator de leito expandido/fluidizado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

FAN, A.; TURRO, N. J.; SOMASUNDARAN, P. A study of dual polymer flocculation. *Colloids e Surfaces A: Physicochemical e Engineering Aspects* 162: 141-147, 2000.

FUERSTENAU, D. W.; HEALY, T. W. Principles of mineral flotation in adsorptive bubble separation techniques. Academic Press, First edition. New York, 1972.

FURUSAWA, K.; UEDA, M.; NASHIMA, T. Bridging e depletion flocculation of synthetic latices induced by polyelectrolytes. *Colloids e Surfaces A: Physicochemical e Engineering Aspects* 153: 575-581, 1999.

GLOVER, S. M.; YAN, Y.-D.; JAMESON, G. J.; BIGGS, S. Bridging flocculation studied by light scattering and settling. *Chemical Engineering Journal* 80 (1-3): 3-12, 2000.

GREGORY, J. Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. *Colloids and Surfaces* 31: 231-253, 1988.

GREGORY, J. The density of particle aggregates. *Water Science and Technology* 36 (4): 1-13, 1997.

HAARHOFF, J.; EDZWALD, J. K. Modelling of floc-bubble aggregate rise rates in dissolved air flotation. *Water Science e Technology* 43 (8): 175-183, 2001.

HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. Waste treatment e disposal. Royal Society of Chemistry, Second edition. Cambridge, 1995.

- HUGHES, M. A. Coagulation and flocculation – Part I. Solid-Liquid Separation. Svarovsky, L., Butterworth-Heinemann. 4th: New York, 2000.
- HUNTER, R. J. Foundations of colloid science. Oxford University Press, Second edition. New York, 2001.
- ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and surface forces with applications to colloidal and biological systems. Academic Press, Second edition. 1992.
- IUPAC. International Union of Pure e Applied Chemistry. Compendium of Chemical Terminology. 62: 2188, 1990.
- JENKINS, P.; SNOWDEN, M. Depletion flocculation in colloidal dispersions. *Advances in Colloid e Interface Science* 68: 57-95, 1996.
- KAMIBAYASHI, M.; OGURA, H.; OTSUBO, Y. Shear-thickening flow of nanoparticle suspensions flocculated by polymer bridging. *Journal of Colloid and Interface Science* 321 (2): 294-301, 2008.
- KIM, E. K.; WALKER, H. W. Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 194: 123-130, 2001.
- KITCHENER, J. A. Principles of action of polymeric flocculants. *British Polymer Journal* 4: 217-229, 1972.
- KITCHENER, J. A. Flocculation in mineral processing. *Scientific Basis of Flocculation* NATO Advanced Study Institute Series. 1978.
- KOETZ, J.; KOEPKE, H.; SCHMIDT-NAAKE, G.; ZARRAS, P.; VOGL, O. Polyanion-polycation complex formation as a function of the position of the functional groups. *Polymer* 37 (13): 2775-2781, 1996.
- KONTOPOULOS, A. Acid mine drainage control. Em: Effluent Treatment in the Mining Industry. *Effluent Treatment in the*

- Mining Industry. Castro, S. H.; F., V.; Sánchez, M. A., University of Concepción. Chile, 1998.
- LASKOWSKI, J. S. Oil assisted fine particle processing. Developments in Mineral Processing Colloid Chemistry in Mineral Processing. Laskowski, J. S.; Ralston, J., Elsevier. 361-394. Amsterdam, 1992.
- LELINSKI, D. ASH flotation of dispersed oil droplets – A model system for bitumen flotation from tar sand. Utah: 125, 1993.
- LETTERMAN, R. D. Water quality e treatment: A handbook of community: Water supplies. McGraw-Hill, Fifth edition. 1999.
- LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. Edgard Blücher Ltda, Fourth edition. São Paulo, 2000.
- LI, T.; ZHU, Z.; WANG, D.; YAO, C.; TANG, H. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. Powder Technology 168 (2): 104-110, 2006.
- LINS, F. F.; ADAMIAN, R. Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais. Centro de Tecnologia Mineral/MCT, Third edition. Rio de Janeiro, 2000.
- LIU, Q.; WANNAS, D.; PENG, Y. Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation. International Journal of Mineral Processing 80 (2-4): 244-254, 2006.
- MC CORMICK, C. L. Structural design of water-soluble copolymer. Water-soluble Polymers. Synthesis, solution properties and applications
- MC CORMICK, S. W.; MC CORMICK, C. L.; BUTLER, G. B., American Chemical Society Series. Washington, 1991.
- MENEZES, C. T. B.; SANTO, E. L.; RUBIO, J.; DA ROSA, J.; LEAL, F. L.; GALATO, S. L.; IZIDORO, G. Tratamento de drenagem ácida de mina: Experiência da Carbonífera Metropolitana. XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Florianópolis - SC, 2004.

- METCALF; EDDY. Wastewater engineering: Treatment and reuse. Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, D. H.; Eddy, M. McGraw Hill, Third edition. 2003.
- MILLER, J. Surface chemistry of oil/soil/water systems for improved oil removal from contaminated soil by air-sparged hydrocyclone flotation. Environmental Protection Agency, 2001.
- MORELLI, E. B. Reúso de água na lavagem de veículos. Escola Politécnica. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2003.
- MOUDGIL, B. M.; SPRINGGATE, M. E. Characterization of Floccs for Solid/Liquid Separation Processes. Solid/Liquid Separation: Waste Management and Productivity Enhancement. Muralidhara, H. S., 246-253.1993.
- NEGERI, T.; BOISCLAIR, M.; COTNOIR, D. Flotation pulp conditioning intensity determination e scale-up considerations XXII International Mineral Processing Congress. Turkey, 2006.
- NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J. Colloidal science of flotation. Marcel Dekker, Third edition. New York, 2004.
- OVENDEN, C.; XIAO, H. Flocculation behaviour e mechanisms of cationic inorganic microparticle/polymer systems. Colloids e Surfaces A: Physicochemical e Engineering Aspects 197: 225-233, 2002.
- OWEN, A. T.; FAWELL, P. D.; SWIFT, J. D.; LABBETT, D. M.; BENN, F. A.; FARROW, J. B. Using turbulent pipe flow to study the factors affecting polymer-bridging flocculation of mineral systems. International Journal of Mineral Processing 87 (3-4): 90-99, 2008.
- OWEN, J. J.; MORSE, D. E.; MORSE, W. O.; JOVINE, R. New developments in flotation equipment for water treatment systems. Advances in Flotation Technology. Parekh, B. K.; Miller, J. D., Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Littleton, 1999.
- PASCOE, R. D.; DOHERTY, E. Shear flocculation and flotation of hematite using sodium oleate. International Journal of Mineral Processing 51 (1-4): 269-282, 1997.

- PAVLOVIC, S.; BRANDAO, P. R. G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. *Minerals Engineering* 16 (11): 1117-1122, 2003.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill, Eighth edition. United States of America, 2007.
- PETZOLD, G.; MENDE, M.; LUNKWITZ, S.; SCHWARZ, S.; BUCHHAMMER, H.-M. Higher efficiency in the flocculation of clay suspensions by using combinations of oppositely charged polyelectrolytes. *Colloids e Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 218: 47-57, 2003.
- PIECH, M.; WALZ, J. Y. Depletion interactions produced by nonadsorbing charged and uncharged spheroids. *Journal of Colloid and Interface Science* 232 (1): 86-101, 2000.
- PODGORNIK, R.; LICER, M. Polyelectrolyte bridging interactions between charged macromolecules. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 11 (5): 273-279, 2006.
- POON, W. C. K.; PIRIE, A. D.; PUSEY, P. N. Gelation in colloid-polymer mixtures. *Faraday Discussions of the Chemical Society* 101: 65-76, 1995.
- RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. New basis for measuring the size distribution of bubbles. *Minerals Engineering* 16 (8): 757-765, 2003.
- RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing* 82 (1): 1-13, 2007.
- RUBIO, J. Adsorption and flocculation by poly(ethylene oxide): Mechanisms and application. Department of Mining and Mineral Technology. London, Imperial College of University of London, 1977.
- RUBIO, J. Carvão mineral – Caracterização e beneficiamento. Nova linha Artes Gráficas, First edition. Porto Alegre, 1988.

- RUBIO, J. Carvão mineral – Caracterização e beneficiamento. Nova linha Artes Gráficas, First edition. Porto Alegre, 1998.
- RUBIO, J. Unconventional Flocculation e Flotation. Fundamentals to Applications, Proceedings from Strategic Conference and Workshop. Ralston, J.; Miller, J.; Rubio, J., 15. Hawai, 2003.
- RUBIO, J. Efluentes en la mira. Revista Induambiente - Descontaminacion Industrial, Recursos Energeticos y Ecologia. 15: 5, 2007.
- RUBIO, J.; CARISSIMI, E.; ROSA, J. Flotation in water e wastewater treatment e reuse: recent trends in Brazil. International Journal of Environment e Pollution 30 (2): 193-207, 2007.
- RUBIO, J.; DA ROSA, J.; R., B. Tratamento e recirculação de águas de lavagem de veículos. Brasil. PI: 0006390-8, RPI 1691, 2003.
- RUBIO, J.; FUERSTENAU, D. W. Floculação e floculação seletiva em um sistema hematita/quartzo. Metalurgia ABM 36 (276): 747-751, 1980.
- RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. Minerals Engineering 15 (3): 139-155, 2002.
- RUBIO, J.; TESSELE, F. Tratamento de efluentes líquidos no setor minero-metalúrgico. Tratamento de Minérios. Araújo, A.; Valadão, G., Editora da Universidade Federal de Minas Gerais. 17. Minas Gerais, 2004.
- RUBIO, J.; ZANETI, R. N. Reúso de água de lavagem de ônibus via floculação-flotação. Revista Saneamento Ambiental. 132: 6, 2008.
- RULYOV, N. N. Hydrodynamic destruction of waste emulsions in the process of their separation through ultra-flocculation and micro-flotation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 152 (1-2): 11-15, 1999.

- RULYOV, N. N. Turbulent microflotation: theory and experiment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 192 (1-3): 73-91, 2001.
- SABAH, E.; CENGİZ, I. An evaluation procedure for flocculation of coal preparation plant tailings. *Water Research* 38 (6): 1542-1549, 2004.
- SABAH, E.; YÜZER, H.; ÇELİK, M. S. Characterization and dewatering of fine coal tailings by dual-flocculant systems. *International Journal of Mineral Processing* 74 (1-4): 303-315, 2004.
- SALVATO, J. A.; NEMEROW, N. L.; AGARDY, F. J. *Environmental engineering*. Copyright by John Wiley & Sons, Fifth edition. New Jersey, 2003.
- SERPA, A. L.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Adsorption onto fluidized powdered activated carbon flocs-PACF. 39: 885-888, 2005.
- SERPA, A. L. W. Adsorção de fenol e de azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Doutorado, 2000.
- SHAW, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. Butterworth Heinemann, Fourth edition. Oxford, 1992.
- SHIBATA, J.; FUERSTENAU, D. W. Flocculation and flotation characteristics of fine hematite with sodium oleate. *International Journal of Mineral Processing* 72 (1-4): 25-32, 2003.
- SILVEIRA, A. N.; SILVA, R. D.; RUBIO, J. Técnicas para tratamento e alternativas de reúso de águas ácidas de minas de carvão. VI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - ABES-RS e PUCRS/FENG. Porto Alegre, 2008.
- SOLBERG, D.; WÄGBERG, L. Adsorption and flocculation behavior of cationic polyacrylamide and colloidal silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 219 (1-3): 161-172, 2003.

- SONG, S.; LU, S. Theory e applications of hydrophobic flocculation technology. Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress. Rome, 2000.
- STEMME, S.; ÖDBERG, L.; MALMSTEN, M. Effect of colloidal silica and electrolyte on the structure of an adsorbed cationic polyelectrolyte layer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 155 (2-3): 145-154, 1999.
- SUN, W.; HU, Y.-H.; DAI, J.-P.; LIU, R.-Q. Observation of fine particle aggregating behavior induced by high intensity conditioning using high speed CCD. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16 (1): 198-202, 2006.
- SVAROVSKY, L. Solid-Liquid separation. Butterworth-Heinemann, Fourth edition. 2000.
- TEIXEIRA, P. C. Emprego da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavagem de veículos visando a reciclagem da água. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Campinas, Universidade Estadual de Campinas. Mestrado, 2003.
- TESTA, F.; RUBIO, J. O condicionamento em alta intensidade como alternativa real para o aumento da recuperação de partículas finas. *Revista Brasil Mineral.* 278: 7, 2008.
- TRIPATHY, T.; DE, B. R. Flocculation: A new way to treat the waste water. *Journal of Physical Sciences* 10: 34, 2006.
- VALDERRAMA, L.; RUBIO, J. High intensity conditioning and the carrier flotation of gold fine particles. *International Journal of Mineral Processing* 52 (4): 273-285, 1998.
- WARREN, L. J. Shear-flocculation. *Developments in Mineral Processing*. Laskowski, J. S.; Ralston, J., Elsevier. 12: 21. Amsterdam, 1992.
- WEISSEBORN, P. K.; WARREN, L. J.; DUNN, J. G. Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 99 (1): 11-27, 1995.

- WEISSENBORN, P. K. Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flocculation of ultrafine iron ore. *International Journal of Mineral Processing* 47 (3-4): 197-211, 1996.
- YAN, Y.-D.; BURNS, J. L.; JAMESON, G. J.; BIGGS, S. The structure and strength of depletion force induced particle aggregates. *Chemical Engineering Journal* 80 (1-3): 23-30, 2000.
- YOON, R.-H.; RAVISHANKAR, S. A. Application of extended DLVO theory: Effect of octanol on the long-range hydrophobic forces between dodecylamine-coated mica surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 166 (1): 215-224, 1994.
- YOON, S.-Y.; DENG, Y. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (1): 139-145, 2004.
- YU, J.; WANG, D.; GE, X.; YAN, M.; YANG, M. Flocculation of kaolin particles by two typical polyelectrolytes: A comparative study on the kinetics and floc structures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 290 (1-3): 288-294, 2006.
- ZHOU, Z. A.; XU, Z.; FINCH, J. A. On the role of cavitation in particle collection during flotation - a critical review. *Minerals Engineering* 7 (9): 1073-1084, 1994.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2010, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-59 - Influência do Níquel na Biorremediação de Solo Tropical Multicontaminado com Hidrocarbonetos de Petróleo e na Estrutura da Comunidade Microbiana. Natália Franco, Rodrigo Gouvêa Taketani, Selma Gomes Ferreira Leite, Andrea Camardella de Lima Rizzo, Siu Mui Tsai e Cláudia Duarte da Cunha, 2010.

STA-58 - Monitoramento da Atenuação Natural de Solos Artificialmente Contaminados com Óleo Diesel B0 e B4. Cláudia Affonso Barros, Andréa Camardella de Lima Rizzo, Claudia D. da Cunha e Eliana Flávia Camporese Sérvulo, 2010.

STA-57 - Resíduos de origem eletrônica. Fábio Henrique Silva dos Santos e Carlos Eduardo Gomes de Souza, 2010.

STA-56 - Avaliação da biodisponibilidade de contaminantes orgânicos em solo contaminado. Maria Clara S. C. L. Telhado, Selma Gomes Ferreira Leite, Andréa Camardella de Lima Rizzo, Danielle Reichwald e Claudia D. da Cunha, 2010.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3867-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.