

28

CETEM

Série Tecnologia Ambiental

Flotação Aplicada à Remoção de Metais Pesados

**Maurício Leonardo Torem
Rui de Góes Casqueira**

Presidência da República

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA

Vice-Presidente

Ministério da Ciência e Tecnologia

ROBERTO AMARAL

Ministro da Ciência e Tecnologia

WANDERLEY DE SOUZA

Secretário Executivo

MILTON COELHO DA SILVA NETO

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

GILDO DE ARAÚJO SÁ CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

Diretor do CETEM

ARNALDO ALCOVER NETO

Coordenador de Análises Minerais

AUGUSTO WAGNER PADILHA MARTINS

Coordenador de Planejamento e Gestão Operacional

CARLOS CESAR PEITER

Coordenador de Apoio a Pequenas e Médias Empresas

COSME ANTONIO DE MORAES REGLY

Coordenador de Administração

FERNANDO FREITAS LINS

Coordenador de Inovação Tecnológica

ROBERTO CERRINI VILLAS BÔAS

Coordenador de Desenvolvimento Sustentável

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN

Flotação aplicada à remoção de metais pesados

MAURÍCIO LEONARDO TOREM

Eng. Metalúrgico, M.Sc. – PUC/RJ
D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de
Materiais – UFRJ

RUI DE GÓES CASQUEIRA

Eng. Químico – UFRRJ
M.Sc. em Engenharia Química – UFSCar

CETEM / MCT
2003

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

RICARDO MELAMED

Editor

LUIZ GONZAGA SANTOS SOBRAL

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Juliano Peres Barbosa (CETEM), Marisa B. de M. Monte (CETEM),
Paulo Sérgio Moreira Soares (CETEM),
Saulo Rodrigues P. Filho (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 minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e
recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidas, ao
menos em parte, no CETEM

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

Jackson de F. Neto COORDENAÇÃO EDITORIAL

Vera Lúcia Ribeiro CAPA

Dayse Lúcia Moraes Lima **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA**

Torem, Maurício Leonardo

Flotação aplicada à remoção de metais pesados/Maurício L. Torem,
Rui de Goes Casqueira/. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003.

75 p. (Série Tecnologia Mineral, 28)

1.Flotação. 2. Metais pesados. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título,
III. Série. IV. Casqueira, Rui de Góes

ISBN 85-7227-182-1

ISSN 0103-7374

CDD 622.752

Sumário

Resumo	6
Abstract	7
1. Introdução	8
2. Aspectos fundamentais da flotação iônica	13
2.1 Flotação iônica	13
2.3 Flotação de precipitados	15
2.4 Flotação de colóides	15
3. Conceitos fundamentais	17
4. Influência dos parâmetros químicos no processo	20
4.1 Tipo e concentração de coletor e coligante	20
4.2 Introdução de agente quelatante	24
4.3 Tipo e concentração de espumante	26
4.4 Efeito do pH	30
4.5 Efeito da força iônica	32
5. Influência dos parâmetros físicos	39
5.1 Espuma - altura e drenagem	39
5.2 Altura da camada de espuma	41
5.3 Porosidade / tamanho da Bolha	42
5.4 Métodos de geração de bolhas	43
5.5 Vazão de gás	48
5.6 Temperatura	49
6. Mecanismos que governam o processo de flotação iônica	50
7. Análise da cinética do processo	53
8. Estudos de flotação envolvendo soluções contendo metais pesados	56
9. O potencial tecnológico de aplicação	58
9.1 Aplicações em química analítica	58
9.2 Recuperação de metais preciosos de soluções diluídas de lixívia ou recicladas	59
9.3 Tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados / tóxicos em baixas concentrações.	59
10. Considerações finais	62
Referências bibliográficas	63

Resumo

A tecnologia de tratamento dos efluentes líquidos que contêm metais pesados vem sofrendo os ajustes necessários para o enquadramento do efluente tratado às rigorosas normas ambientais vigentes. Tais ajustes implicam na utilização de técnicas alternativas, que operam dentro da seqüência do processo de tratamento como complemento das técnicas tradicionais, que são, em geral, ineficientes quando trabalham com efluentes contendo metais em baixíssimas concentrações (10^{-4} a 10^{-7} mol.dm⁻³). A flotação surge então como uma técnica eficiente na remoção de metais em baixas concentrações. Este trabalho visa colaborar na abordagem do fenômeno da flotação aplicada à remoção de metais pesados desde seus fundamentos teóricos até suas potenciais aplicações permeando as possíveis variações quanto à manipulação dos parâmetros do processo.

Abstract

Among the most important parameters which have to be examined, when treated waste waters are going to be recycled, is their content of heavy / toxic metals, due to ever decreasing metal disposal limits. For this reason, the examination of effective and innovative wastewater treatment methods becomes an important need. Based on these considerations, the aim of this paper is to present a review on the fundamentals and technical aspects of ion flotation, precipitate flotation and adsorbing colloid flotation applied to the removal of toxic metals in low concentrations, typically between 10^{-7} to 10^{-4} mol.dm⁻³, from liquid effluent streams. The fundamental aspects of the physical and chemical parameters that affect the removal of heavy metals by flotation are discussed.

1. Introdução

A extração de um determinado metal é normalmente viabilizada pelo seu preço no mercado consumidor. Minérios de baixo teor podem ser extraídos economicamente através de vários métodos, incluindo situações onde o completo acesso ao mineral-minério requer a remoção de grandes volumes de capeamento e rocha estéril. Os minerais de interesse geralmente encontram-se amplamente disseminados na rocha hospedeira e sua recuperação requer moagem fina e processamento sofisticado. Conseqüentemente, cerca de 90% do material tratado é descartado, principalmente sob a forma de lamas, contendo, além de íons metálicos, reagentes químicos orgânicos. A disposição final desses rejeitos pode representar grande potencial de degradação ambiental, alterando a qualidade físico-química da água, reduzindo a biodiversidade, contaminando os organismos vivos, além de causar sérios problemas à saúde pública (1).

A contaminação de águas por metais pesados (Pb, Cd, As, Hg, etc.) vem recebendo uma grande atenção por parte dos ambientalistas no que diz respeito à sua toxicidade em relação ao meio aquático e à vida humana. A poluição por metais pesados resulta de diferentes atividades econômicas, a maioria delas industriais, muito embora fontes como atividades agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos também contribuam para a liberação de metais pesados no ambiente (2). Esses elementos são liberados ou transportados em ambientes aquáticos ou terrestres, principalmente sob a forma dissolvida ou como particulados, e podem alcançar altas concentrações, particularmente próximo a ponto de lançamento dos efluentes.

Os metais sob a forma dissolvida podem apresentar-se como íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados. As partículas em suspensão podem ser constituídas de compostos como hidróxidos, óxidos, silicatos, etc. e, raramente, como metais individuais.

Dentre os metais, a literatura define 59 elementos como metais pesados, sendo que deste total 17 são classificados como

altamente tóxicos (1). Dentre estes, 9 têm recebido atenção especial pelo seu grau de toxicidade e pelas taxas que estão sendo introduzidas no ambiente. A Tabela 1 apresenta a classificação dos metais pesados mais importantes pelo grau de toxicidade e pelas taxas de introdução no ambiente.

Embora estes fatores possam afetar a toxicidade dos metais, existem aqueles que independentemente destas condições, possuem grau de toxicidade elevado e também dependem da concentração em que são introduzidos no meio ambiente.

Tabela 1: Metais pesados mais importantes pelo grau de toxicidade e pelas taxas de introdução no ambiente (1).

Metais classificados como muito tóxicos e rapidamente absorvidos pelos organismos	Metais importantes pelas elevadas taxas de introdução no ambiente
Ag ⁺ , Au ⁺	Ag
Bi, Cd	Cd
Co, Cu	Cu
Hg ⁺ , Ni	Hg
Pb ⁺ , Pd ⁺	Ni
Pt ⁺ , Sb	Pb
Se ⁺ , Sn ⁺	Sb
Te ⁺ , Tl ⁺	Sn
Zn	Zn

* - alquil – metais estáveis em sistemas aquosos e passíveis de serem biometilados

Alguns fatores afetam a toxicidade dos metais pesados em relação à vida aquática, como (1):

1) a forma do metal na água;

2) a presença de outros metais ou substâncias reativas: como por exemplo, a reação de íons Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ com os íons Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, reduz a toxicidade destes últimos três. Efeito contrário pode ocorrer decorrente da presença de pares de metais, como Ni e Zn, Cd e Zn, Cu e Zn e Cu e Cd. Esses, quando juntos são mais tóxicos do que sua toxicidade individual cumulativa pode sugerir;

3) fatores ambientais como pH, temperatura, oxigênio dissolvido na água e luminosidade.

As principais atividades industriais que geram efluentes industriais contendo concentrações significativas de metais pesados são mostradas na Tabela 2.

Os efluentes líquidos industriais possuem uma composição química bastante complexa contendo compostos orgânicos e inorgânicos. O método mais utilizado no tratamento de efluentes líquidos, contendo matéria orgânica, é o biológico. No entanto, a presença de compostos inorgânicos pode inibir este processo. Neste caso, é necessário realizar uma etapa de tratamento químico antes da realização do tratamento biológico, visando a remoção desta carga inorgânica.

Tabela 2: Atividades industriais que geram emissão de poluentes metálicos (1, 3)

Setor Industrial	Metal Pesado							
	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papel								
Petroquímica								
Indústria de cloro e KOH (eletrolítica)								
Fertilizantes								
Refinaria de petróleo								
Indústrias de metais não ferrosos								
Veículos automotores e aviões								
Vidro, cimento, cerâmica								
Indústria têxtil								
Indústria de couros								
Usinas Siderúrgicas								
Usinas termoeletricas								

O tratamento clássico de efluentes, contendo metais pesados gerados pelas indústrias, envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, podendo ser feita, por exemplo, através da adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de precipitados sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (4, 5).

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa onde se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes através da adoção de procedimentos visando a menor geração/remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais. Como a recuperação de íons metálicos a partir de soluções diluídas utilizando os métodos clássicos é ineficiente e levando em consideração a política ambiental atual, métodos alternativos vêm sendo investigados, como por exemplo, a flotação iônica, visando assim a melhoria da qualidade ambiental e a recuperação de alguns compostos que possuam algum valor econômico.

A flotação é um método de separação que abrange inúmeras aplicações no campo do beneficiamento mineral, e nos últimos anos tem sido de fundamental importância para o tratamento de efluentes e na reciclagem de materiais, como papel e plástico (6, 7, 8). A flotação apresenta simplicidade, flexibilidade e eficiência na sua operação, requer pouco espaço físico, gera um pequeno e concentrado volume de lama e pode ser utilizada em pequena, média e larga escala (4, 5).

A flotação iônica pode ser empregada em soluções diluídas (lixívia, reciclagem, efluentes, etc.) contendo íons metálicos na ordem de 10^{-7} a 10^{-4} moles.dm⁻³ de indústrias mínero-metalúrgicas, alimentícias, químicas, etc., desde que os íons possam ser flotados e concentrados. Nesta técnica, espécies metálicas, chamadas de

coligantes, interagem com o coletor adicionado no sistema. Com a passagem ascendente de ar, o produto da interação coletor-coligante, chamado de "sublate", adsorve-se à superfície da bolha e é arrastado e retido na espuma, sendo removido fisicamente. A maior vantagem desta técnica, especialmente quando existem grandes volumes de efluentes a serem tratados, deve-se ao fato da quantidade requerida de coletor ser proporcional à quantidade de íons metálicos presentes e não ao volume de rejeito. Por outro lado, a maior desvantagem é a diminuição na eficiência do processo com o aumento da força iônica do sistema, devido à presença de diversos compostos inorgânicos e orgânicos (9). Esta desvantagem restringe a aplicabilidade das técnicas de separação por espumas no tratamento de efluentes líquidos, uma vez que estes efluentes, geralmente, apresentam alta força iônica.

Ao final do processo de flotação iônica, o coletor utilizado pode ser reciclado, tornando o processo mais viável economicamente. Além disso, nesta etapa o metal pode ser recuperado e reciclado, ou então, estabilizado ("inertizado") o suficiente para ser disposto em bacias de rejeitos (10). O complexo coletor-coligante, gerado no processo, pode ser decomposto através de precipitação com hidróxidos ou sulfetos ou ainda por eletrólise (10).

Esquemas foram sugeridos por diversos autores (11, 12) para a utilização da técnica de flotação iônica visando à concentração de alguns elementos. Apesar de diversos estudos em laboratório apresentarem a flotação iônica como uma técnica bastante promissora, este processo só foi implementado, até o momento, em escala piloto.

Devido às rigorosas políticas ambientais, o tratamento de efluentes de indústrias químicas, de alimentos, de corantes e o tratamento de esgoto estão se tornando área de aplicação cada vez mais freqüentes da flotação. Zouboulis e colaboradores (11) estudaram a aplicação de várias técnicas de flotação, inclusive a flotação iônica, de precipitados e de colóides ao tratamento de águas residuais. Devido aos resultados positivos obtidos, estes pesquisadores apontam estas técnicas como sendo adequadas a essa área de atuação.

2. Aspectos fundamentais da flotação iônica

Como pode ser visto na Figura III.1, existem diversos métodos específicos de flotação, entre os quais inclui-se a flotação iônica, de precipitados e de colóides (4, 13, 14, 15, 16, 17). Estes três tipos de flotação são técnicas similares e classificadas como técnicas de separação por espuma, onde o material desejado é carregado e concentrado na espuma que é formada durante o processo.

2.1 Flotação Iônica

O fenômeno de flotação iônica foi observado primeiramente por Langmuir e Schaeffer (apud 18) em 1937, quando verificaram que diminutas concentrações de íons metálicos alteravam significativamente a estabilidade das monocamadas de ácido esteárico na interface ar-água. Concluíram, então, que a alteração observada era controlada pela concentração de íons surfatantes e dos respectivos contra-íons. Contudo, foi somente em 1959 que Sebba (18), baseado no fenômeno observado por estes pesquisadores, propôs a técnica de flotação iônica como meio para concentrar íons pela formação de uma espuma na interface, bem drenada, rica em espécies metálicas, mediante o uso do surfatante adequado.

A base fundamental para este método consiste nas diferenças das atividades superficiais das várias substâncias que podem estar presentes em solução ou em suspensão. As espécies a serem removidas são, geralmente, íons inativos superficialmente, chamados de coligantes. Estes são removidos das soluções aquosas por meio da adição de surfatantes (coletores e espumantes), que são capazes de formar complexos hidrofóbicos. Quando a fase gasosa é borbulhada na solução, o complexo o coletor-coligante formado, conhecido como "sublate", adsorve-se na interface líquido-gás (19, 20, 21, 22, 23). O "sublate" alcança a superfície do líquido através da espuma que é formada e é removido, fisicamente, da solução.

Geralmente, o surfatante utilizado possui um grupo funcional iônico com carga oposta ao coligante; cátions e ânions são flotados com coletores aniônicos e catiônicos, respectivamente. Entretanto, é possível utilizar um coletor não iônico, de modo que este estabeleça uma ligação de coordenação com o coligante (21, 24). Neste processo, as concentrações dos coletores e coligantes são baixas, na ordem de 10^{-7} a 10^{-4} moles.dm⁻³. Se estas concentrações forem altas, o “sublate” pode precipitar antes do gás passar na solução e a flotação iônica realizada nestas condições passa a ter o comportamento de uma flotação de precipitados.

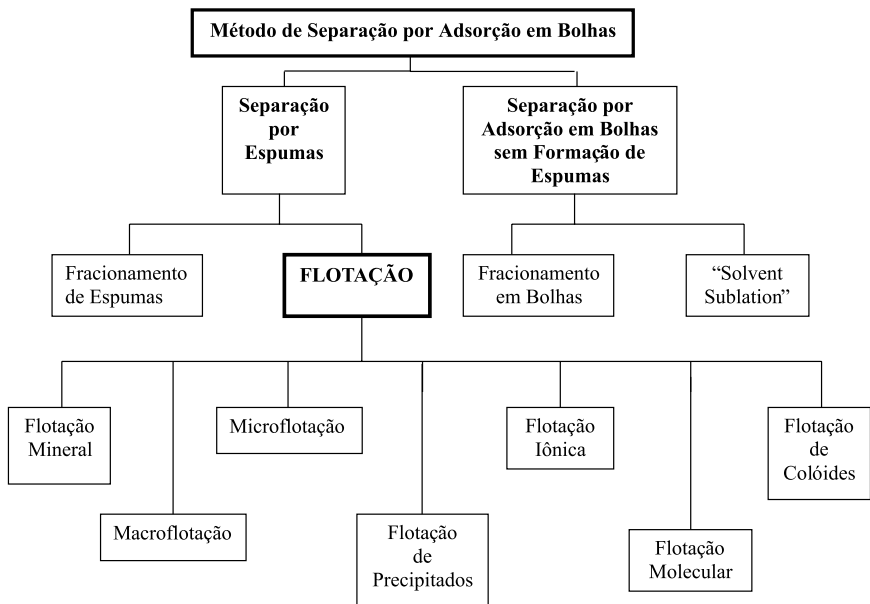


Figura 1: Esquema das técnicas de separação por adsorção em bolhas (13)

2.2 Flotação de precipitados

O princípio da flotação de precipitados é semelhante ao da flotação iônica. Nesta técnica, é necessária a execução de uma etapa preliminar onde as espécies iônicas em questão são precipitadas e posteriormente flotadas com o uso de um coletor adequado. A eficiência da flotação de precipitados depende da hidrofobicidade dos precipitados formados, podendo ser atingida pela formação de um composto quelatante insolúvel ou pela introdução de um surfatante (4, 25).

Esta técnica pode ser classificada em duas categorias (26, 27, 28):

1) **Flotação de precipitados de primeiro tipo:** As espécies iônicas a serem removidas são primeiro precipitadas com um reagente apropriado e após a precipitação, adiciona-se o coletor. O produto formado pode ser separado através da adsorção preferencial na interface líquido-gás. Por exemplo, o chumbo pode ser removido de uma solução diluída, precipitando-o como hidróxido e flotando o produto formado com o coletor dodecilamina.

2) **Flotação de precipitados de segundo tipo:** Neste caso, a utilização de coletor não é necessária, uma vez que dois íons hidrofílicos são precipitados para formar um composto hidrofóbico. Um exemplo deste tipo de flotação é a remoção de cobre e zinco com a adição de 8-hidroxiquinolina. O fenômeno vem sendo profundamente estudado (29 a 36) devido a sua vasta aplicabilidade em diversos segmentos da indústria metalúrgica/química.

2.3 Flotação de colóides

Esta técnica é similar a flotação de precipitados, sendo que a flotação de colóides envolve a adição de um coagulante (cloreto ou sulfato de alumínio ou ferro) para produzir um floco. As espécies iônicas de interesse adsorvem-se na partícula floculada e/ou coprecipitada através de interações eletrostáticas. Um surfatante é então adicionado adsorvendo a partícula floculada,

tornando-a hidrofóbica. O floco contendo os íons metálicos adsorvidos é removido através da flotação. Por exemplo, o arsênio trivalente pode ser removido com sulfato férrico (e/ou alumínio). A hidrólise do sulfato férrico produz o hidróxido férrico (sólido), no qual o arsênio adsorve-se, e com a adição do oleado de sódio como coletor, o arsênio pode ser removido (13).

3. Conceitos fundamentais

Galvin e colaboradores (37, 38) introduziram o conceito de recuperação máxima (R) para expressar a relação entre a máxima recuperação possível de uma espécie e a concentração de coletor utilizado. A curva de recuperação máxima é equivalente a uma curva de separação ideal, pois provê uma base sólida para a seleção de uma concentração adequada de coletor para o uso em sistemas contínuos.

Esta curva tem uma base termodinâmica fundamental, refletindo a partição do coletor entre as espécies iônicas presentes, isto é, a seletividade (37). Os dados experimentais desta curva são obtidos realizando-se uma série de experimentos em batelada em diferentes concentrações de coletor. Em cada experimento, o ensaio só termina quando a formação de espuma cessa, garantindo-se assim, a recuperação máxima da espécie desejada. Esta curva independe de condições experimentais precisas. Um exemplo de uma curva de recuperação máxima pode ser visto na Figura 2. A curva mostra a recuperação máxima de complexos de ouro a partir de um licor de lixívia, utilizando-se um sal quaternário de amônio. Através das curvas de recuperação máxima, pode-se obter maiores informações sobre a qualidade do produto obtido. Um dos parâmetros importantes é a razão de enriquecimento ou concentração (U), definida como a razão de concentração no produto de espuma e a concentração na alimentação de determinada espécie (25, 37). Altas razões de enriquecimento são características de espumas secas. Um conjunto típico de resultados é apresentado na Figura 3.

Pela Figura 3, pode-se observar que à medida que a concentração de coletor aumenta, a razão de enriquecimento aumenta até um máximo e diminui novamente. No entanto, o máximo da curva não corresponde a uma recuperação elevada e, conseqüentemente, não pode ser considerado como uma condição ótima. Este máximo é conseqüência do seguinte fator: à medida que a concentração de coletor aumenta, a recuperação aumenta até o limite de 100%; a partir deste ponto, um aumento na concentração arrasta uma quantidade maior de líquido para o produto

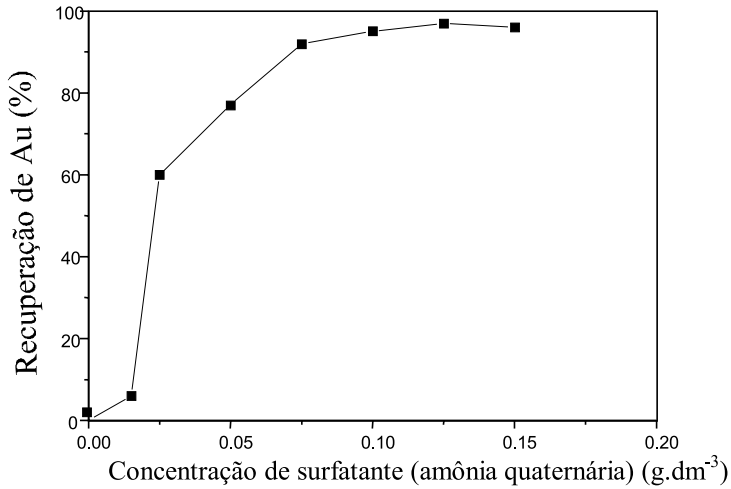


Figura 2: Curva de recuperação máxima de ouro a partir de um licor de lixívia, utilizando-se um sal quaternário de amônio (25).

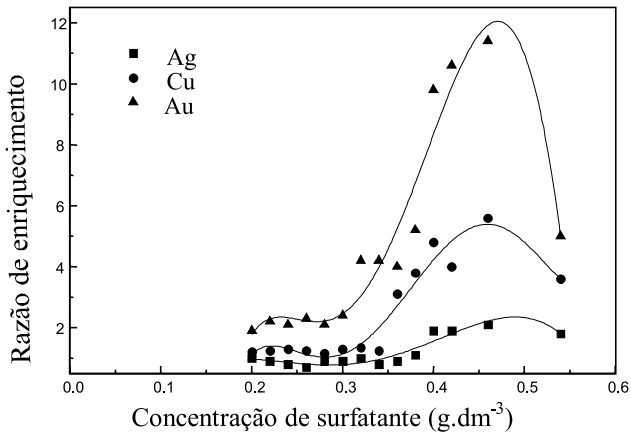


Figura 3: Razão de enriquecimento em função da concentração de surfatante para várias espécies (37)

de espuma, diminuindo a recuperação da espécie desejada (25, 37).

A redução de volume (V) é definida como a razão do volume de alimentação e o volume do produto, e diminui de acordo com o inverso dessa relação. A razão de enriquecimento pode ser obtida através do produto da redução de volume e da recuperação máxima (25, 37). Desta forma a seguinte relação pode ser descrita:

$$\mathbf{U = R \cdot V} \qquad \mathbf{(3.1)}$$

A condição ótima é o resultado da combinação da recuperação máxima e da redução de volume moderadamente elevadas, isto é, para cada coletor existe um ponto ótimo, no qual as recuperações dos coligantes são suficientemente elevadas para serem economicamente viáveis, e no qual as razões de enriquecimento são ainda altas o suficiente para a produção de soluções de espécies de interesse em concentrações significantes a partir de alimentações diluídas.

4. Influência dos parâmetros químicos no processo

A eficiência da flotação iônica depende da escolha correta dos surfatantes (coletor e espumante) e do controle dos parâmetros químicos envolvidos no processo, tais como, pH e força iônica (39).

Convém ressaltar que, para este processo ser eficiente, os coligantes presentes em soluções diluídas devem ser reduzidos e concentrados em um pequeno volume. Para que isto ocorra é importante que a espuma gerada seja estável e que a solução carregada seja bem drenada para que a razão de enriquecimento do coligante seja otimizada (40).

4.1 Tipo e concentração de coletor e coligante

A recuperação máxima de uma determinada espécie está relacionada com a quantidade de coletor adicionada e, conseqüentemente, com a quantidade de espuma produzida.

A escolha certa de um determinado coletor deverá ser realizada levando-se em consideração a sua atividade de superfície, a formação de monocamadas na interface solução-ar e o tipo de interações com os íons a serem coletados (40).

A formação de grandes quantidades de espuma deve ser evitada, uma vez que efeitos prejudiciais à recuperação máxima das espécies podem ocorrer como, por exemplo, a formação de micelas, competição entre o complexo coletor-coligante, adsorção do coletor na superfície da bolha e quantidades residuais tóxicas de coletor no efluente final (13, 25, 37). A quantidade de espuma necessária ao sistema deve ser capaz de suportar o "sublate" e não permitir que ele redisperse para a solução.

Nesta técnica, a quantidade de coletor necessária deve ser proporcional ao número de íons metálicos presentes, uma vez que o "sublate" formado é um composto químico coletor-coligante.

Assim, a razão f , entre o coletor e o coligante, necessária para que a recuperação seja máxima, deve ser no mínimo estequiométrica (21). No entanto, um excesso de coletor é recomendado para garantir que todos os íons coligantes se liguem aos íons coletores formando o "sublate". Se os íons coletores e coligantes se juntarem somente na superfície da bolha, o tempo de residência da bolha deve ser o suficiente para permitir que esse processo se complete. Se isso não acontecer, o coletor flota sozinho e a remoção do coligante em quantidade estequiométrica torna-se impossível.

Na flotação de precipitados e de colóides, a concentração do coletor deve ser suficiente para formar uma espuma estável e persistente, capaz de suportar o precipitado na superfície da solução e prevenir a sua redispersão (13, 21, 27). Entretanto, estas técnicas necessitam de outros reagentes para formar precipitados.

A literatura (25, 37, 39) apresenta dois tipos de curvas (Figura 4) mostrando o efeito da concentração de coletor na recuperação máxima. Para a curva do tipo A, sugere-se que precipitados estão sendo formados na solução antes da passagem de ar. Este tipo de curva foi observada por diversos autores (21, 25, 37, 39), os quais relataram um máximo distinto, seguido por uma inibição da recuperação em elevadas concentrações de coletor. Por outro lado, as curvas do tipo B apresentam uma aproximação assintótica para um valor de 100% e são típicas de sistemas nos quais as espécies iônicas permanecem em solução.

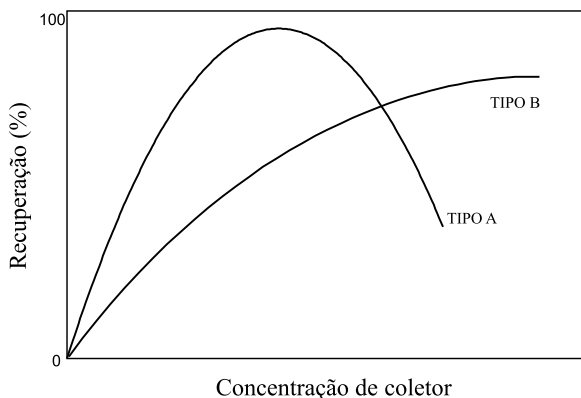


Figura 4: Efeito da concentração de coletor sobre a recuperação (37)

A Figura 5 apresenta o efeito da concentração de coletor (dodecilamina) na remoção de íons Cr^{3+} utilizando flotação por ar disperso (41). Pode-se verificar que esta curva apresenta uma aproximação assintótica e pode ser classificada como curva do tipo B. Através deste estudo concluiu-se que uma separação efetiva de íons cromo (remoção acima de 90%) a partir de soluções diluídas (6×10^{-4} moles. dm^{-3}) pode ser realizada utilizando uma razão de $[\text{Cr}]:[\text{dodecilamina}]$ igual a 1:3. Esta razão excedeu em 50% a concentração estequiométrica teórica (1:2). Por outro lado, para altas concentrações de cromo ($1,8 \times 10^{-3}$ moles. dm^{-3}), uma remoção satisfatória pode ser encontrada utilizando uma razão estequiométrica de 1:2, mostrando a necessidade de redução do coletor. As concentrações remanescentes de cromo nas condições ótimas de remoção ficaram em torno de 0,2-0,5 mg. dm^{-3} , estando assim em níveis aceitáveis ambientalmente.

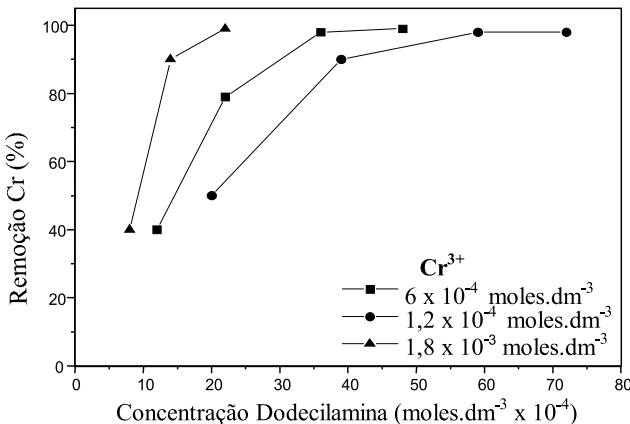


Figura 5: Efeito da concentração de dodecilamina na remoção de Cr^{3+} utilizando flotação por ar disperso; vazão de gás: 3,3 $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, pH = 7,0, tempo de flotação: 10 min. (41)

O fenômeno de inibição da flotação devido a um excesso de coletor foi primeiramente observado por Lusher e Sebba, em 1965 (apud 41). A supressão da flotação, quando o "sublate" estiver presente na solução sob a forma sólida, pode ocorrer da seguinte forma (27, 37, 42) :

1) As partículas ficam cobertas por uma camada de coletor à medida que a concentração deste aumenta. Esta camada

arranjar-se-á de forma que os grupos não polares do coletor ficarão em contato com a superfície hidrofóbica do precipitado, e os grupos iônicos orientados na direção da solução atribuindo um caráter hidrofílico às partículas, que não serão, então, passíveis de serem flotadas (curvas tipo A - Figura III.4);

2) Um aumento na concentração de coletor acarreta uma competição entre partículas e íons do coletor por um lugar na superfície das bolhas, dificultando ainda mais a remoção do "sublate".

3) Quando o coletor e coligante estiverem presentes na solução sob a forma de íons, duas razões para tal supressão podem ser propostas (27, 42):

4) Interações coletor-coligante no seio da solução são mais prováveis, e a adsorção destas espécies às bolhas se torna mais difícil à medida que a concentração do coletor aumenta;

5) Quando a concentração do coletor exceder a concentração micelar crítica (CMC), a flotação será realizada com uma eficiência menor, pois os íons coligantes se adsorverão às micelas, que por sua vez apresentam baixa flotabilidade devido ao seu caráter hidrofílico.

Portanto, nas situações descritas anteriormente, o coligante tenderá a permanecer parcialmente retido na solução fazendo com que a flotação não seja realizada na sua total plenitude (42).

A flotação iônica é mais eficiente quando aplicada a concentrações de coligante na faixa de 10^{-7} a 10^{-4} moles.dm⁻³. Acima destes valores, a quantidade de "sublate" formado é muito grande e abaixo a quantidade de coletor presente é insuficiente para formar uma espuma estável afetando a remoção dos íons (21, 41).

Koutlemani e colaboradores (43) estudaram a influência da concentração inicial de Co^{2+} na eficiência do processo de flotação iônica. Os ensaios experimentais foram conduzidos na faixa de concentração entre 5 e 50 mg.dm⁻³ de Co^{2+} , com razão de concentração de dodecilsulfato de sódio (DSS) e Co^{2+} constante (igual a 2) e em pH = 5,0. A recuperação de Co^{2+} aumentou com o aumento da concentração inicial dos íons, o mesmo acontecendo para a remoção de água (volume de espuma colapsada). No entanto, a eficiência do processo foi reduzida de 65% para 20% (Figura 6).

Esta redução foi atribuída pelos autores ao aumento da concentração de surfatante, causando um aumento na remoção de água.

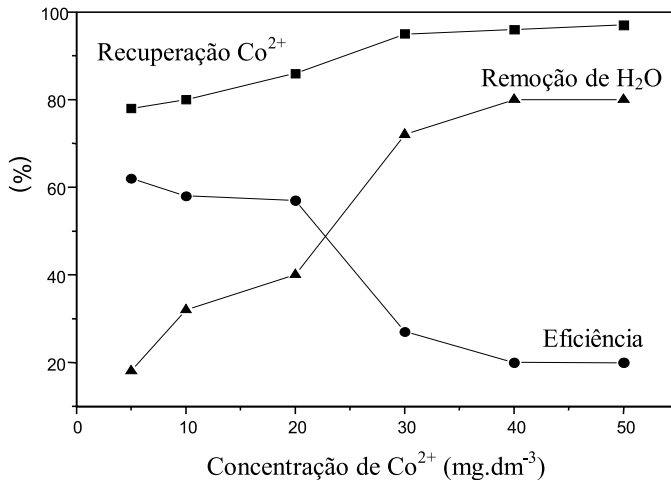


Figura 6: Efeito da concentração inicial de cobalto no processo de flotação iônica. Vazão de gás: $70 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; pH = 5,0; DSS/ Co^{2+} = 2,0 (43).

4.2 Introdução de agente quelatante

Dependendo da origem do efluente líquido a ser tratado, os agentes quelatantes podem estar presentes juntamente com os metais pesados. Neste caso, a presença destes agentes inibe severamente a remoção dos metais através de métodos convencionais como a precipitação (44).

A utilização de agentes quelatantes para formar complexos com os íons metálicos na solução e subsequente separação por espumas tem sido estudada como um método para a remoção de metais traço da água (45). O processo envolve a adição de um agente quelatante para formar um complexo com o íon. O quelato metálico é geralmente hidrofóbico e migra para a interface gás-líquido, onde é, então, concentrado. Em muitos casos o agente quelatante orgânico se comporta como um espumante formando uma espuma estável.

A formação de espécies complexas pode afetar a estrutura da interface gás-solução e as propriedades de superfície como, por exemplo, tensão superficial e potencial de superfície, tanto de forma positiva quanto negativa, dependendo dos reagentes presentes na solução. A relação entre a interação dos íons na solução e o fenômeno de superfície não é bem conhecido. No entanto, sabe-se que as mudanças nas propriedades de superfície são causadas pela reação do coletor com os ânions presentes (46).

Tanto os cátions metálicos quanto os ânions podem ser complexados. No caso dos cátions metálicos, o agente complexante deve possuir um parte aniônica hidrofóbica a qual se combina estequiometricamente com o cátion.

Os agentes quelatantes citados na literatura (44, 45, 47, 48) são: ácido cítrico, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), dietilditiocarbamato de sódio (NDDTC), oximas de amida, tiosulfato, tiocianato, xantatos e ácidos hidroxâmicos.

Estudos têm mostrado que o uso de tio-compostos, como NDDTC e xantatos, é bastante eficaz na remoção de metais da solução.

Leu e colaboradores (44) estudaram a eficiência dos agentes tio-quelatantes (NDDTC e etil xantato de potássio (KEtX)) na remoção de cobre, níquel e cádmio utilizando DSS como espumante. Para o NDDTC, a ordem de maior remoção foi a seguinte: $\text{Cu}^{2+} = \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ e para o KEtX foi de $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. O comportamento do sistema Zn-KEtX pode ser explicado pelo fato do DSS também agir como agente quelatante o que auxiliou no aumento da recuperação de zinco neste caso.

A introdução de ácidos hidroxâmicos capazes de formar espécies insolúveis com os íons metálicos (Cu, Co, Ni) no processo de flotação iônica e de precipitados foi estudada por Stoica e colaboradores (47). Estes pesquisadores obtiveram recuperações superiores a 97% e sugeriram que a estrutura heteropolar dos ácidos hidroxâmicos tem um comportamento especial no processo de flotação: como uma substância tensoativa ou como um agente complexante, formando quelatos insolúveis com os cátions: Cu, Co

e Ni. A transformação das espécies hidrofílicas $[M(H_2O)_n]$ em espécies hidrofóbicas pode ser realizada diretamente pela interação com o coletor na flotação iônica ou indiretamente depois da formação de hidróxido-espécies insolúveis no processo de flotação de precipitados.

4.3 Tipo e concentração de espumante

Nos processos de flotação, os custos dos surfatantes necessários para formar partículas hidrofóbicas são geralmente bastante elevados (48). A utilização de sistemas mistos de surfatantes tem sido adotada freqüentemente na flotação mineral reduzindo os custos como também aumentando a eficiência do processo. No entanto verifica-se na literatura que poucos estudos têm sido realizados envolvendo a flotação iônica, de precipitados e colóides.

Os surfatantes empregados como espumantes em sistemas de flotação são compostos não iônicos, geralmente pertencentes à classe dos álcoois ou dos éteres, seus derivados contendo grupo óxido de etileno e óxido de propileno, óleo de pinho e "ácidos cresílicos". Entre os álcoois de cadeia ramificada o mais comumente empregado como espumante é o metil isobutil carbinol (MIBC). Alguns reagentes utilizados como coletores também têm poder espumante, como por exemplo os ácidos graxos, em especial na sua forma solúvel, os sabões de sódio (49).

A introdução de uma solução etanólica tem como objetivo evitar a formação de micelas, garantir a formação de pequenas bolhas e a melhor dissolução dos coletores, no qual são raramente muito solúveis (10, 40).

Os espumantes têm como função cooperar ativamente com o coletor adsorvido no momento da ligação de partículas sobre as bolhas, reduzindo a tensão superficial e estabilizando a espuma (50, 51).

Na flotação, a eficiência de um determinado espumante está relacionada àqueles que possuem radicais hidrocarbônicos ramificados e não formam filmes solidificados na interface líquido-

gás. Estes se tornam espumantes mais significativos com o aumento do peso molecular e mais seletivos quando possuem pesos moleculares menores (50). Além disso, reduzem o tempo necessário para o processo de flotação. Este processo de adesão é importante no que diz respeito à transferência de massa que determina a cinética de flotação (50).

No processo de flotação iônica, a presença de pequenas quantidades de espumantes pode aumentar a recuperação de determinado íon significativamente. No entanto, verificou-se que grandes proporções podem ser nocivas ao processo.

Duyvesteyn e Doyle (52) estudaram o efeito da introdução de dois espumantes diferentes, etanol e isopropanol, para o sistema cloreto de cádmio e dodecilsulfato de sódio. Como pode ser observado nas Figuras III.7 e III.8, a remoção do cádmio foi mais eficaz quando 0,1% v/v de etanol foi introduzido no sistema (Figura 7). Por outro lado, o isopropanol promoveu uma melhor remoção de cádmio quando utilizado na concentração de 0,4% v/v; concentrações de 0,1 % v/v reduziram a concentração máxima de cádmio no sistema (Figura 8).

Zouboulis e Goetz (5) estudaram o efeito do etanol no processo de flotação iônica de Cr^{3+} e Cr^{6+} em presença de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTMA-Cl). Estes pesquisadores concluíram que a presença do álcool aumenta a eficiência do processo. Para alcançar graus de remoção iguais, necessitou-se de quantidades bem menores de coletor quando o etanol estava presente (Figura 9).

Sarker e colaboradores (48) verificaram que a introdução de n-butanol, n-hexanol, n-octanol e ácido octanóico reduzem a quantidade de dodecilsulfato de sódio necessária para a flotação de colóides de Cu^{2+} , utilizando o hidróxido de ferro como coprecipitante. Estes pesquisadores observaram, através de medidas de condutividade, que um aumento da cadeia hidrocarbônica do álcool reduz a concentração micelar crítica (CMC).

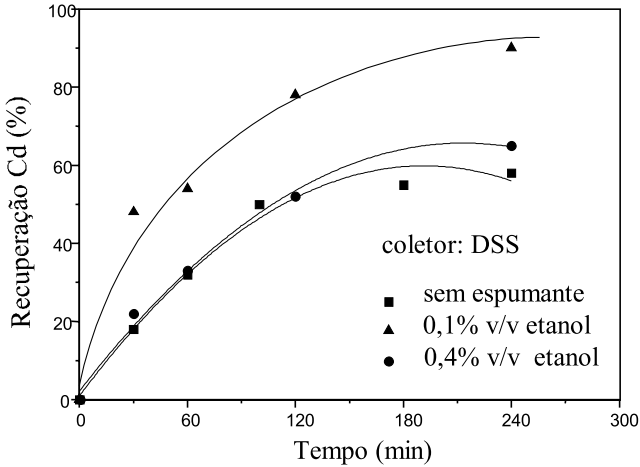


Figura 7: Efeito do etanol na remoção de cádmio com DSS com as seguintes condições iniciais: $0,3 \text{ mmoles.dm}^{-3} \text{ CdCl}_2$, $0,6 \text{ mmoles.dm}^{-3} \text{ DSS}$, velocidade superficial de gás¹ $1,7 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ (52).

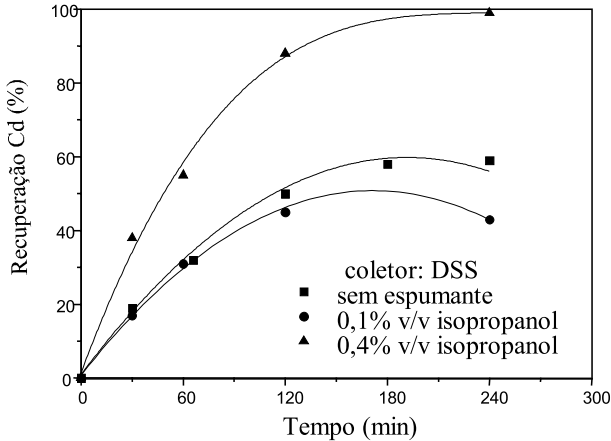


Figura 8: Efeito do isopropanol na remoção de cádmio com DSS com as seguintes condições iniciais: $0,3 \text{ mmoles.dm}^{-3} \text{ CdCl}_2$, $0,6 \text{ mmoles.dm}^{-3} \text{ DSS}$, velocidade superficial de gás¹ $1,7 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ (52).

¹ A vazão superficial do gás é definida como sendo a vazão volumétrica dividida pela área da seção reta da coluna de flotação (35).

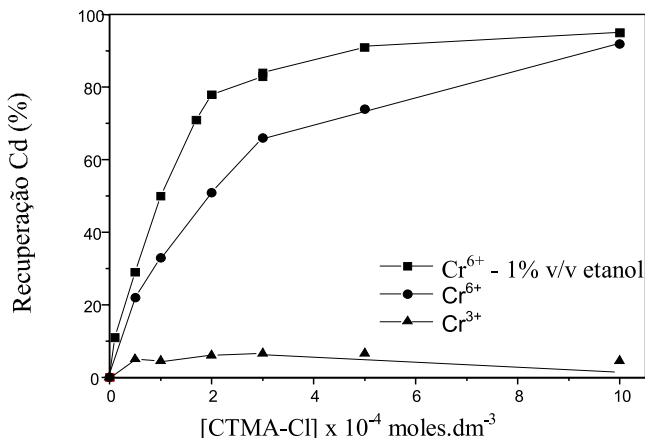


Figura 9: Efeito da concentração de surfatante na separação de Cr⁶⁺. Em presença e ausência de etanol; pH = 4,2 (5).

Doyle e colaboradores (53) utilizaram as medidas de tensão superficial das soluções aquosas de dodecilsulfato de cobre, tetradecilsulfato de cobre e hexadecilsulfato de cobre para estimar as densidades de adsorção do cobre em função da concentração de surfatante. Os testes de flotação iônica demonstraram que a remoção de cobre usando um mínimo de concentração de coletor estão consistentes com a densidade de adsorção. Estes autores sugerem que a seleção do coletor para separações específicas podem ser guiadas pelos princípios da termodinâmica, complementados por medidas de tensão superficial.

Matis e Mavros (71) estudaram a variação da tensão superficial no processo de flotação iônica de germânio utilizando dodecilamina e etanol, como coletor e espumante, respectivamente. À medida que a concentração de etanol foi aumentada, a tensão superficial da solução diminuiu, reduzindo a remoção de germânio no sistema.

Jurkiewicz (46) estudou a influência do tamanho da cadeia hidrocarbônica dos álcoois na remoção de Cd, relacionando-a com alterações nas propriedades de superfície, isto é, tensão superficial (σ), constante dielétrica e potencial de superfície (DV). A concentração de álcool foi de 2% v/v e de tiocianato de 0,2 moles.dm⁻³. Observou-se que um aumento da cadeia hidrocarbônica do álcool de C₁ a C₄ aumentou a remoção de 40% para 65% e, por outro lado, diminuiu a tensão superficial e o potencial de superfície.

A formação de complexos é facilitada na presença de soluções etanólicas (devido às propriedades desidratantes do álcool) e aumenta com o aumento de sua cadeia hidrocarbônica (46). Além disso, a presença do álcool diminui a constante dielétrica da solução proporcionalmente à quantidade e ao número de átomos de carbono presentes, afetando a estabilização dos complexos aniônicos de cádmio e coletor. Este fato deve-se ao trabalho necessário para aproximar dois íons de carga diferentes que é inversamente proporcional à constante dielétrica do meio. A desidratação e a estabilização dos compostos tem um efeito positivo na remoção de cádmio.

4.4 Efeito do pH

Este é um parâmetro estudado pela maioria dos pesquisadores. Em virtude de o pH alterar a natureza das espécies iônicas na solução, a variação deste pode afetar profundamente o processo de extração da espuma e, conseqüentemente, a recuperação máxima das espécies iônicas (13, 21, 54).

O pH pode alterar a carga dos íons metálicos através de hidrólise ou pela formação de complexos. À medida que o pH aumenta, o íon metálico pode precipitar como hidróxido, mudando a natureza do processo de flotação iônica para a flotação de precipitados ou de colóides (13, 21, 54).

A dependência do pH na separação de cádmio na presença e ausência de dodecilsulfato de sódio é ilustrada na Figura 10. Neste caso, o pH limitante observado está em torno de 10,5, de modo que uma separação efetiva é atingida na flotação e está de acordo com as previsões teóricas. Um mecanismo possível para a remoção de cádmio é sua respectiva precipitação como hidróxido metálico insolúvel e sua subsequente flotação como um particulado fino. Em pH baixo, como por exemplo 3,0; 9,5 ou até mesmo 10,0, uma flotação consideravelmente menor e conseqüente remoção são observadas; enquanto que em um pH igual a 11,0 os resultados mostram-se ainda melhores, em comparação com os obtidos no pH limitante (Figura 10) (19).

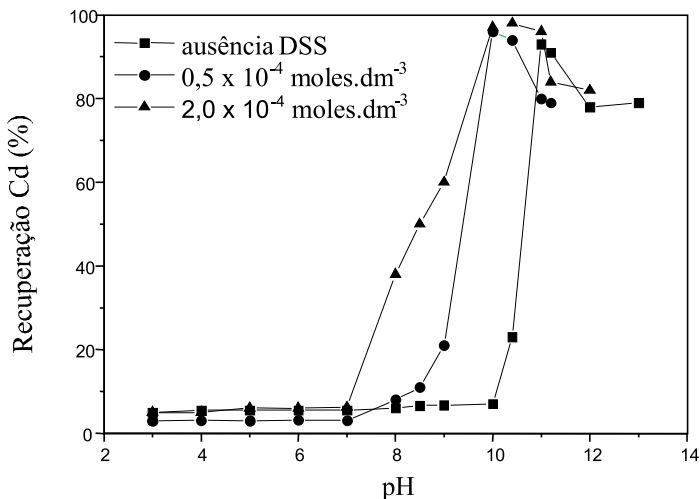


Figura 10: Efeito do pH da solução na remoção de cádmio por flotação por ar dissolvido, na presença e na ausência de DSS (19).

A variação da extração de cádmio com o pH da solução pode ser atribuída às mudanças nas espécies do cádmio (Figura 11). Em meio ácido, a redução da extração pode ser atribuída à competição entre íons de hidrogênio com cátions que estão sendo extraídos pelos sítios de surfatantes disponíveis. O aumento da extração na faixa de pH entre 10 e 11 ocorre devido à formação de hidróxido de cádmio, que é flotado mais facilmente do que os íons de cádmio nestas concentrações de surfatante. Em meio altamente alcalino, o hidróxido metálico adsorve mais um grupo hidroxila e torna-se negativamente carregado propiciando ainda mais o grau de extração (21).

Variações também podem ocorrer no grau de ionização do coletor utilizado. A extensão do grau de ionização pode causar alterações no modo de coleta ou na ligação com o coligante (13, 21, 54).

A estabilidade da espuma pode ser afetada com a mudança de pH e, como consequência, a eficiência do processo pode não ser satisfatória (13, 21, 54).

Cada sistema de flotação deve possuir uma faixa ótima de pH na qual a remoção máxima do íon metálico específico ocorra. É possível, então, separar seletivamente íons metálicos diferentes pelo controle do pH.

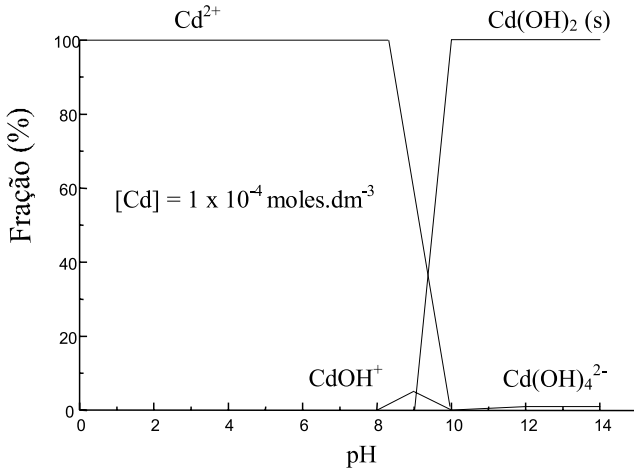


Figura 11: Espécies de cádmio ($1 \times 10^{-4} \text{ moles.dm}^{-3}$) em função do pH da solução (19).

4.5 Efeito da Força Iônica

A força iônica (I), assunto abordado por vários autores (55, 56, 57, 58) é definida como sendo a metade da soma da concentração de cada íon presente na solução multiplicada pelo quadrado da carga (53):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3.2)$$

A solubilidade de um determinado sal não deve ser afetada pela adição de um outro sal que não possua um íon comum com ele. No entanto, observa-se um aumento da solubilidade do sal com o aumento da concentração do íon "estranho" à solução. Este aumento é devido às forças interiônicas resultantes da adição do íon "estranho" à solução, mesmo que nenhuma reação química esteja ocorrendo entre os íons (53). Desta forma, sugere-se que as interações, que podem acontecer na solução, são essencialmente atração eletrostática dos íons de carga oposta.

As interações eletrostáticas não dependem da natureza dos íons, mas somente de sua carga. Assumindo que estes íons são cargas pontuais em um meio contínuo de constante dielétrica igual à da água, e fortemente relacionado com a força iônica da solução, Debye e Hückel obtiveram uma expressão teórica para calcular o coeficiente de atividade do íon em solução diluída, onde a atividade do íon é menor que sua concentração:

$$-\log g_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{I} \quad (3.3)$$

Em soluções diluídas, o coeficiente de atividade depende somente da força iônica da solução e da carga do íon. Por outro lado, em soluções concentradas, os íons não se comportam como cargas pontuais. Neste caso, os íons de carga oposta, que estão associados a um par iônico, atraem outros íons para formar agregados complexos. Esta associação tende a balancear as forças repulsivas. Como resultado, o coeficiente de atividade de um determinado íon depende da concentração e natureza de cada tipo de íon presente em solução (53). Assim, considerando o desvio da idealidade em soluções concentradas tem-se:

$$-\log g_{\pm} = A z_+ z_- \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (3.4)$$

onde $B = 50,3 \text{ (eT)}^{-1/2} = 0,328$ à 25°C em água;

ϵ = permissividade

T = temperatura (°C)

a = parâmetro de ajuste medido em Å;

I = força iônica;

A = $1,825 \times 10^6 \text{ (eT)}^{-3/2}$ à 25°C em água.

Na flotação iônica, observa-se que a eficiência do processo diminui quando diversos íons estão presentes e, conseqüentemente, há um aumento da força iônica do sistema. Uma explicação para a ocorrência deste fenômeno é a competição dos íons coligantes com os outros íons presentes para se ligarem ao coletor (13, 21).

Íons que possuem carga oposta à do coletor têm um efeito maior na força iônica que os íons que possuem a mesma carga. Além disso, quanto maior for a carga desses íons, maior será a contribuição para a força iônica. Assim, a ordem de interferência dos íons é a seguinte: íons trivalentes > íons divalentes > íons monovalentes (13). Engel e colaboradores (25) mostraram que o uso da água corrente, contendo íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , afeta a remoção dos íons de ouro mais que a adição de cloreto de sódio (Figura 12).

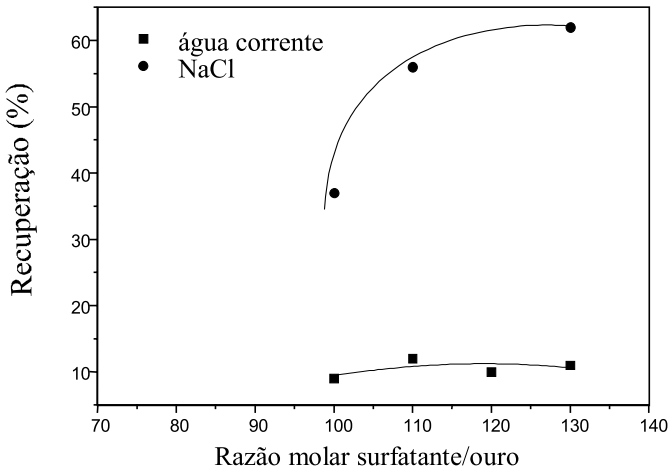


Figura 12: Efeito de aditivos químicos na recuperação de íons de ouro (25).

A Figura 13 apresenta o efeito da força iônica para o sistema de remoção de cromo na presença de diferentes sais. Além da carga do íon, o tipo de sal presente no sistema deve ser levado em consideração, como por exemplo, NaCl e NH_4Cl (41). Íons de carga oposta à do surfatante apresentam um efeito negativo mais pronunciado, como era de se esperar. Utilizando um surfatante catiônico, como a dodecilamina, verificou-se a seguinte ordem decrescente de interferência: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, e foi constatado que o uso de um excesso de coletor melhorou o desempenho da remoção na flotação (41).

O efeito da força iônica na remoção de cádmio e cobre, utilizando DSS como coletor, na flotação iônica, foi estudado por

Duyvesteyn e Doyle (42). Na presença de força iônica baixa, os complexos formados entre Cu e Cd - DSS possuem uma constante de equilíbrio relativamente elevada. Observou-se que, um aumento da força iônica de $1,5 \times 10^{-3}$ moles.dm⁻³ para $1,5 \times 10^{-2}$ moles.dm⁻³, em sistemas cloreto, corresponde a um excesso 45 vezes maior de Na⁺ que Cd²⁺ ou Cu²⁺, capaz de reduzir a recuperação máxima destes íons em 35 e 45%, respectivamente.

Scorzelli (16) e Pacheco (59) pesquisaram a remoção de metais pesados em alta força iônica onde foi observada a morfologia dos precipitados formados na solução e retidos na espuma, conforme mostrado nas Figuras 13(a) e (b) (16), 14 e 15 (59). Através das análises de MEV/EDS, foi possível observar que tanto a morfologia como a composição destes precipitados dependem das condições físico-químicas do sistema, isto é, das espécies presentes em solução.

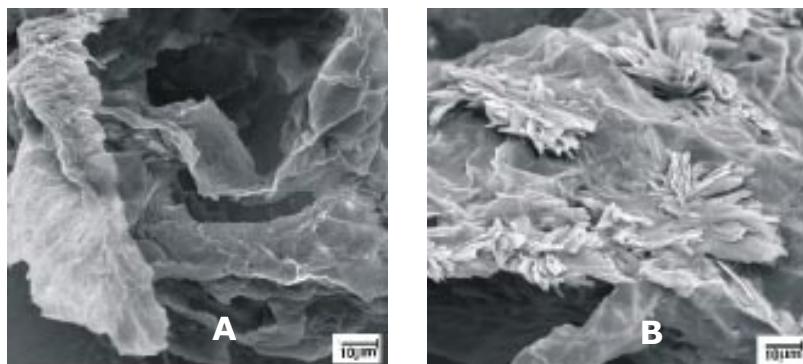


Figura 13: Fotomicrografia do “sublate” formado na espuma no sistema Cd/CTAB/Na₂SO₄ (Cd/CTAB- 1:2).(a) em força iônica $4,7 \times 10^{-2}$ moles.dm⁻³ (1000x), (b) em força iônica $4,7 \times 10^{-1}$ moles.dm⁻³ (1000x) (16).

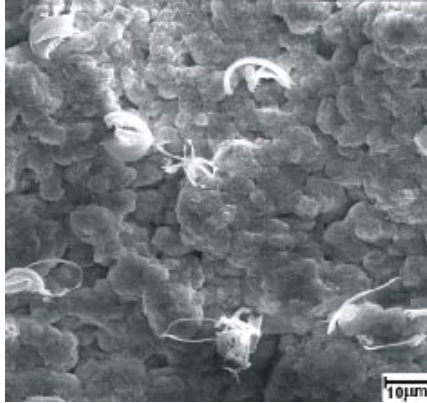


Figura 14: Fotomicrografia do precipitado formado no sistema As/Fe/DSS ([DSS] = 100 mg.dm⁻³, [Fe³⁺] = 160 mg.dm⁻³ e força iônica = 3,49 x 10⁻³). 1000x (59).

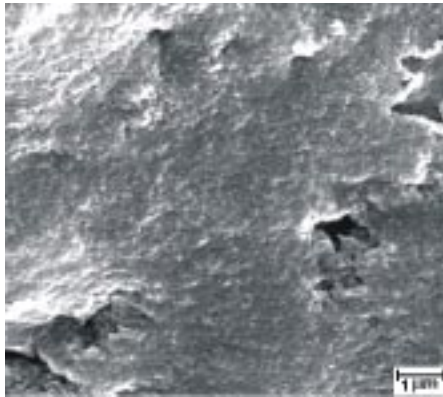
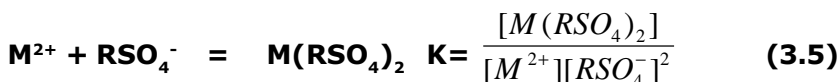


Figura 15: Micrografia do precipitador formado no sistema As/Fe/DSS/Na₂SO₄ ([DSS] = 100 mg. dm⁻³, [Fe] = 160 mg. dm⁻³, [As⁵⁺] = 20 mg. dm⁻³, força iônica = 3,49 x 10⁻¹ moles.dm⁻³). 10000x (59).

Duyvesteyn e Doyle (42) mostraram a partir do estudo das constantes de equilíbrio e, conseqüentemente, da atividade das espécies nos produtos e reagentes (Equação III.5), uma explicação para a redução da recuperação dos íons com o aumento da força iônica. Em baixa força iônica, as atividades estão próximas da concentração analítica (isto é, coeficiente de atividade perto de

1). Por outro lado, em alta força iônica, o coeficiente de atividade do Me^{2+} e DSS diminui devido às interações eletrostáticas (previstas pela teoria de Debye-Hückel estendida) ou possivelmente através da formação de complexos M^{2+} - ânion inorgânico. O coeficiente de atividade do complexo neutro $M(RSO_4)_2$ não decresce drasticamente, conseqüentemente sua concentração analítica no equilíbrio deve ser bem menor do que em força iônica baixa. Este fato deixa livre os íons dodecilsulfato, que podem se adsorver à superfície da bolha removendo também os íons Na^+ . Estes autores sugerem que, se a flotação iônica for realizada em moderada força iônica, os surfatantes utilizados devem ser capazes de formar complexos "fortes" com o íon metálico a ser removido, como ácidos carboxílicos ou agentes quelatantes.



Alguns pesquisadores (apud 10) têm utilizado na flotação de colóides de metais pesados, em soluções com alta força iônica, uma mistura de coletores, como por exemplo DSS e oleato de sódio. A utilização de uma mistura de coletores parece ser benéfica ao sistema, compensando o efeito negativo obtido com o aumento da força iônica. Entretanto, estudos mais detalhados deste fenômeno não têm sido bem explorados.

A diminuição da eficiência da separação com o aumento da força iônica parece estar relacionada à diminuição do potencial zeta (70) do floco formado em alta força iônica (9).

Lin e Huang (9) verificaram que a remoção de Cu^{2+} por flotação de colóides, utilizando $FeCl_3$ como coprecipitante, melhorou utilizando uma mistura de DSS e oleato. Pela Tabela III.1, pode-se verificar que adições de 10 mg. dm^{-3} de oleato de sódio e de DSS foram efetivas na separação, no entanto, uma camada estável de espuma não foi formada (embora esta camada tenha sido mais estável que a produzida com surfatantes puros). Com adições maiores de DSS (20 mg. dm^{-3}), o floco foi flotado completamente e uma camada estável de espuma foi formada. Estes autores correlacionaram o efeito da força iônica e da mistura de surfatantes com o potencial zeta do floco formado para explicar o aumento da

eficiência do processo com a introdução destes agentes. Concluíram, então, que o aumento ou diminuição da recuperação estão relacionados com o tipo de carga e o valor de potencial zeta do floco. A introdução do oleato de sódio modificou o potencial zeta do floco de positivo para negativo, indicando que o oleato adsorveu-se na superfície do floco positivamente carregada, tornando a superfície do floco hidrofóbica e removendo-o completamente da solução.

Tabela 3: Efeito da concentração de surfatante na separação de Cu^{2+} em soluções contendo alta força iônica ($1,6 \text{ moles.dm}^3 \text{ NaNO}_3$)^a (9)

OLEATO DE SÓDIO (mg.L^{-1})	DSS (mg. dm^{-3})	CU RESIDUAL (mg.dm^{-3}) ^b
10	0	>10
10	10	$1,46 \pm 0,48$
10	20	$0,27 \pm 0.02$

^a pH = 9,0, tempo flotação = 10 min; ^b valor médio \pm desvio padrão, n=2

Robertson e colaboradores (60) sugeriram que as baixas recuperações de Pb^{2+} obtidas com a introdução de Na_2CO_3 , utilizando DSS e FeCl_3 como coletor e coprecipitante, respectivamente, foram provavelmente devido à forte adsorção dos íons CO_3^{2-} nas partículas do floco carregadas positivamente, reduzindo sua carga elétrica e o potencial zeta.

Pinfold (apud 12) propôs três possíveis razões para a redução na remoção de íons metálicos por flotação iônica ou de colóides na presença de alta força iônica:

1) o potencial zeta das partículas é reduzido com o aumento da força iônica, resultando numa fraca interação entre o surfatante e as partículas;

2) a flotação de surfatante é mais rápida, provavelmente devido à redução da repulsão entre as bolhas;

3) as bolhas estão mais susceptíveis à ruptura e a drenagem é mais rápida, logo a redispersão ocorre mais livremente.

Através da literatura (21, 61) pode-se verificar que a flotação de precipitados é totalmente independente da força iônica.

5. Influência dos parâmetros físicos

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

5.1 Espuma - altura e drenagem

Uma vez que as bolhas foram formadas, estas tendem a coalescer (redução da área de superfície total e, portanto, da energia livre do sistema) e, se livres, a subir no líquido (segundo o “Princípio de Arquimedes”). A coalescência pode ser prevenida por “impurezas” ativas na superfície e a ascensão pela adesão a superfícies sólidas hidrofóbicas (49).

A presença de um surfatante dissolvido na solução é capaz de retardar a coalescência das bolhas dando origem a uma espuma (49, 62).

Na maior parte das espumas, as bolhas de gás são inicialmente esféricas mas se arranjam em estruturas compactas onde as bolhas individuais estão separadas por um filme fino de líquido (ou lamelas). A diferença de pressão através das interfaces é, geralmente, muito pequena, tornando as bolhas de espuma esféricas em formas poliédricas (63).

O encontro de três filmes líquidos que separa uma bolha da outra ocorre em um ponto conhecido como borda de Plateau (Figura 14). Este ponto tem uma função importante no mecanismo de drenagem do filme, uma vez que a taxa de drenagem é fortemente dependente dos ângulos formados nesta borda (64, 65).

A drenagem da espuma é um processo hidrodinâmico complexo que acontece devido à redução de pressão na borda de Plateau envolvendo fluxo de líquido na lamela dentro da borda de Plateau, distribuição do líquido ao longo da coluna de espuma e sua drenagem pela influência das forças de sucção capilar e gravitacional (65, 66, 67).

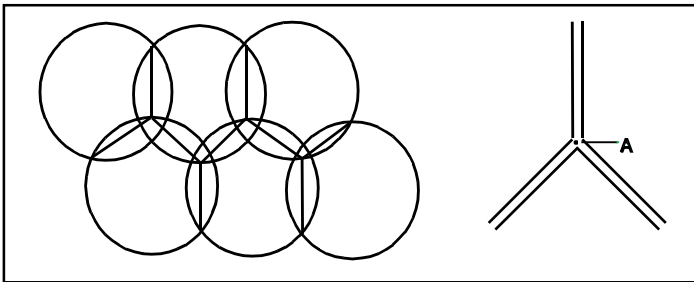


Figura 14: Esquema da Borda de Plateau (64).

A estabilidade da espuma é afetada não só pelos efeitos puramente mecânicos como também pela drenagem do líquido na lamela, a difusão de gás através da lamela, a viscosidade da solução e a espessura da dupla camada elétrica (49, 63).

A existência de um filme elástico é uma condição necessária para a produção de espuma, mas não é suficiente para a formação de uma espuma estável. Para a espuma ser estável devem estar presentes mecanismos que retardem a perda de líquido e gás bem como evitem a ruptura da lamela quando submetida a mecanismos de choque ou quando uma determinada espessura crítica (50 a 100 Å) é atingida (49).

A taxa de drenagem da espuma é afetada por diversos parâmetros como tamanho das bolhas, densidade da espuma (isto é, volume de líquido presente na espuma) e também pelas propriedades do líquido como viscosidade, tensão superficial, etc. (68)

A drenagem do filme pode ocorrer por influência da gravidade e/ou tensão superficial. A drenagem por gravidade é importante quando as lamelas são grossas e por efeito da tensão superficial

quando são finas. A viscosidade da solução espumante é o principal fator determinante da drenagem por gravidade em lamelas espessas. A drenagem por diferença de tensão superficial depende de gradientes de pressão em vários pontos na lamela. Quanto maior o tamanho da bolha na espuma, maior a tensão superficial da solução na lamela e maior a diferença de pressão causando drenagem.

Outro fator determinante da estabilidade da espuma é a velocidade de difusão do gás de uma bolha para a outra através da lamela que as separa. A transferência de gás deve ocorrer através dos poros entre as moléculas dos surfatantes na superfície dos filmes. Um maior empacotamento da molécula do surfatante no filme decrescerá a velocidade de difusão do gás entre as bolhas. A resistência interfacial para difusão do gás aumenta com o aumento do número de átomos de carbono no grupo hidrofóbico do surfatante e com o decréscimo da massa molecular do grupo hidrofílico.

A repulsão eletrostática entre os dois lados do filme pode evitar o seu afinamento pelo menos no caso de surfatantes iônicos. A adição de eletrólitos causa compressão das duplas camadas elétricas associadas com a superfície do filme, decrescendo a mútua repulsão e diminuindo a estabilidade de espuma.

As propriedades espumantes da solução dos surfatantes podem ser totalmente modificadas pela presença ou adição de outros materiais orgânicos. Aditivos que decrescem a tensão superficial de equilíbrio atuam como estabilizadores de espuma, aumentando a elasticidade do filme, decrescendo a concentração micelar crítica (CMC) do surfatante e, portanto, abaixando a atividade do surfatante monomérico em solução (62).

5.2 Altura da camada de espuma

Espumas contendo uma quantidade mínima de água são desejáveis para que o processo de flotação iônica seja mais eficiente. Para que este fenômeno ocorra é necessário aumentar a altura da espuma para que a solução aquosa seja bem drenada (13, 25). À medida que o nível de solução aumenta na coluna, a zona de drenagem de espuma diminui. Como resultado, observa-se um tempo curto para drenagem antes da espuma ser coletada,

conseqüentemente, uma espuma “molhada” é produzida, não concentrando o íon metálico desejado (25).

A altura mínima da espuma é, geralmente, 10% da altura total da coluna. Entretanto, quanto maior a altura da espuma, maior será a quantidade necessária de coletor para tornar a estrutura da espuma mais estável (13).

Sreenivasarao e colaboradores (69) estudaram o efeito do tamanho da coluna de flotação, altura de espuma e tempo de drenagem na remoção de cobre utilizando dodecilsulfato de sódio e etanol como coletor e espumante, respectivamente. Quando a coluna menor foi utilizada, pode-se observar que o tempo de residência da bolha foi pequeno e, conseqüentemente, o tempo de drenagem não foi adequado, isto é, capaz de drenar todo o líquido antes da espuma chegar à zona de coleta. Além disso, aumentando a altura da solução na coluna, o tempo de drenagem torna-se menor diminuindo, assim, a remoção de cobre.

5.3 Porosidade e tamanho da bolha

O tamanho da bolha tem uma função importante na eficiência da flotação iônica. Este tamanho é influenciado pelo método da geração de bolha, que pode ser por gás disperso, gás dissolvido ou eletrolítico, e pela presença de agentes ativos superficialmente, especialmente agentes espumantes (13). Para o processo por ar disperso, utilizam-se placas porosas de diferentes níveis de porosidade para a geração de bolhas.

O tamanho das bolhas e, conseqüentemente, a eficiência da flotação é influenciada não somente pelo tipo de difusor utilizado na coluna de flotação, como também pela presença de surfatantes, altura da coluna e coalescência das bolhas (12, 71).

Engel e colaboradores (25) estudaram a influência da porosidade na recuperação de íons de ouro. Esses pesquisadores concluíram que placas com porosidades mais grosseiras (Porosidade 1 - tamanho do poro entre 90-150 μm ou Porosidade 2 - tamanho do poro entre 40-90 μm) produziam bolhas maiores, espumas mais secas e recuperações mais altas, devido à capacidade de suportar

grandes quantidades de espuma arrastando quantidades significativas de solução aquosa, mesmo em altas vazões de gás. Entretanto, Sebba (18) mostrou que, em pequena escala, placas de porosidade 4 (tamanho do poro entre 10-15 mm) possuem melhor desempenho. Da mesma forma que Sebba, Matis e Mavros (41) comentam que um aumento na porosidade melhora a capacidade de remoção dos íons germânio, uma vez que o tamanho das bolhas diminui resultando em uma grande área superficial - Figura III.15 (41, 71).

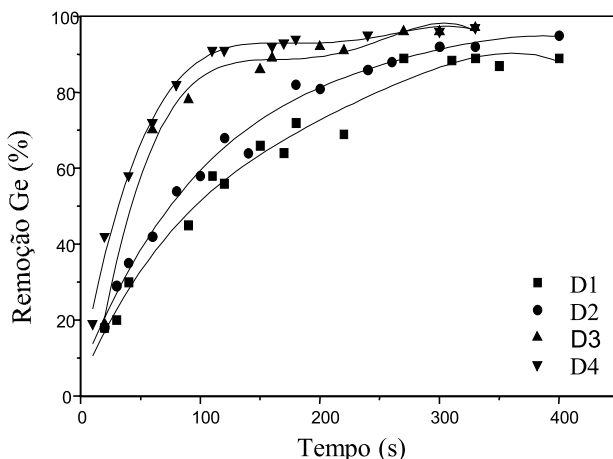


Figura 15: Remoção de germânio em função do tempo para diferentes porosidades de difusores, mantendo-se a vazão de gás constante (D1:100-160 mm; D2:40-100 mm; D3: 16-40 mm; D4: 10-16 mm) (41).

5.4 Métodos de geração de bolhas

A flotação constitui um processo alternativo de separação que tem como vantagem realizar em uma operação etapas de separação e concentração. Altas recuperações das espécies metálicas podem ser alcançadas quando um surfatante apropriado é introduzido no sistema e pequenas bolhas, de preferência menores que 100 μ m, são geradas (71).

As células ou colunas de flotação iônica podem diferir uma das outras dependendo da maneira pela qual as bolhas são geradas, isto é, ar disperso, ar dissolvido ou eletroflotação (12, 71, 72).

1. Flotação por ar disperso

Este método de geração de bolhas consiste em introduzir o ar diretamente na célula de flotação. Entretanto, em pequenas células, bem como em colunas de flotação, um dispersor é sempre utilizado (69). O material do dispersor pode ser rígido (cerâmica porosa, aço ou polietileno) ou macio (borracha, filtro, etc.), enquanto que a forma pode variar (placa ou cilíndrica) (69). O tamanho das bolhas vai depender do tamanho dos poros do "dispersor".

2. Flotação por ar dissolvido

A flotação por ar dissolvido é baseada na variação de solubilidade do ar na água, e varia de acordo com a pressão do sistema. Inicialmente, a água é saturada com ar em condições de alta pressão. Quando a água é introduzida na célula de flotação, a troca para a pressão atmosférica libera bolhas de ar (69, 72). A quantidade de ar dissolvido na água para uma determinada pressão pode ser facilmente calculada pela lei de Henry.

Esta técnica é muito utilizada no tratamento de efluentes das refinarias de petróleo onde a superfície das águas contaminadas por óleo é removida por flotação (69, 72). Como as bolhas formadas possuem tamanhos menores que 100 mm de diâmetro, consegue-se com esta técnica flotar material coloidal (41).

3. Eletroflotação

A técnica da eletroflotação mostra-se extremamente versátil e competitiva com as técnicas de sedimentação que requerem grandes áreas e volumes para operação. É também competitiva em relação às outras técnicas de flotação como flotação por ar dissolvido e flotação por ar disperso. As unidades de eletroflotação são menores e mais compactas, necessitam de menor manutenção e custo operacional que outras unidades de flotação (19).

O processo de eletroflotação depende principalmente da geração de gases hidrogênio e oxigênio durante a eletrólise da água. As bolhas de gás formadas na superfície dos eletrodos imersos na solução entram em contato com as gotas de óleo (no caso de emulsões) e então a partícula óleo-gás ascende no líquido para a superfície onde o óleo pode ser facilmente retirado por escumagem

(73). A eletroflotação possui três principais vantagens: a primeira é que as bolhas de gás formadas a partir da eletrólise são extremamente pequenas e de tamanho uniforme, contudo existem trabalhos que divergem quanto à melhor uniformidade da distribuição de tamanhos das bolhas formadas por eletrólise (eletroflotação) comparando com a flotação por ar dissolvido (73). Segundo, a variação da densidade de corrente possibilita o controle da variação da concentração das bolhas de gás no meio líquido, que por sua vez aumenta a probabilidade de colisão entre as bolhas de gás e as partículas ou gotas. Terceiro, a seleção do eletrodo adequado (ou a seleção da superfície adequada do eletrodo) que permite configurar o sistema para um processo específico qualquer (73).

A literatura fornece um número significativo de trabalhos que demonstram a viabilidade da técnica do processo de eletroflotação aplicada à remoção de partículas coloidais ou de emulsões (73). Grande parte dos trabalhos utiliza anodos solúveis, como Fe ou Al, combinados com catodos de Pt e agentes de floculação cuja função é melhorar cineticamente o processo, poucos estudos empregam anodos insolúveis (73).

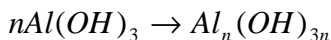
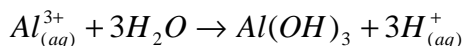
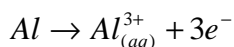
É importante ainda comentar um fenômeno que é abordado com frequência na literatura e que está inserido no escopo deste trabalho, a coagulação e a eletrocoagulação. A coagulação é um fenômeno onde as partículas coloidais eletricamente carregadas são neutralizadas pela mútua colisão com os contra íons e são então aglomeradas, em alguns casos precedendo a etapa de sedimentação. O agente coagulante é adicionado na solução na forma de uma substância química adequada. O mecanismo de coagulação, que é um assunto de intensa pesquisa (74), se dá primeiramente com a redução da carga superficial até o ponto onde as partículas coloidais, previamente estabilizadas pela repulsão eletrostática, possam se aproximar o suficiente para que as forças de van der Waal as unam e as mantenham unidas, permitindo a agregação. A redução da carga superficial é consequência da diminuição do potencial repulsivo da dupla camada elétrica pela presença de um eletrólito de carga elétrica oposta. No processo de eletrocoagulação, o agente coagulante é gerado *in situ* através da oxidação eletrolítica de um anodo de material apropriado (74).

De modo mais conciso, a eletrocoagulação pode ser dividida nas seguintes etapas:

1. Formação do agente coagulante através da oxidação eletrolítica de um "eletrodo de sacrifício".
2. Desestabilização das partículas coloidais ou quebra das emulsões.
3. Agregação da fase desestabilizada para formar os flocos.

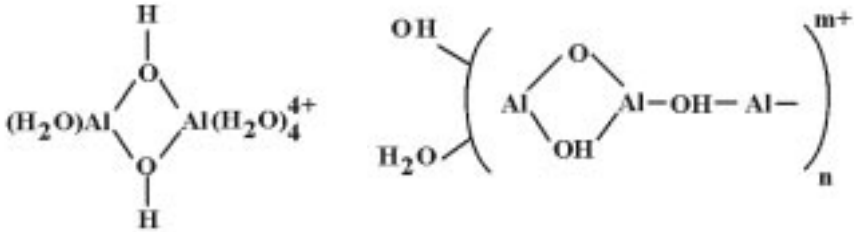
O mecanismo de eletrocoagulação é altamente dependente da composição química do meio aquoso, especialmente da condutividade. Além disso, outros parâmetros como pH, composição química e tamanho e concentração das partículas também influenciam o processo (74). O mecanismo de remoção de íons por eletrocoagulação envolvendo o alumínio está representado a seguir, visto que esse metal (juntamente com o ferro) é amplamente usado em tais processos.

A dissolução eletrolítica do anodo de alumínio produz as espécies monomérica catiônicas Al^{3+} e $Al(OH)_2^+$ em pH baixo, que em valores de pH apropriados são transformadas em $Al(OH)_3$ e finalmente polimerizadas em $Al_n(OH)_{3n}$, de acordo com as seguintes reações:

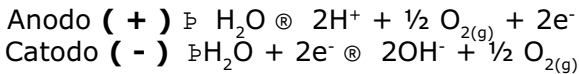


Contudo, dependendo do pH do meio, outras espécies iônicas como $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ e $Al(OH)_4^-$ também podem estar presentes no sistema. Examinado o diagrama de equilíbrio Eh-pH, revela-se que sob condições apropriadas, várias formas poliméricas do Al^{3+} podem se formar. Por exemplo, as estruturas dimeras e poliméricas complexas mostradas abaixo (74).

Em diversas aplicações industriais e ambientais, o uso de diminutas bolhas de gás funciona como agente nas separações sólido-líquido ou como colaborador nas transferências de massa e calor entre as fases. A eletroflotação é um método de flotação comumente usado na indústria mineral para a separação de partículas



muito pequenas presentes em solução aquosa (70). Nesse método, as moléculas de água são divididas em seus constituintes moleculares através da aplicação de uma corrente elétrica com a imersão de eletrodos em uma solução a ser tratada. Bolhas de H_2 são formadas no catodo e bolhas de O_2 são formadas no anodo. Esse método gera bolhas com diâmetro na faixa de 22-50mm, dependendo das condições experimentais (70). As bolhas formadas durante a eletrólise são geradas conforme as reações redox que ocorrem nos eletrodos:



O tamanho das bolhas formadas em tais processos (flotação por ar dissolvido e eletroflotação) e bem como a sua distribuição normal é um parâmetro controlado por algumas variáveis que interferem nesses parâmetros e que são freqüentemente estudadas. BURNS et al. (70) examinou alguns dos fatores que interferem no tamanho das bolhas produzidas pelos processos de eletroflotação e flotação por ar dissolvido. O efeito da voltagem aplicada, da corrente e da força iônica foram estudados na eletroflotação e o efeito da pressão foi estudado na flotação por ar dissolvido. Na eletroflotação, a vazão de gás produzido aumento em função da voltagem aplicada (70), onde também se observa que a vazão de gás aumentou com o aumento da força iônica do sistema. Visto que o desenvolvimento do tema eletrocoagulação/eletroflotação ainda possui lacunas a serem preenchidas, diversos trabalhos (74 a 89) abordando diferentes metodologias e objetivos.

5.5 Vazão de gás

À medida que o fluxo de gás aumenta, a recuperação das espécies torna-se mais rápida. Entretanto, em altas taxas de aeração, a remoção dos íons torna-se incompleta devido à redispersão do “sublate” na solução turbulenta e à formação de uma espuma com grande quantidade de água. A formação desta espuma diminui a recuperação das espécies, uma vez que os íons metálicos não estão sendo concentrados. Por outro lado, taxas de aeração baixas necessitam de tempo de retenção maior, isto é, se a forma de coleta depende do encontro do íon coletor e coligante na superfície da bolha, o tempo de residência das bolhas deve ser suficientemente alto para permitir que o processo se complete (13, 21, 37). Se isto não acontecer, alguns surfatantes flutam sozinhos e então a remoção completa do íon em quantidade estequiométrica torna-se impossível.

A Figura 16 mostra a influência da vazão de gás na remoção de Cr^{6+} em diferentes valores de pH (41).

Os parâmetros tamanho das bolhas e vazão de gás geralmente influenciam significativamente a cinética do processo de remoção dos íons e, conseqüentemente, afetam o tempo de retenção dos metais na célula de flotação (5, 41).

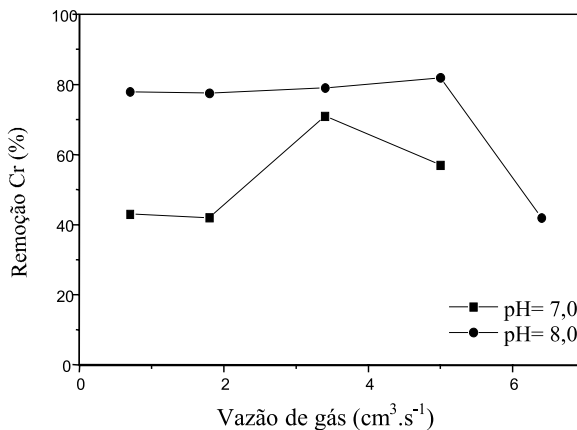


Figura 16: Efeito da vazão de gás durante a flotação de Cr^{6+} (2×10^{-4} moles. dm^{-3}) por ar disperso em diferentes valores de pH. Coletor: dodecilamina (8×10^{-4} moles. dm^{-3}) e etanol (1% v/v) Tempo de flotação: 600 segundos (41).

5.6 Temperatura

A temperatura da solução afeta a flotação iônica modificando o caráter da espuma e a eficiência do processo. Pinfold (21) e Grieves e colaboradores (90) sugeriram que o aumento da temperatura pode tanto aumentar quanto diminuir a recuperação.

As variações de temperatura podem afetar as características físico-químicas do sistema como estabilidade da espuma, a quantidade de coletor que adsorve na bolha, a estabilidade do complexo coletor-coligante, a solubilidade do "sublate", a viscosidade da solução e a tensão superficial da solução (12, 71). Entretanto, este parâmetro é muito pouco estudado, possivelmente devido aos custos envolvidos no aquecimento (ou resfriamento) do sistema em operações em larga escala.

A Figura 17 apresenta o efeito da temperatura na flotação de germânio utilizando dodecilamina como coletor e ligante, respectivamente (71). Um aumento na temperatura causa uma diminuição na remoção de germânio, provavelmente devido à adsorção, que é um processo exotérmico. Além disso, um aumento de temperatura leva à diminuição na quantidade de coletor presente na superfície da bolha. A baixa estabilidade da espuma e a alta solubilidade do precipitado formado são esperadas quando o aumento de temperatura ocorre.

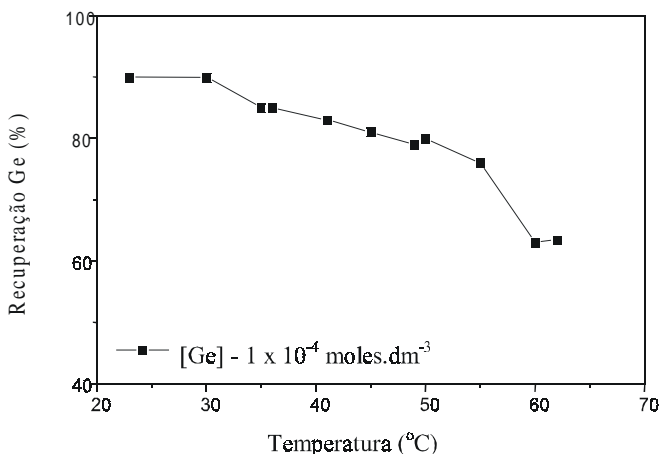


Figura 17: Efeito da temperatura na flotação de germânio. [Ge]:[pirogalol]:[dodecilamina] = 1:3:2 (71)

6. Mecanismos que governam o processo de flotação iônica

As operações de extração dos íons metálicos utilizando surfatantes iônicos de cadeia hidrocarbônica longa são controladas simultaneamente por processos químicos e físico-químicos (91). A interação química entre o coletor e o íon a ser extraído pode levar a formação de um precipitado ("sublate") o qual é concentrado na superfície da solução (espuma) (11,40).

Quando na flotação iônica ocorre a precipitação do coletor e do íon a ser removido, a interação íon-coletor é controlada pelas propriedades de superfície dos precipitados (91, 92). Em concentrações abaixo da concentração micelar crítica (CMC), a reação química é governada pelo produto de solubilidade.

As propriedades de superfície do "sublate" são controladas pelo fenômeno de adsorção do coletor (40, 92). Este fenômeno corresponde à sucessiva deposição de duas camadas: as cadeias hidrocarbônicas das moléculas adsorvidas compõem a primeira camada e são orientadas em direção à solução, o "sublate" ocorre sob a forma de flocos, facilmente recuperável por flotação. Depois da deposição da segunda camada, partículas estão dispersas e hidrofílicas, devido aos grupos ionizados dos surfatantes adsorvidos estarem voltados para o meio reativo. A partir deste mecanismo, é possível estimar as curvas de recuperação máxima em função da quantidade de coletor adicionado, da concentração inicial das espécies a serem extraídas e do pH da solução (40, 93).

Rivera e Bessiére (91) comentam que é necessário ter um amplo conhecimento dos mecanismos que controlam o processo de flotação iônica, bem como a precipitação íon-coletor e da adsorção do coletor sobre o íon, para que a otimização do processo seja realizada.

A determinação da CMC, isto é, concentração de surfatante no qual seus íons formam agregados iônicos ou micelas é de fundamental importância, uma vez que a adsorção de uma segunda

camada ocorre quando um excesso de surfatante é utilizado, reduzindo a flotabilidade. Este fenômeno foi estudado por Bernasconi e colaboradores (92, 94, 95) para a flotação iônica de bário com dodecilsulfato de sódio e de zircônio com alquilsulfato de sódio. Estes autores mostraram que as propriedades de superfície da fase precipitada são controladas pela adsorção do coletor na superfície dos íons: as partículas sólidas são floculadas e flotadas rapidamente somente quando a quantidade de coletor adsorvida está perto da monocamada.

Quando várias espécies iônicas estão presentes no processo de flotação iônica existe uma competição entre essas espécies para a formação do "sublate". Os mecanismos de seletividade que ocorrem entre os íons ainda não são bem explicados. Entretanto, dois tipos de mecanismos foram propostos (37):

1) Assume-se que os íons no seio da solução sofrem uma reação de troca iônica com o surfatante até que o equilíbrio seja atingido. O surfatante e seus íons associados adsorvem-se, então, sobre as bolhas de gás ascendentes.

2) Assume-se que o processo de troca iônica ocorre após o surfatante ter sido adsorvido sobre a bolha de gás. A adsorção do coletor na superfície da bolha gera uma interface carregada que é balanceada pelos contra-íons (coligantes).

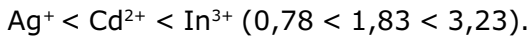
A seletividade final do coletor para um determinado coligante reflete a capacidade relativa de abaixar a energia livre da interface, isto é, de abaixar a tensão superficial do licor.

Sebba (apud 21) deduziu a função chamada de constante de "sublation" para explicar a seletividade das espécies presentes no processo de flotação iônica. A constante de "sublation" é definida como sendo o produto das atividades do coletor e do coligante em solução aquosa quando a flotação do "sublate" ocorre. Essa constante é similar ao produto de solubilidade dos compostos químicos.

Estudos mostram que se a precipitação do "sublate" ocorre no seio da solução, a carga de superfície deste precipitado pode ser um fator determinante na flotabilidade de um determinado íon (20). Propriedades básicas do "sublate", como por exemplo solubilidade e potencial eletrocínético, têm sido determinadas.

A recuperação de determinado íon está relacionada com a natureza e concentração inicial destes, as características químicas do meio reativo e a natureza do coletor (96). Além disso, conhecendo-se a solubilidade do "sublate" é possível prever se este precipitará no seio da solução ou não.

Tem-se verificado, também, que as interações de solvatação do íon e do coletor-coligante governam a seletividade da flotação iônica, quando o "sublate" não está sendo formado no seio da solução. A flotação seletiva dos ânions está correlacionada com a viscosidade determinada experimentalmente, enquanto que a seletividade dos cátions está correlacionada com seus valores de potencial iônico, assim a afinidade dos íons com o surfatante iônico aumenta com a valência e, conseqüentemente, com o potencial iônico, como pode ser visto abaixo (20, 97):



7. Análise da cinética do processo

A cinética da flotação iônica é geralmente analisada determinando-se a taxa na qual uma determinada espécie é recuperada ou removida da solução, sob condições de batelada. Os resultados são geralmente expressos na forma de curvas de recuperação (%) em função do tempo.

Grieves e Bhattacharyya (apud 21) examinaram a flotação dos íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ utilizando um coletor catiônico, com a presença do coligante em excesso durante todo o tempo, a equação obtida foi:

$$-\frac{d\tau}{dt} = 0,264t^{0,93} \quad (3.9)$$

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

Rubin et al. (apud 21, apud 96) estudaram a cinética da flotação de Cu^{2+} utilizando DSS como coletor. Estes autores sugeriram reação reversível de primeira ordem:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{c_o}{c_o - c_m} k (c_m - c) \quad (3.10)$$

onde c_o , c_m e c são concentrações inicial, final e em um determinado tempo do íon metálico e k é a constante cinética.

Charewicz e Basak (96) aplicaram o modelo cinético sugerido por Rubin et al. (apud 37) na flotação de precipitados de hidróxido de $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$, concluindo que este modelo foi adequado ao sistema utilizado.

A taxa de recuperação máxima do coligante é determinada pela taxa de flotação do surfatante, uma vez que a recuperação não pode ser mais rápida que aquela determinada pela estequiometria de associação do surfatante com o coligante. Desta forma, a isoterma de adsorção do coletor pode ser uma ferramenta útil para a previsão da cinética da flotação iônica. A taxa total de remoção do coletor, uma vez determinada, pode ser particionada de acordo com as seletividades e as espécies presentes. Embora um modelo completo de flotação iônica ainda não esteja disponível, é relativamente correto considerar a cinética de recuperação do surfatante (37).

Os surfatantes utilizados em sistemas aquosos consistem de uma cadeia hidrocarbônica hidrofóbica, normalmente com mais de dez átomos de carbono e um grupo funcional. Na presença de uma interface ar-água, essas espécies particionam-se prontamente entre a interface e o seio da solução. Com a temperatura mantida constante, os dados de equilíbrio, entre a concentração da espécie na interface ar-água, G , e a concentração no seio, C , freqüentemente fornecem uma curva que se ajusta à isoterma de adsorção de Langmuir. Ou seja,

$$G = \frac{aC}{1 + bC} \quad (3.11)$$

onde a e b são constantes empíricas. Em baixas concentrações,

$$G = aC \quad (3.12)$$

Em elevadas concentrações, G é independente de C e igual a a/b .

Supondo-se que o equilíbrio entre a superfície de bolha e o seio da solução seja atingido durante o tempo em que a bolha ascende através do líquido, o que segundo Nicol e colaboradores (37) é razoável, pode-se dizer que a transferência de massa não desempenha um papel significativo na cinética observada na flotação iônica. A diferença nas cinéticas observadas para as várias espécies é, simplesmente, o resultado de diferenças na seletividade.

Desta forma, a taxa na qual o coletor adsorvido reporta-se para o produto espuma por unidade de área da célula é, simplesmente

$$PC_p = Ag \quad (3.13)$$

onde A é o fluxo interfacial, definido como a área superficial das bolhas que passam através da célula por unidade de tempo e por unidade de área da célula. P é a vazão volumétrica do produto por unidade de área da célula e C_p é a concentração no produto. Combinando-se as equações III.12 e III.13 e expressando-se o resultado em termos da constante de taxa k , tem-se,

$$PC_p = kC \quad (3.14)$$

onde $k = 6ag/d$. G é a vazão de gás por unidade de área da célula e d é o diâmetro médio das bolhas. A equação acima provê uma base para que se possa prever a taxa de remoção do coletor durante a flotação iônica.

8. Estudos de flotação envolvendo soluções contendo metais pesados

Este capítulo tem como objetivo apresentar alguns estudos envolvendo cádmio e zinco encontrados na literatura.

Como pode ser visto na Tabela III.2, diversos estudos têm sido realizados com soluções contendo cádmio e/ou zinco utilizando a técnica de separação por espumas. No entanto, uma análise desta literatura permite verificar que apesar de diversos parâmetros físicos e químicos serem amplamente estudados, não existe ainda um conhecimento maior sobre os mecanismos que governam o processo. Explicações teóricas mais detalhadas sobre a remoção de espécies metálicas em solução, principalmente em estudos envolvendo aumento da força iônica e da introdução de agentes espumantes (tipo/concentração e drenagem de espuma), são escassas. Além disso, poucos trabalhos estudam as espécies presentes em meio aquoso. Entretanto, o conhecimento da química que ocorre nesse meio é uma importante ferramenta, que permite conhecer não só as espécies presentes em uma determinada condição experimental, como prever o tipo de mecanismo que está ocorrendo no sistema.

Tabela 4: Alguns estudos realizados com soluções contendo cádmio e/ou zinco utilizando técnicas de separação por espumas

ÍON METÁLICO	COLETORES	ESPUMANTES	ATIVADORES OU AG. PRECIP.	AMBIENTE FÍSICO-QUÍMICO	FAIXA pH (MÁX. RECUP.)	TÉC. SEP. ESPUMAS	REF
Cu, Zn, Co, Pb, Cd	Oleato de potássio DSS, laurato Na, Estearato Na	X metanol	Alquil xantatos	Zn(NO ₃) ₂ CdSO ₄	4,5 6,4	precipitados iônica	12 99
Cd	DSS	etanol		Cd(NO ₃) ₂	10,0 - 11,0	iônica	19
Zn	DSS,CTAB Laurato Na	x	NaOH	Zn(NO ₃) ₂	6-10	precipitados	39
Cd, Cu	DSS	Etanol, isopropanol, MIBC		CdCl ₂	4,6	iônica	42
Cu, Ni, Zn, Cd	DSS	X	EDTA	ZnSO ₄ .7H ₂ O CdSO ₄	4,0	colóide	44
Cd	CTAB	Metanol, etanol, Propanol, butanol	KSCN, KI	CdSO ₄	6,0	iônica	46
Co, Cd, Zn	DSS CTAB	metanol	Cl ⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻	CdSO ₄	5,5	iônica	48
Zn	DSS	x	Fe(OH) ₃ Al(OH) ₃ NaOH	ZnSO ₄ .7H ₂ O	7,5-8,0	Colóide	47
Cr, Cu, Zn, As, Pb, Fe e Ge	Dodecilamina Ácidos graxos	óleo de pinho		?	?	precipitados	71
Zn, Cd, e Co	CTAB	x	Sais K, tiocianato	Zn(NO ₃) ₂ , CdSO ₄	5,5	iônica	100
Mn,Cr ,Fe, Co, Zn, Ag, Cd, In	DBSNa DSS	etanol	x	Zn(NO ₃) ₂ CdSO ₄	2,0	iônica	101
Cu, Zn, Cr	DSS	X	Fe(OH) ₃ Al(OH) ₃	ZnSO ₄ .7H ₂ O	7,5-8,0	Colóide	102
Cu, Ni, Zn e Fe	Laurilamina,D SS, CTAB, xantato	x	Na ₂ S	Zn(NO ₃) ₂	2,0 - 3,0 (iônica)	Precipitados iônica	103
Cd	DSS	isopropanol		CdSO ₄	9.5	precipitado iônica	104
Cd, Pb, Zn, Cr e Cu	Oleato Na DSS	X	Fe(OH) ₃ MgII (ativador)	Zn(NO ₃) ₂ Cd(NO ₃) ₂	8,5-9,0 (Cd e Zn)	colóide	105

DSS - dodecilsulfato de sódio

CTAB - brometo de cetiltrimetilamônio

DBSNa - dodecilbenzenosulfonato de sódio

MIBC - metil isobutil carbinol

9. O potencial tecnológico de aplicação

Apesar de existir uma vasta literatura sobre a aplicação dos métodos de flotação iônica, de colóides e de precipitados, até o momento, estes processos só foram implementados em escala piloto.

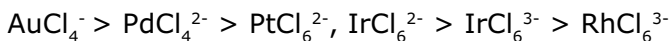
Alguns esquemas de processos foram sugeridos por diversos autores (37, 98) para a utilização da técnica de flotação iônica visando à concentração de alguns elementos.

9.1 Aplicações em química analítica

A utilização da flotação iônica como uma etapa de pré-concentração na análise de águas tem sido desenvolvida nos últimos anos. Esta técnica permite obter separações eficientes entre elementos químicos semelhantes. Recuperações quantitativas deste processo, nas condições ótimas, possibilitam aplicar a flotação iônica mesmo na faixa de ppb (12).

Uma grande vantagem desta técnica para este tipo de aplicação é que também pode eliminar as dificuldades associadas à separação de precipitados coloidais e permite o tratamento de grandes volumes de amostras, aumentando, então, o fator de pré-concentração analítica (106).

Berg e Downey (107, 108) estudaram a aplicabilidade da técnica de flotação iônica na química analítica envolvendo a separação do ouro e dos metais do grupo platina. Os estudos foram realizados com os clorocomplexos de Au(III), Pt(IV), Pd(II), Ir(IV) e Ir(II) e Rh(III) utilizando sais de amônio quaternário (cadeias hidrocarbônicas que variavam de C₈ a C₁₈) como coletor. Os resultados obtidos indicaram a seguinte seqüência de seletividade:



indicando que os ânions monovalentes possuem melhor rendimento que os ânions bivalentes e trivalentes, respectivamente.

9.2 Recuperação de metais preciosos de soluções diluídas de lixívia ou recicladas

Com o esgotamento das reservas minerais, as jazidas contendo metais em baixo teor têm sido exploradas. A utilização da flotação iônica para a remoção de metais preciosos a partir de soluções muito diluídas, oriundas de processos hidrometalúrgicos, tem sido estudadas por diversos pesquisadores, notadamente aquelas contendo baixíssimas concentrações do complexo aurocianeto (12, 21, 37, 109, 110).

As evidências indicam que o processo de flotação iônica é competitivo quando comparado aos métodos clássicos para a recuperação de ouro. A influência de vários parâmetros (tipos de surfatantes, altura da espuma, seletividade/competição entre as espécies iônicas metálicas, força iônica, etc.) na recuperação de ouro tem sido estudada. Os resultados, em nível de planta piloto (25), são muito promissores.

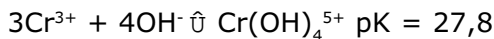
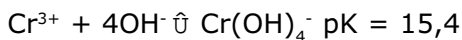
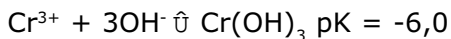
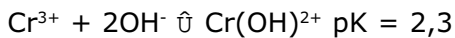
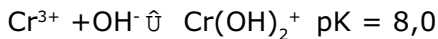
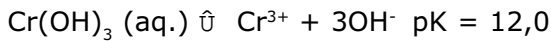
Engel e colaboradores (25, 37, 111) realizaram estudos em escala piloto e de economicidade do processo para a recuperação do ouro complexado por cianeto utilizando brometo de cetiltrimetilamônio. Estes autores obtiveram resultados bastante positivos e promissores e concluíram que a técnica de flotação iônica é aplicável tanto a circuitos de "heap leaching" quanto ao tratamento de efluentes de usinas, entretanto sua aplicação ainda depende de estudos mais completos, notadamente, sobre o consumo de reagentes.

9.3 Tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados / tóxicos em baixas concentrações

A flotação iônica possui duas vantagens em relação às técnicas atuais de tratamento de efluentes: pode ser bastante seletiva e pode ser aplicada em soluções diluídas. A quantidade de reagente para flotação iônica é função principalmente da concentração dos íons metálicos e não do volume de efluente a ser tratado. Além disso, após o colapso da espuma, a solução ou o

precipitado pode ser tratado por eletrólise, redução direta ou "acid stripping" para recuperar os metais e o coletor (52).

Vários trabalhos, a nível fundamental, têm sido realizados (10, 11, 12, 51, 72, 93, 110, 111) buscando compreender os diversos parâmetros que influenciam a recuperação dos metais pesados por flotação iônica. Convém ressaltar que todas as pesquisas estão em um nível bastante fundamental, onde se busca entender os mecanismos básicos que afetam a recuperação dos metais, como força iônica, tipos de surfatantes, "especiação da solução", vazão de gás, efeito do tamanho de bolhas, etc. A Figura III.18 ilustra o diagrama de especiação do cromo. Baseando-se nas equações de equilíbrio das espécies iônicas a seguir é possível traçar um diagrama que ilustra a distribuição das espécies do íon Cr^{3+} , de acordo com o pH da solução (112).



As retas representam os equilíbrios entre as diversas espécies iônicas de Cr (III). Baseando-se no diagrama log C x pH, preparou-se as soluções com concentrações e pH adequados, para que, nos experimentos, houvesse a presença do precipitado Cr(OH)_3 .

Duyvesteyn (13) estudou dois dos mais importantes parâmetros químicos que influenciam o processo de flotação iônica: concentração de espumante e força iônica. O efeito de diversos espumantes (etanol, isopropanol e metil isobutil carbinol - MIBC) foi estudado para os sistemas cádmio - dodecilsulfato e cobre - dodecilsulfato. A força iônica e o efeito dos contra-íons monovalentes e multivalentes foram também estudados em pH constante. Estes estudos são especialmente relevantes para o

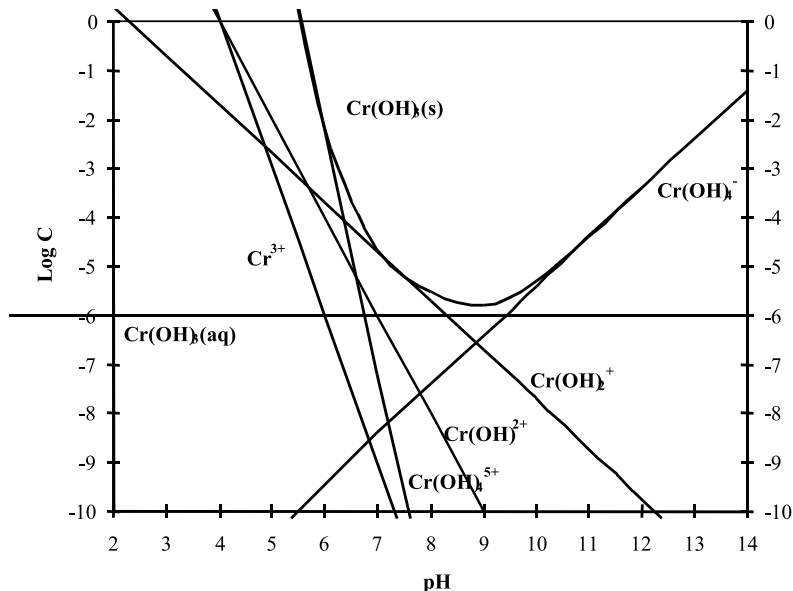


Figura 18: Diagrama de especiação do íon Cr (III).

tratamento de efluentes de operações de processamento de minerais e materiais, uma vez que os fluxos residuais podem apresentar uma elevada força iônica.

Silva (113) estudou o tratamento dos efluentes líquidos da Indústria Paraibúna de Metais, contendo 1850 mg. dm^{-3} de zinco, $3,6 \text{ mg. dm}^{-3}$ de chumbo, $36,1 \text{ mg. dm}^{-3}$ de cádmio, 48 mg. dm^{-3} de ferro e 2000 mg. dm^{-3} de sulfatos em $\text{pH} = 1,3$. Além de um teor bastante elevado de metais pesados estar contido neste efluente, o cádmio e o chumbo encontram-se em níveis muito acima do permitido pela legislação ambiental. Resultados positivos foram obtidos utilizando a flotação de precipitados com sulfeto de sódio e ditizona como agentes precipitantes e cloreto de dodecilamina e oleato de sódio como coletores.

Estudos tentando reduzir os níveis de cianeto do efluente de uma mina de ouro da Mineração Serra Grande também foram realizados por Silva (114). O cianeto complexado com cobre e zinco foi flotado e a partir dos resultados obtidos, os autores consideraram ser viável a sua recuperação para a reciclagem.

10. Considerações finais

A flotação é uma técnica que tem encontrado espaço cada vez mais significativo dentro das operações que envolvem a reciclagem e reuso de águas industriais. A literatura mostra que é necessário se ampliar os conhecimentos fundamentais que permeiam esta técnica, assim como ampliar os horizontes experimentais de tal forma que seja possível de maneira técnica e econômica ampliar a flotação como operação unitária capaz de remover metais pesados de efluentes líquidos.

Agradecimento

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro

Referências bibliográficas

- (1) SILVA, M. E. M. C., **Tratamento de Efluentes Industriais Contendo Metais Pesados Através do Método de Flotação de Precipitados**. Dissertação de Mestrado, UFMG, 302p., 1991.
- (2) GOMES, F. J.; MINELLI, M. F.; ANDRADE, M. C. and GOMES, L. N. L., **Utilização de Biossorventes no Tratamento de Efluentes Contendo Metais Pesados**. *Metalurgia & Materiais*, v. 51, n. 446, p. 892-895, 1995.
- (3) FÖRSTNER, U. and WITTMAN, G. T. W., **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Springer-Verlag, 1979, 486 p.
- (4) NERBITT, C. C. and DAVIS, T. E., **Removal of Heavy Metals from Metallurgical Effluents by the Simultaneous Precipitation and Flotation of Metal Sulfides Using Column Cells**. In: *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*, The Minerals, Metals and Materials Society, p. 331-342, 1994.
- (5) ZOUBOULIS, A. I. and GOETZ, L., **Ion Flotation as a Tool for Speciation Studies Selective Separation in the System $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$** . *Toxicological and Environmental Chemistry*, v. 31-32, p. 539-547, 1991.
- (6) OLIVEIRA, A.P. and TOREM, M. L., **A Reciclagem de Papel Impresso**, *Saneamento Ambiental*, n. 37, p. 48-52, 1995.
- (7) BUCHAN, R. and YARAR, B., **Recovering Plastics for Recycling by Mineral Processing Techniques**. *JOM*, v. 47, n. 2, p. 52-55, 1995.
- (8) CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L.; SOUZA, V. M. M.; CUNHA, F. O. and PACHECO, A. C. C., **Influência das Cargas Mineraias na Remoção de Tinta por Flotação**. In: *57º Congresso Anual da ABM, 2002, São Paulo. Anais do 57º Congresso Anual da ABM*. São Paulo: Tec Art Editora, v. único. p.2326 – 2335, 2002.
- (9) LIN, C-S and SHANG-DA, H.; **Removal of Cu(II) from Aqueous Solution with High Ionic Strength by Adsorbing Colloid Flotation**. *Environmental Science and Technology*, v. 28, p. 474-478, 1994.
- (10) DOYLE, F. M.; DUYVESTYEN, S. and SREENIVASARAO, K., **The Use of Ion Flotation of Metal-Contaminated Waters**

- and Process Effluents.** Proceedings of the XIX IMPC, São Francisco, v. 4, p. 175-179, 1995.
- (11) ZOUOLIS, A. I.; MATIS, K. A. and STALIDIS, G. A., **Flotation Techniques in Waste Water Treatment.** In: Mavros, P. and Matis, K.A., Innovation in Flotation Technology, p. 475-497, 1992.
- (12) ZOUBOULIS, A. I., **Ion Flotation in Environmental Technology.** Chemosphere, v. 16, n. 2/3, p. 623-631, 1987.
- (13) DUYVESTYEN, S., **Removal of Trace Metals Ions from Dilute Solutions by Ion Flotation: Cadmium-Dodecyl Sulfate and Copper-Dodecyl Sulfate System.** Master Thesis, University of California at Berkeley, USA, 49 p., 1993.
- (14) CHOI, S-J. and IHM, S-K., **Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions by the roam Separation Techniques of Precipitate and Adsorbing Colloids Flotation.** Separation Science and Technology. v. 23, n. 4&5, p. 363-374, 1988.
- (15) HUANG, S.; HO, H.; LI, Y. M. and LIN, C. S., **Adsorbing Colloid Flotation of Heavy Metals ions from Aqueous Solutions at Large Ionic Strength.** Environmental Science and Technology, v. 29, p. 1802-1807, 1995.
- (16) SCORZELLI, I. B., **Remoção de Cádmi e Zinco de Soluções Muito Diluídas Por Flotação Iônica.** Tese de Doutorado, PUC-Rio, 169p., 1999.
- (17) TOREM, M. L. and PALMIERI, V., **Avanços na Separação Água / Óleo por Flotação.** Saneamento Ambiental. São Paulo, n.88, p.42 - 46, 2002.
- (18) SEBBA, F., **Ion Flotation,** Elsevier, Amsterdam, 154p.,1962.
- (19) ZOUBOULIS, A. I. and MATIS, K. A., **Removal of Cadmium from Dilute Solutions by Flotation.** Water Science Technology, v. 31, n. 3-4, p. 315-319, 1995.
- (20) WALKOWIAK, W., **Mechanism of Selective Ion Flotation.** In: Innovations in Flotation Technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 455-473, 1992.
- (21) PINFOLD, T. A., **Ion Flotation,** In: Lemlich, R., Adsorptive Bubble Separation Techniques, Academic Press, p. 53-73, 1972.
- (22) PACHECO, A. C. C. and TOREM, M. L. **Remoção de As V de Soluções Muito Diluídas por Flotação de Colóides.** In: XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2002, Recife. **Anais do XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa.** Recife: D2D Studios, v.02. p.400 - 405., 2002.

- (23) CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L.; RANGEL, R. M. and CUNHA, F. O., Remoção de Complexos Aurocianeto de Lixívias Muito Diluídas por Flotação Iônica. In: XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2002, Recife. **Anais do XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Recife: D2D Studios, v.02. p.292 – 298, 2002.
- (24) SCORZELLI, I. B. and TOREM, M. L., **Flotação Iônica: Um Método Alternativo para a Recuperação de Metais Preciosos ou Pesados/Tóxicos a partir de Soluções Diluídas**. Revista Ciência e Engenharia, v. 2, p. 39-48, 1995.
- (25) ENGEL, M. D.; LEAHY, G. J.; MOXON, N. T. and NICOL, S. K., **Selective Ion Flotation of Gold from Alkaline Cyanide Solutions**. WORLD GOLD'91, Cairns, April 21-25, p. 121-131, 1991.
- (26) MILOSHEV, S. and NISHKOV, I., **Flotation of Heavy Metal Ions from Mining Wastewaters**, In: M.E. Chalkley and A.J. Oliver, 30th Annual Conference of Metallurgists, p. 243-245, 1991.
- (27) CABALLERO, M.; CELA, R. and PEREZ-BUSTAMANTE, J. A., **Analytical Applications of Some Flotation Techniques - A Review**. Talanta, v.37, n.1, p. 275-300, 1990.
- (28) TOREM, M. L.; SCORZELLI, I. B. and FRAGOMENI, A. L., **Remoção de Cádmio de Soluções Muito Diluídas Através do Processo de Flotação Iônica**. Anais 51^o Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, p. 191-204, 1996.
- (29) RUBIO, J.; SOUZA, M. L. and SMITH, R. W., **Overview of Flotation as a Wastewater Treatment Technique**. Minerals Engineering v.15, p. 139-155, 2002.
- (30) MARQUES, G. A. and TENÓRIO, I. A. S., **Use of Froth Flotation to Separate PVC/PET Mixtures**. Waste Management. v. 20, p. 265-269, 2000.
- (31) LIU, Z. and DOYLE, F. M., **A Thermodynamic Approach to Ion Flotation. I. Kinetics of Cupric Ion Flotation With Alkylsulfates**. Colloids and Surfaces A., v.178, p.70-92, 2001.
- (32) LIU, Z. and DOYLE, F. M., **A Thermodynamic Approach to Ion Flotation. II. Metal Ion Selectivity in the SDS-Cu-Ca and SDS-Cu-Pb Systems**. Colloids and Surfaces A., v.178, p.93-103, 2001.
- (33) MOSES, L. B. and PETERSEN, F. W., **Flotation as a Separation Technique in the Coal Gold Agglomeration Process**. Minerals Engineering. v.13, n.3, p.255-264, 2000.

- (34)DA VIDTZ, J. C., **Quantification of Flotation Activity by Means of Excess Gibbs Free Energy**. Minerals Engineering. v.12, n. 10, p.1147-1161, 1999.
- (35)STOICA, L.; DINCULESCU, M. and PLAPCIANU, C. G., **Mn(II) Recovery From Aqueous Solutions Systems by Flotation**. Water Research. v. 32, n. 10, p. 3021-3030, 1998.
- (36)GRAU, R. A. and HEISKANEN, K., **Visual Technique for Measuring Bubble Size in Flotation Machines**. Minerals Engineering, v. 15, n. 7, p. 507-513, 2002.
- (37)NICOL, S. K.; GALVIN, K. P. and ENGEL, M. D., **Ion Flotation - Potential Applications to Mineral Processing**. Minerals Engineering, v. 5, n. 10-12, p. 1259-1275, 1992.
- (38)GALVIN, K. P.; NICOL, S. K. and WATERS, A., **Selective Ion Flotation of Gold**. Colloids and Surfaces, v. 64, p. 21-23, 1992.
- (39)GRIEVES, R. B., **Foam Fractionation and Ion Flotation of Simple and Complex Anions with Cationic Surfactant**. Israel Journal of Chemistry, v. 30, p. 263-270, 1990.
- (40)EVANS, L.; THALODY, B.P.; MORGAN, J.D.; NICOL, S.K.; NAPPER, D.H. and WARRET, G.G., **Ion Flotation Using Carboxylate Soaps: Role of Surfactant Structure and Adsorption Behaviour**. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 102, p. 81-89, 1995.
- (41)ZOUBOULIS, A.I.; MATIS, K.A. and STALIDIS, G.A., **Parameters Influencing Flotation in Removal of Metals Ions**. International Journal of Environmental Studies, v. 35, p. 183-196, 1990.
- (42)DUYVESTYEN, S. and DOYLE, F., **The Effect of Frothers and Ionic Strength on Metal Ion Removal Using Ion Flotation**. In: Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, p. 85-97, 1994.
- (43)KOUTLEMANI, P.; MAVROS, P.; ZOUBOULIS, A. I. and MATIS, K. A., **Recovery of Co²⁺ Ions from Aqueous Solutions by Froth Flotation**. Separation Science and Technology, v. 29, n. 7, p. 867-886, 1994.
- (44)LEU, M-H; CHANG, J-E and KO, M-S, **Removal of Heavy Metals from a Chelated Solution with Electrolytic Foam Separation**. Separation Science and Technology, v. 29, n. 17, p. 2245-2261, 1994.
- (45)CARLESON, T. E. and MOUSSAVI, M., **Chelation and Foam Separation of Metal Ions from Solutions**. Separation

- Science and Technology, v. 23, n. 10-11, p. 1093-1104, 1998.
- (46) JURKIEWICZ, K., **Studies on the Separation of Cadmium from Solutions by Foam Separation. III. Foam Separation of Complex Cadmium Anions.** Separation Science and Technology, v. 20, n. 2 e 3, p. 179 - 192, 1985.
- (47) STOICA, L.; MEGHEA, A. and CONSTANTIN, C., **Metallic Ions Separation and Recovery from Mining Aqueous Systems by Flotation (DAF) using Alkylhydroxamic Collectors.** Environment & Innovation in Mining and Mineral Technology, University of Concepción, Chile, v. 1, p. 367-381, 1998.
- (48) SARKER, M.; BETTLER, M. and WILSON, D.J., **Electrical Aspects of Adsorbing Colloid Flotation.** XVIII. Flotation with Mixed Surfactant Systems, Sep. Sci. Technol, v. 22, n. 1, p. 47-63, 1987.
- (49) LEJA, J., **Surface Chemistry of Froth Flotation,** Plenum Press, New York, 747 p., 1981.
- (50) LASKOWSKI, J. S., **Frothers and Flotation Froth.** Mineral Processing and Extractive Review, v. 12, n. 1, p. 61-89, 1993.
- (51) ALEXANDROVA, L. and GRIGOROV, L., **Precipitate and Adsorbing Colloid Flotation of Dissolved Copper, Lead and Zinc Ions.** International Journal of Mineral Processing, v. 48, p. 111-125, 1996.
- (52) DUYVESTYEN, S. and DOYLE, F. M., **The Effect of Frothers and Ionic Strength on Metal Ion Removal Using Ion Flotation.** In: Extraction and Processing for the Treatment and Minimization Waste, The Minerals, Metals and Materials Society, p. 85-97, 1994.
- (53) DOYLE, F. M.; NEWBERG, J. T. and SREENIVASARAO, K., **The Influence of Adsorption Densities on the Ion Flotation of Cu²⁺ with Alkylsulfates.** 127th TMS Annual Meeting, Feb. Texas, USA, p. 224, 1998.
- (54) PACHECO, A. C. C. and TOREM, M. L., **Adsorbing Colloid Flotation Applied to the Removal of As V from Aqueous Effluent Streams In: TMS FALL 2002 Extraction and Processing Division on RECYCLING AND WASTE TREATMENT IN MINERAL AND METAL PROCESING: TECHNICAL AND ECONOMIC ASPECTS, 2002, Lulea. Proccedings of the TMS FALL 2002 Extraction and Processing Division on RECYCLING AND WASTE TREATMENT IN MINERAL AND METAL PROCESING : TECHNICAL AND ECONOMIC ASPECTS.** Lulea - Suécia: GTC Print AB, v.1. p.725 – 733, 2002.

- (55) SCORZELLI, I. B.; TOREM, M. L. and PACHECO, A. C. C., **Efeito do Coletor Aniônico e Catiônico na Remoção de Cádmio em Ambiente de Alta Força Iônica** In: XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2002, Recife. Anais do XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife: D2D Studios, v.02. p.412 – 417., 2002.
- (56) PACHECO, A. C. C. and TOREM, M. L., **Influence of Ionic Strength on the Removal of As V by Adsorbing Colloid Flotation**. Separation Science and Technology. New York USA, v.37, n.15, p.3599 - 3610, 2002.
- (57) TOREM, M. L.; BRAGA, N. C. A. S. and MACEDO, G. V. **Remoção de Cr 3+ de Soluções Muito Diluídas Por Flotação de Precipitados** In: 10 Seminário de Metais Não Ferrosos, 2002, São Paulo. Anais do 10º Seminário de Metais Não Ferrosos. São Paulo: Tec Art Editora Ltda, v.único. p.482 – 492, 2002.
- (58) BRAGA, N.C.A.S., **Remoção de Cr III por Flotação de Precipitados**. Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, 91 p., 2002.
- (59) PACHECO, A. C. C., **Remoção de As5+ de Soluções Muito Diluídas por Flotação de Colóides**. Dissertação de Mestrado, DCMM-PUC/RJ, 92p., 2000.
- (60) ROBERTSON, R. P.; WILSON, D. J. and WILSON, C. S., **The Adsorbing Colloid Flotation of Lead(II) and Zinc(II) by Hydroxides**. Separation Science and Technology, v. 11, n. 6, p. 569-580, 1976.
- (61) GHAZY, S. E., **Removal of Cadmium, Lead, Mercury, Tin, Antimony and Arsenic from Drinking and Seawaters by Colloid Precipitate Flotation**. Separation Science and Technology, v. 30, n. 6, p. 933-947, 1995.
- (62) SEANG-BEUN, O. and DINESH, O.S., **Relationship Between Micellar Lifetime and Foamability of Sodium Dodecylsulfate and Sodium Dodecylsulfate/1-Hexanol**. Langmuir, v. 7, p. 1316-1318, 1991.
- (63) EVERETT, D. H., **Basic Principles of Colloid Science**, Royal Society of Chemistry, London, 243 p., 1989.
- (64) ADAMSON, A. W., **Physical Chemistry of Surfaces**, Wiley-Interscience, Fifth Edition, USA, 774 p., 1990.
- (65) GURURG et al, **A Network Model of Static Foam Drainage**. Langmuir, v. 11, n. 4, p. 1381-1391, 1995.
- (66) BHAKTA, A. and RUCKENSTEIN, E., **Drainage of a Standing Foam**. Langmuir, v. 11, n.5, p. 1486-1492, 1995.

- (67) KHRISTOV, K. H. and EXERROWA, D., **Influence of the Foam Film Type on the Foam Drainage Process, Colloids and Surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 94 p. 303-309, 1995.
- (68) FORTES, M. A. and CORGHLAN, **Simple Model of Foam Drainage**. Journal of Applied Physics, v. 76, n. 7, p. 4029-4035, 1994.
- (69) SREENIVASARAO, K.; DOYLE, F. M. and FUERSTENAU, D. W., **Removal of Toxic Metals from Dilute Effluents by Ion Flotation**. EPD Congress 1993, Proc. Symp. TMS Annual Meeting, p. 45-56, 1993.
- (70) BURNS, S.E.; YIACOUMI, S. and TSOURIS, C., **Microbubble Generation for Environmental and Industrial Separations**. Separation and Purification Technology, v. 11, p. 221-232, 1997.
- (71) MATIS, K. A. and MAVROS, P., **Recovery of Metals by Ion Flotation from Dilute Aqueous Solutions**. Separation and Purification Methods, v. 20, n. 1, p. 1-48, 1991.
- (72) TESSELE, F., MISRA, M. and RUBIO, J., **Removal of Hg, As and Se Ions from Gold Cyanide Leach Solutions by Dissolved Air Flotation**. Minerals Engineering. v. 2, n. 6, p. 535-543, 1998.
- (73) HOSNY, A. Y., **Separating Oil from Oil-Water Emulsions by Electroflotation Technique**. Separation Technology, v. 6, p. 9-17, 1996.
- (74) MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R. and COCKE, D. L., **Electrocoagulation (EC) – Science and Applications**. Journal of Hazardous Materials. v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.
- (75) SRINIVASAN, V. and SUBBAIYAN, M., **Electroflotation Studies on Cu, Ni, Zn and Cd with Ammonium Dodecyl Dithiocarbamate**. Separation Science and Technology. v. 24 (1&2), p. 145-150, 1989.
- (76) MANOHAR, C.; KELAR, V. K. and YAKHMI, J. V., **Electroflotation of Colloids Without Surfactants**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 89, n. 1, p. 54-60, 1982.
- (77) PARGA, J. R.; COCKE, D. L.; MENCER, D. E. and MORKOVSKY, P., **Electrocoagulation of Heavy Metals and Characterization of the Process**. Proceedings of the TMS Fall 2002 Extraction and processing Division Meeting, v. 1, p. 671-680, 2002.
- (78) CHEN, X.; CHEN, G. and YUE, P. L., **Investigation on the**

- Electrolysis Voltage of Electrocoagulation.** Environment Science and Technology, v. 36, p. 778-783, 2002.
- (79) FUKUI, Y. and YUU, S., **Development of Apparatus for Electro-flotation.** Chemical Engineering Science, v. 39, n. 6, p. 939-945, 1984.
- (80) KOREN, J. P. F. and SYVERSEN, U., **State-of-art Electroflocculation.** Filtration & Separation, v. 32, n. 4, p. 336, 1995.
- (81) OESTFOLD RESEARCH FOUNDATION, **Electroflocculation: Removal of Oil, Heavy Metals and Organic Compounds from Oil-in Water Emulsions.** Filtration and Separation. v. 33, n. 4, p.295-303, 1996.
- (82) CHEN, X.; CHEN, G. and YUE, P. L., **Novel Electrode System for Electroflotation of Wastewater.** Environment Science and Technology. v. 36, p. 778-783, 2002.
- (83) GÜRSES, A.; YALÇIN, M. and DOGAR, C., **Electrocoagulation of Some Reactive Dyes: A Statistical Investigation of Some Electrochemical Variables.** Waste Management, v. 22, p. 494-499, 2002.
- (84) HOSNY, B. A., **Separation of Oil from Oil/Water Emulsions using an Electroflotation Cell with Insoluble Electrodes,** Filtration & Separation, v. 29, n. 5, p. 419-423, 1992.
- (85) KHOSLA, N. K.; VENKATACHALAM, S. and SOMASUNDARAN, P., **Pulsed Electrogeneration of Bubbles for Electroflotation.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 21, n. 2, p. 986-990, 1991.
- (86) CHEN, G.; CHEN, X. and YUE, P. L., **Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater.** Journal of Environmental Engineering, p. 858-863, 2000.
- (87) KOYATCHEVA, V. K. and PARLAPANSKI, M. D., **Sono-Electrocoagulation of Iron Hydroxides.** Colloids and Surfaces A, v. 149, p. 603-608, 1999.
- (88) POON, C. P. C., **Electroflotation for Groundwater Decontamination.** Journal of Hazardous Materials, v. 55, p. 159-170, 1997.
- (89) CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L. and CUNHA, F. O., **Remoção de Metais Tóxicos e Pesados por Eletroflotação.** Saneamento Ambiental, n. 85, p. 46-51, 2002.
- (90) GRIEVES, R. B.; BHATTACHAYYA, D. and GHOSAL, J. K., **Surfactant-Colligend Particle Size Effects on Ion Flotation: Influences of Mixing Time, Temperature and**

- Surfactant Chain Length.** Colloid & Polymer. Science, n. 254, p. 505-515, 1976.
- (91) RIVERA, R. E. and BESSIERE, J., **Flotación Ionica de Galio con Laurilsulfato de Sodio.** Rev. Soc. Quím. Méx., v.38, n. 1, p. 13-21, 1994.
- (92) BERNASCONI, P.; POIRIER, J.E.; BOUZAT, G. and BLAZY, P., **Zirconium Ion Flotation with Long-Chain Alkylsulfates from Nitric and Uranyl Nitrate Solutions.** International Journal of Mineral Processing, v. 23, p. 293-310, 1988.
- (93) GHAZY, S. E.; EL-TAMBOULY, M. A. and MOSTAFA, M. A., **Removal of Silver Ions from an Aqueous Solution by Flotation.** Indian Journal of Technology, v. 24, p. 676, 1986.
- (94) BERNASCONI, P.; POIRIER, J. E.; BOUZAT, G. and BLAZY, P., **Barium Ion Flotation with Sodium Lauryl Sulfate. I. Mechanisms Controlling the Extraction Process.** International Journal of Mineral Processing, v. 21, p. 25-44, 1987.
- (95) BERNASCONI, P.; POIRIER, J.E.; BOUZAT, G. and BLAZY, P., **Barium Ion Flotation with Sodium Lauryl Sulfate. II. A Model for the Calculation of the Recovery Curves.** International Journal of Mineral Processing, v. 21, p. 45-56, 1987.
- (96) CHAREWICZ, W. A. and BASAK, S., **A Kinetic Study of Precipitate Flotation of Zinc(II), Cobalt(II) and Copper(II) Hydroxides.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 32, p. 407-411, 1982.
- (97) Legislação Ambiental, Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1996, Publicação no D.O.U. de 30/7/86.
- (98) JURKIEWCZ, K., **Studies on the Separation of Cadmium from Solutions by Foam Separation. I. Foam Separation of Cadmium Cations.** Separation Science and Technology, v.19, n. 13-15, p. 1039-1050, 1984-85.
- (99) JURKIEWCZ, K., **Studies on the Separation of Cd from Solutions by foam Separation II. Precipitate Flotation of Cd Hydroxide.** Separation Science and Technology, v. 19, n. 13-15, p. 1051-1060, 1984-85.
- (100) JURKIEWCZ, K., **The Removal of Zinc from Solutions by Foam Separation. II-Precipitate Flotation of Zinc Hydroxide.** International Journal of Mineral Processing, v. 29, p. 1-15, 1990.
- (101) WALKOWIAK, W., **Mechanism of Selective Ion Flotation. I**

- **Selective Flotation of Transition Metal Cations.** Separation Science and Technology, v. 26, n. 4, p. 559-568, 1991.
- (102) RUBIO, J., **Flotation Applied to Effluent Treatment, Environment & Innovation in Mining and Mineral Technology.** In: Sánchez, M.A., Vergara, F. and Castro, S.H., University of Concepción, Chile, v. I, p. 353-365, 1998.
- (103) STALIDIS G. A. and MAVROS, P., **Dissolved air flotation of Metal Ions,** Separation science and Technology, v. 27 n. 13: p. 1743-1758, 1992.
- (104) WALKOWIAK, W. and CHAREWICZ, W. A., **Foam Separation Selectivity for Anions and Cations from Batch and Continuous Experiments.** Proc. 2nd World Congress of Chemical Engineering, v. IV, p. 30-35, 1981.
- (105) FUERSTENAU, D. W., **Electrokinetic's Phenomena in Flotation – Related Systems. Physicochemical Problems.** Mineral Processing. Vol. 12, p. 2-21.
- (106) TERADA, K., **Separation and Preconcentration of Trace Elements.** Determ. Trace. Elem., p. 109-144, 1994.
- (107) BERG, E. W. and DOWNEY, D. M., **Ion Flotation Studies of the Chlorocomplexes of Some Platinum Group Metals.** Analytica Chimica Acta, v. 120, p. 237-240, 1980.
- (108) BERG, E. W. and DOWNEY, D. M., **The Separation of Rhodium and Iridium by Ion Flotation.** Analytica Chimica Acta, v. 121, p. 239-247, 1980.
- (109) RANGEL, R. M., **Flotação Iônica de Complexos Aurocianeto.** Dissertação de Mestrado, DCMM/PUC-Rio, 154p., 1996.
- (110) ZOUBOULIS, A. I., **Silver Recovery from Aqueous Streams Using Ion Flotation.** Minerals Engineering, v. 8, n. 12, p. 1477-1488, 1995.
- (111) GALVIN, K. P.; ENGEL, M. D. and NICOL, S. K., **The Potential for Reagent Recycle in the Ion Flotation of Gold Cyanide - A Pilot Scale Field Trial.** International Journal of Mineral Processing, v. 42, p. 75-98, 1994.
- (112) MOORE, J.W. and RAMAMOORTHY, S., **Heavy Metal in Natural Waters – Applied Monitoring and Impact Assessment.** Springer – Verlag (Editor), p. 58-77, 1984.
- (113) SILVA, M. E. M. C., **Tratamento de Efluentes Industriais Contendo Metais Pesados Através do Método de Flotação de Precipitados.** Dissertação de Mestrado, UFMG, 302 p., 1991.

- (114) SILVA, M. E. M. C.; SALUM, M. J. G. and ARAUJO, A. C. A.,
**Precipitate Flotation for the Removal of Heavy Metals
and Cyanide from Metallurgical Effluents.** XVIII
International Mineral Processing Congress, Sydney, p. 1429-
1434, 1993.