

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

DISSERTAÇÃO

**REMOÇÃO DE CHUMBO E BÁRIO DE UM EFLUENTE AQUOSO VIA
ELETROFLOTAÇÃO E ELETROCOAGULAÇÃO**

IZABEL DE OLIVEIRA DA MOTA

2011



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

**REMOÇÃO DE CHUMBO E BÁRIO DE UM EFLUENTE AQUOSO VIA
ELETROFLOTAÇÃO E ELETROCOAGULAÇÃO**

IZABEL DE OLIVEIRA DA MOTA

Sob a Orientação do Professor
Dr. Rui de Góes Casqueira

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Janeiro de 2011

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

IZABEL DE OLIVEIRA DA MOTA

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 31/01/2011

Professor Rui de Góes Casqueira (DEQ/ IT/UFRRJ)
(Orientador)

Professor Francisco José Moura (DEMa/PUC RJ)

Professor Leonardo Duarte Batista da Silva (DE/IT/UFRRJ)

*Dedico este
trabalho aos meus
preciosos pais Agostinho
Mota e Elenice Mota.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade. Sentirei saudades!

Ao professor e orientador Dr. Rui de Góes Casqueira pelo estímulo e amizade.

Ao CNPq e a CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao Departamento de Solos, em especial ao amigo Jair Guedes, pelas numerosas análises.

A todos que, de alguma forma, contribuíram na realização deste trabalho, em especial, aos meus pais e irmã, Agostinho, Elenice e Patrícia Mota, ao meu querido namorado Angelo Gomes, às coisas lindas da minha casa: Batutinha, Dolly, Kira (*in memorium*) e Mel, à Fabiane Predes e aos amigos do mestrado.

RESUMO

MOTA, Izabel de Oliveira da. **Remoção de Chumbo e Bário de um efluente aquoso sintético via eletroflotação/eletrocoagulação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

As técnicas tradicionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados apresentam-se inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, principalmente devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração. Por isso técnicas como a flotação iônica vêm sendo estudadas como um método alternativo de tratamento desses efluentes visto que constitui um processo simples, eficiente, que pode ser usado em pequena, média ou grande escala. O uso da eletroflotação/eletrocoagulação, que constitui em um método de separação de partículas sólidas ou íons de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás ascendentes formadas pelo processo de eletrólise da água, agrega vantagens à flotação, principalmente devido a possibilidade de seleção do eletrodo permitir a configuração do sistema para um processo específico, ou seja, a escolha de anodos solúveis, como os de ferro ou alumínio, por exemplo, geram agentes coagulantes *in situ*, dispensando a adição de coagulantes durante o processo e a variação da densidade de corrente nos eletrodos implica em diferentes quantidades de micro bolhas, ou seja, pode-se aumentar a probabilidade da colisão entre as bolhas e as partículas hidrofobizadas. O presente trabalho teve como objetivo investigar alguns dos principais parâmetros físicos e químicos que governam o processo de eletroflotação/eletrocoagulação de uma solução sintética contendo 15 ppm de chumbo e bário. Os resultados obtidos mostraram que a técnica foi capaz de produzir resultados satisfatórios na remoção de chumbo e bário dentro das condições estudadas. Em todas as faixas de pH estudadas, na presença de dodecil sulfato de sódio na razão de três pra um de metal, corrente de 1,4 A, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e tempo de vinte minutos, foi possível atender aos padrões de emissão de efluentes contendo chumbo e bário, descrito na Resolução n.º 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente.

Palavras-chave: eletroflotação, chumbo, bário, meio-ambiente.

ABSTRACT

MOTA, Izabel de Oliveira da. **Removal of lead and barium from a waste water by Electroflotation and Electrocoagulation.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

The traditional techniques for wastewater treatment do not show satisfactory results when dealing with very low concentration of heavy metals and large volumes, mainly due the low operational efficiency and high extraction costs. Therefore, ionic flotation techniques have been studied as an alternative method to deal with these effluents since it constitutes in a simple and efficient process that can be used in small, medium or large scale. The use of Electroflotation consists on a separation of ions or solid particles from a liquid phase by using rising bubbles formed during the water electrolysis. It adds advantages to the flotation, for example: the electrode selection allows the design of system for an specific process, soluble anodes, as iron or aluminum, generate coagulants agents *in situ*, avoiding the addition of coagulants during the process and the variations of the current density in the electrodes implies in different amount of micro bubbles, increasing the collision probability between the particles and the bubbles. The objective of this work is to study the main physical chemistry parameters that affect the electroflotation and electrocoagulation process of a synthetic solution that contains initially 15mg/L of lead and barium. The parameters investigated were: pH, current density, ionic strength and process time. The results showed that the electroflotation applied on the experimental apparatus proposed was able to achieve satisfactory results on the lead and barium removal within the range studied. At all pH ranges studied in the presence of sodium dodecyl sulfate in a ratio metal/colligant 1/3, current of 1.4 A, ionic strength $3,2 \cdot 10^{-3}$ M and twenty minutes of flotation, it was possible to reach emission standards for effluents containing lead and barium, described in the local environmental regulation Law, Resolution CONAMA 357.

Key words: electroflotation, lead, barium, environment.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

% - Porcentagem
% v/v – Porcentagem volume/volume
 ϵ - Permissividade
 Σ - Somatório
A – Ampere
A - Parâmetro de ajuste em Å
Al – Alumínio
 Al(OH)_3 – Hidróxido de alumínio
aq - Aquoso
Ba – Bário
BaO – Óxido de Bário
 BaSO_4 – Barita
C – Coulomb
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – Etanol
Cd – Cadmio
cf - Concentração final
 c_1 - Concentração do íon
 c_i - Concentração inicial
cm - Centímetro
 cm^2 - Centímetro quadrado
CMC - Concentração micelar crítica
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr – Cromo
Cu – Cobre
 dm^3 – Decímetro cúbico
DQO – Demanda química de oxigênio
DSS - Dodecil Sulfato de Sódio
 e^- - Elétron
EC – Eletrocoagulação
EDX - Espectroscopia de dispersão de raios X
EF – Eletroflotação
Eq - Equivalente-grama
F – Força
F- Faraday
FAD – Flotação por ar dissolvido
Fe – Ferro
 FeSO_4 - Sulfato de Ferro II
F.I. – Força Iônica
g - Grama
Ge – Germânio
h – Hora
 H_2O – Água
 H_2SO_4 - Ácido Sulfúrico
I – Corrente
I - Força iônica
KEX - Etil xantato de potássio
KOL - Oleato de potássio

KPa – Quilo-Pascal
l – Líquido
L - Litro
M – Molar (mol/L)
mA – Mili-amperere
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
mg – Miligrama
MIBC - Metil isobutil carbinol
mL – Mililitro
mm – Milímetro
N- Número de Avogrado
n - Numero de elétrons
Na₂CO₃ - Carbonato de sódio
Na₂S – Sulfeto de sódio
Na₂SO₄ – Sulfato de sódio
NaCl – Cloreto de sódio
NaCN – Cianeto de sódio
NDDTC - Dietilditiocarbamato de sódio
Ni – Níquel
Ni – Níquel
°C – Grau Celsius
OH⁻ - Hidroxila
P - Pressão
Pb – Chumbo
PbS - Galena
pH – Potencial hidrogeniônico
ppm – Parte por milhão
q – Carga
r – Raio
RR - Razão de reciclo
s – Segundo
SO₂ – Dióxido de enxofre
T - Temperatura (°C)
t - Tempo
t – Tonelada
V – Volt
W – Wats
Y - Tensão superficial
z₁ - Carga do íon
Zn - Zinco
η – Eficiência de remoção
κ - Condutância específica ou condutividade do eletrólito
Λ - Condutividade equivalente do eletrólito
μm – Micrometro
ρ – Resistividade ou resistência específica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos Processos de Flotação (TOREM <i>et al.</i> , 2005).....	05
Figura 2. Efeito da concentração de coletor sobre a recuperação (NICOL <i>et al.</i> , 1992).....	10
Figura 3. Efeito da concentração do coletor DSS na remoção de íons Pb^{2+} utilizando a FAD, a uma $P=4\text{bar}$ e $RR= 50\%$ (MARTINS, 2009).....	10
Figura 4. Efeito da concentração do coletor dodecilamina na flotação do Ge (IV) utilizando flotação por ar disperso, $pH = 7$ e coletor pirogalol na concentração de $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ (<i>apud</i> MATIS e ZOUBOULIS, 2001).....	11
Figura 5. Efeito da concentração do coletor dodecilamina na remoção de Cr^{3+} utilizando flotação por ar disperso; vazão de gás: $3,3 \text{ cm}^3/\text{s}$, $pH = 7,0$, tempo de flotação: 10min (ZOUBOULIS, <i>et al.</i> , 1990).....	11
Figura 6. Efeito da concentração inicial de zinco na Eletroflotação /Eletrocoagulação (MERZOUK <i>et al.</i> , 2009).....	12
Figura 7. Efeito da concentração inicial de ferro na Eletroflotação /Eletrocoagulação (MERZOUK <i>et al.</i> , 2009).....	12
Figura 8. Efeito da concentração inicial de níquel na Eletroflotação /Eletrocoagulação (MERZOUK <i>et al.</i> , 2009).....	13
Figura 9. Efeito da concentração inicial de cádmio na Eletroflotação /Eletrocoagulação (MERZOUK <i>et al.</i> , 2009).....	13
Figura 10. Efeito da concentração inicial de cobre no processo de Eletroflotação (KHELIFA <i>et al.</i> , 2005).....	14
Figura 11. Efeito da concentração do iso-propanol na flotabilidade do Cd. Vazão de ar: 2mL/s , $pH= 4,0-5,0$, razão Cd:DSS – 1:2 (SCORZELL <i>et al.</i> ,1999).....	15
Figura 12. Efeito da concentração do MIBC na flotabilidade do Cd. Vazão de ar: 2mL/s , $pH= 4,0-5,0$, razão Cd:DSS – 1:2 (SCORZELL <i>et al.</i> ,1999).....	15
Figura 13. Efeito do uso de espumantes na tensão superficial (γ) (SCORZELLI <i>et al.</i> , 1999).....	16
Figura 14. Relação entre a eficiência de remoção da DQO e o pH na remoção de óleo de uma emulsão cuja concentração inicial de óleo é de 3 g/L , concentração de NaCl é de 3g/L e a densidade de corrente é de $10,5\text{mA/cm}^2$. (CAÑIZARES <i>et al.</i> , 2007).....	17
Figura 15. Influência do pH na remoção de Cr^{3+} via flotação por ar disperso (TOREM <i>et al.</i> , 2001).....	17
Figura 16. Efeito da força iônica sobre a remoção do cobre via eletroflotação. Concentração inicial do cobre: 500mg/L , corrente de $0,3 \text{ A}$, $pH=5,0$ e temperatura: 20°C (KHELIFA <i>et al.</i> , 2005).....	19
Figura 17. Efeito da força iônica sobre a remoção do Níquel via eletroflotação. Concentração inicial do níquel: 100mg/L , corrente de $0,2 \text{ A}$, $pH=6,0$ e temperatura: 20°C (KHELIFA <i>et al.</i> , 2005).....	20
Figura 18. Efeito do tipo de água utilizada no preparo das soluções sobre a remoção do Níquel e Cobre via eletroflotação. Concentração de sulfato de sódio: 1g/L , concentração dos metais: 100 mg/L , corrente de $0,3 \text{ A}$, $pH=6,0$ e temperatura: 20°C (KHELIFA <i>et al.</i> , 2005).....	20
Figura 19. Efeito da força iônica sobre a remoção de óleo (BANDE <i>et al.</i> , 2008)....	21
Figura 20. Efeito da força iônica na flotação de Cr^{6+} ($2 \times 10^{-4} \text{ mols/dm}^3$) com dodecilamina ($8 \times 10^{-4} \text{ mols/dm}^3$) e etanol 1% v/v. Vazão de gás: $3,3 \text{ cm}^3/\text{s}$, $pH=7,0$ (ZOUBOULIS <i>et al.</i> , 1990).....	21

Figura 21. Remoção do cobre e magnésio por flotação iônica usando DSS, em diferentes concentrações de EDTA, como agente complexante seletivo. Vazão de ar: 20 ml/min, volume da solução 650 ml, concentração de DSS = 0,4mM, [Cu]=[Mg] = 0,1 mM, pH = 4,0, 0,4% (v/v) de etanol (DOYLE, 2003).....	23
Figura 22. Distribuição cumulativa de tamanhos de bolhas por: (a) ar dissolvido e (b) eletroflotação (BURNS <i>et al.</i> , 1997).....	24
Figura 23. Eficiência de remoção de Cromo, via flotação por ar disperso, em função da vazão de gás (ZOUBOULIS <i>et al.</i> , 1990).....	25
Figura 24. Vazão total de gás em função da tensão aplicada e da força iônica na eletroflotação (BURNS <i>et al.</i> , 1997).....	25
Figura 25. Esquema da Borda de Plateau (<i>apud</i> CASQUEIRA, 2004).....	26
Figura 26. Efeito da temperatura na flotação do germânio. [Ge] = 1 x 10 ⁻⁴ M (MATIS e MAVROS, 1991).....	27
Figura 27. Efeito da temperatura na remoção de óleo via eletroflotação. (IBRAHIN <i>et al.</i> , 2001).....	28
Figura 28. Diagrama log atividade Al (III) <i>versus</i> pH para as espécies de Al ³⁺ em equilíbrio com Al(OH) ₃ (JIANG <i>et al.</i> , 2002).....	31
Figura 29. Representação do comportamento da configuração da Dupla Camada Elétrica (SENA, 2005).....	32
Figura 30. EDX da superfície do catodo de alumínio antes da EF (CRESPILHO e REZENDE, 2004).....	34
Figura 31. Micrografias obtidas para o catodo de alumínio antes (A, B) e após a EF (C, D). A resolução e a magnitude de ampliação das micrografias A e C foram de 100µm e 100X, respectivamente; e para as fotografias B e D foram de 1µm e 7500 X, respectivamente (CRESPILHO e REZENDE, 2004).....	35
Figura 32. EDX da superfície do catodo de alumínio após 90 minutos de EF (CRESPILHO e REZENDE, 2004).....	35
Figura 33. Porcentagem de oxigênio e de alumínio na superfície do catodo de alumínio antes e após a EF (CRESPILHO e REZENDE, 2004).....	36
Figura 34. Distribuição das espécies de Fe ⁺³ em função do pH (GUIMARÃES, 2005).....	37
Figura 35. Distribuição das espécies de Fe ⁺² em função do pH (GUIMARÃES, 2005).....	38
Figura 36. Distribuição da espécie Pb(II) em função do pH baseado nas constantes de equilíbrio (Di Xu <i>et al.</i> , 2008).....	43
Figura 37. Efeitos da adição de Fe ³⁺ na concentração residual de cada íon metal pesado. (ALEXANDROVA e GRIGOROV, 1996).....	45
Figura 38. Cuba de Acrílico.....	49
Figura 39. Moldura e trama de fios usados como eletrodos.....	49
Figura 40. Célula de EF/EC	51
Figura 41. Esquema do aparato experimental.....	52
Figura 42. Eficiência de remoção do Pb em função do pH e do tempo de flotação a razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de 3,2.10 ⁻³ M e corrente de 1,4A ...	55
Figura 43. Eficiência de remoção do Pb em função da corrente aplicada. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de 3,2.10 ⁻³ M e tempo de eletroflotação: 20 minutos.....	56
Figura 44. Eficiência de remoção do Pb em função da força iônica. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, pH=8 e tempo de eletroflotação: 20 minutos.....	57
Figura 45. Geração de íons Fe em função do pH e do tempo de	

eletroflotação/eletrocoagulação. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e corrente de 1,4A	58
Figura 46. Eficiência de remoção do chumbo em função da geração de íons Fe. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M, pH=8 e corrente de 1,4A	58
Figura 47. Eficiência de remoção do bário em função do pH. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e corrente de 1,4A	59
Figura 48. Eficiência da remoção simultânea de chumbo e bário em função do pH. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M , corrente de 1,4A e tempo de 20 minutos.....	60
Figura 49. Eficiência da remoção simultânea de chumbo e bário em função do pH com uso do depressor amido. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M , corrente de 1,4A, tempo de 20 minutos e razão molar 1:1 depressor/metais.....	61
Figura 50. Concentração remanescente de chumbo em amostras retiradas no centro da célula de eletroflotação e sobre a moldura. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M, pH=8 e tempo de eletroflotação: 20 minutos.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Depressantes e coletores usados na separação de sulfetos de cobre e chumbo (<i>apud</i> MARTINS, 2009).....	42
Tabela 2. Depressantes polissacarídeos usados na separação cobre, chumbo e de outros sulfetos metálicos (<i>apud</i> MARTINS, 2009).....	43
Tabela 3. Bibliografia utilizada como objeto de estudo para montagem dos eletrodos.	50
Tabela 4. Áreas úteis possíveis calculadas a partir do número de orifícios e de vezes com que o fio foi passado por cada orifício.	51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	03
2.1. Objetivo geral	03
2.2. Objetivos específicos	03
3. JUSTIFICATIVA DO TEMA	04
4. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA FLOTAÇÃO	05
4.1. Classificação em termos do material a ser removido	05
4.1.1. Flotação Iônica	06
4.1.2. Flotação de Precipitados	06
4.1.3. Flotação de Colóides	07
4.2. Classificação de acordo com o método de geração de bolhas	07
4.2.1. Flotação por ar disperso	07
4.2.2. Flotação por ar dissolvido	07
4.2.3. Eletroflotação	07
5. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS QUÍMICOS E FÍSICOS NO PROCESSO	09
5.1. Influência dos Parâmetros Químicos	09
5.1.1. Tipo e Concentração do Coletor e Coligante	09
5.1.2. Tipo e concentração de espumante	14
5.1.3. Efeito do pH	16
5.1.4. Força Iônica	18
5.1.5. Introdução de Agente Quelante	22
5.2. Influência dos Parâmetros Físicos	23
5.2.1. Tamanho das Bolhas	23
5.2.2. Vazão das bolhas	24
5.2.3. Espuma: Drenagem e Altura	26
5.2.4. Temperatura	27
5.2.5. Tempo de Residência	28
6. A ELETROFLOTAÇÃO	29
6.1. Técnicas de Tratamento de Efluentes	29
6.2. Geração Eletroquímica do Agente Coagulante	30
6.2.1. Geração Eletroquímica de Espécies de Alumínio	30
6.2.2. Fundamentos da coagulação	31
6.2.3. Passivação do catodo de alumínio	33
6.2.4. Geração Eletroquímica de Espécies de Ferro	36
6.3 A Lei de Faraday	39
6.4 Mecanismos de Transporte e Condutância Eletrolítica	39
6.4.1. Difusão	39
6.4.2. Convecção	40
6.4.3. Migração	40
7. OS METAIS CHUMBO E BÁRIO	41
7.1 Chumbo	41
7.2 Bário	45
8. MATERIAIS E MÉTODOS	48
8.1. Materiais	48
8.2. Construção da Célula de Eletroflotação / Eletrocoagulação	48
8.3. Métodos	51

9. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
9.1. Remoção de Chumbo por Eletroflotação/Eletrocoagulação utilizando anodo e catodo de alumínio e, anodo de alumínio e catodo de aço inox	53
9.2. Remoção de Chumbo por Eletroflotação/Eletrocoagulação utilizando anodo e catodo de aço inox	54
9.2.1. Efeito do pH e do tempo de flotação na remoção de chumbo	54
9.2.2. Efeito da densidade de corrente na remoção de chumbo	56
9.2.3. Efeito da força iônica na remoção de chumbo	57
9.2.4. Geração do agente coagulante <i>in situ</i>	57
9.3. Remoção de Bário por Eletroflotação/Eletrocoagulação utilizando anodo e catodo de aço inox.....	59
9.4. Remoção de Chumbo e Bário por Eletroflotação/Eletrocoagulação utilizando anodo e catodo de aço inox.....	60
10. CONCLUSÕES	62
11. SUGESTÕES	63
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
ANEXO I	74
ANEXO II	79

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma das maiores reservas hídricas do mundo, concentrando cerca de 15 % de toda água doce superficial disponível. Apresenta também, em parte de seu território, o maior manancial de água doce subterrânea do planeta, o Aquífero Guarani. (CAMPALINI, 2009). Calcula-se que o uso da água está assim distribuído no Brasil: 63% do que é captado é destinado a irrigação, 18% destina-se ao consumo doméstico, a indústria fica com 14% e os 5% restantes são usados nos cuidados a animais de criação (CRESPILHO e REZENDE, 2004). A indústria, além de ocupar o terceiro lugar no consumo de água é um agente potencialmente gerador de impactos ambientais.

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 brasileiras têm sido levadas a ajustar seus processos através da adoção de procedimentos visando a maior remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais e conseqüente adequação à Resolução n^o. 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005).

Porém, nem sempre os processos de tratamento de efluentes comumente usados pela indústria são eficientes e de baixo custo (NERBITT e DAVIS, 1994; ZOUBOULIS e GOETZ, 1991). A indústria alimentícia, por exemplo, gera como resíduos óleos e graxas, que em sua maioria não é removida em estações de tratamento convencionais. Esse fato acarreta em grandes problemas ao meio-ambiente visto que quando este tipo de efluente entra em contato com o sistema aquático receptor, forma uma barreira à entrada de oxigênio, atrapalhando o ciclo biótico e levando à mortalidade diversas espécies desse sistema (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Nesse contexto, outro problema que vem ganhando mais espaço e gerando preocupações é a questão dos metais pesados e sua toxicidade. Desde o início das atividades de mineração, na Idade Média, os metais têm estado associados a problemas de contaminação ambiental, problemas estes intensificados a partir do início do século XIX com o processamento de metais em indústrias químicas e de fundição (BISINOT e JARDIM, 2004 e COTTA *et al.*, 2006). Os metais-pesados 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 pontos de lançamento dos efluentes (GOMES *et al.*, 1995).

A poluição ambiental por metais pesados oriunda de minas e poços petrolíferos em atividade ou desativados se mostra como outra importante fonte de contaminação para o solo e a água (adaptado de MARGUÍ *et al.*, 2004). Uma das técnicas realizadas para remediação de solos contaminados por metais é a lavagem, que consiste na utilização de água ou outros solventes, com o objetivo de separar o contaminante da fração argilosa, que devido a sua superfície ativa, retém as espécies inorgânicas.

O objetivo básico da remediação de uma área é eliminar qualquer perigo causado pela deposição de um resíduo, reduzindo as chances de uma ameaça de longo prazo à saúde humana e qualidade ambiental, especialmente no que diz respeito ao lençol freático (NATHANSON, 2003). Porém, a remediação de solos contaminados por metais pode produzir, na etapa de lavagem, um volume considerável de solução aquosa contendo metais pesados.

A flotação é um método de separação que abrange inúmeras aplicações no campo do beneficiamento mineral, e nos últimos anos vem desempenhando importante papel entre as técnicas de tratamento de água e efluentes (BUCHAN e YARAR, 1995 e CASQUEIRA *et al.*, 2002). Isso se deve as suas principais características: simplicidade, flexibilidade e eficiência

na remoção de espécies de interesse, pois é capaz de tratar grandes volumes de líquido produzindo um pequeno volume concentrado no material de interesse (NERBITT e DAVIS, 1994; ZOUBOULIS e GOETZ, 1991).

A flotação pode ser descrita em termos do material a ser removido: flotação iônica, de precipitados ou de colóides, ou pode ser classificada de acordo com o método de geração de bolhas: eletroflotação, flotação por ar disperso e flotação por ar dissolvido. A técnica de eletroflotação consiste em separar partículas sólidas ou íons de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás ascendentes formadas durante a eletrólise da solução aquosa que contém os metais que se deseja remover (HOSNY, 1996 e CHEN, 2003).

A literatura fornece um grande número de trabalhos que demonstram a viabilidade técnica do processo de eletroflotação/eletrocoagulação, porém poucos trabalhos discutem a remoção de metais pesados por essa técnica (MOHAMMAD, 2009).

A gestão de recursos hídricos implica na implementação de um conjunto de medidas estruturais, como tecnologias adequadas para controle e tratamento de efluentes, e de medidas não estruturais, como a promoção de mecanismos institucionais legais e adequados. A disponibilização de tecnologias inovadoras e de custos compatíveis com a necessidade de redução do passivo ambiental produzido por efluentes industriais é tarefa fundamental (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Neste trabalho, os princípios teóricos característicos da Eletroflotação são abordados de forma abrangente, com ênfase, principalmente, no que diz respeito aos principais parâmetros físicos e químicos envolvidos no processo. Sem dúvida, há muito o que discutir sobre o tema, visto que a Eletroflotação é um processo que está em pleno desenvolvimento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é aplicar os conceitos de eletrocoagulação e eletroflotação com o emprego de uma unidade experimental e investigar, através de experimentos realizados em escala de bancada, o desempenho dessas técnicas na remoção (recuperação) dos íons chumbo e bário presentes em efluentes líquidos sintéticos que simulam a lavagem de amostras de solos contaminados.

2.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos deste trabalho:

- i) construir uma célula de eletroflotação;
- ii) investigar as condições ótimas de flotação do íon chumbo isoladamente;
- iii) investigar as condições ótimas de flotação do íon bário isoladamente;
- iv) investigar as condições ótimas de flotação dos íons chumbo e bário simultaneamente;
- v) verificar a eficiência de um depressor de flotação na remoção simultânea dos íons chumbo e bário;
- vi) determinar as eficiências de remoção do chumbo e bário;
- vii) determinar as melhores condições operacionais para a unidade experimental construída, tais como o pH, o tempo de eletroflotação, a densidade de corrente e a força iônica e
- viii) produzir um efluente que tenha condições de atender aos critérios e padrões de lançamento de efluentes descritos na Resolução n^o 357, do CONAMA (BRASIL, 2005).

3 JUSTIFICATIVA DO TEMA

Nas atividades petrolíferas utiliza-se com grande frequência a barita (BaSO_4) e a galena (PbS) como agentes controladores da densidade do fluido de perfuração, a fim de conferir a pressão hidrostática requerida para a coluna de lama. O uso continuado desses compostos químicos em poços perfurados em terra firme pode provocar a contaminação do solo por esses elementos. Nas cidades de Santa Maria do Oeste e Mato Rico (PR), há mais de 20 anos, foram desenvolvidas algumas atividades na área de extração de petróleo. Nesse período, foram empregadas, como agentes controladores da densidade do fluido de perfuração, a barita e a galena.

Amostras dos solos de ambas as regiões foram analisadas e foram observados teores de chumbo e bário acima dos valores permitidos pela legislação. Então, aplicando-se a lavagem de solos, que é uma das técnicas indicadas para remediação das áreas contaminadas, as amostras desses solos passaram por um processo de lavagem utilizando EDTA (Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético) como agente extrator (1,0 M) e então foi gerada uma fração sólida (solo) descontaminada dos metais e um efluente líquido com baixos teores de chumbo e bário, porém, acima dos valores permitidos para lançamento de efluentes líquidos, 0,5mg/L de Pb e 5,0mg/L de Ba (BRASIL, 2005).

O solo após o tratamento possui condições de retornar ao local original, porém o líquido resultante do processo de lavagem ainda não pode ser descartado e exige a aplicação de operações complementares de tratamento para o seu descarte final. Tendo em vista que as técnicas tradicionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados se apresentam inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, principalmente devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração, técnicas como a flotação vêm sendo estudadas como um método alternativo de tratamento desses efluentes visto que constitui um processo simples, eficiente, que pode ser usado em pequena, média ou grande escala e que realiza, em uma única operação, as etapas de separação e concentração (NERBITT e DAVIS, 1994; ZOUBOULIS e GOETZ, 1991).

Espera-se com este trabalho contribuir com o fornecimento de informações detalhadas a respeito da técnica de eletroflotação/eletrocoagulação e determinar as melhores condições operacionais para atender aos critérios e padrões de lançamento de efluentes descritos na Resolução nº. 357, do CONAMA (BRASIL, 2005).

4 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA FLOTAÇÃO

A flotação pode ser descrita em termos do material a ser removido: flotação iônica, de precipitados ou de colóides. Também pode ser classificada de acordo com o método de geração de bolhas: eletroflotação, flotação por ar disperso e flotação por ar dissolvido, conforme mostrado na Figura 1. Em todas essas técnicas, o princípio básico está baseado na hidrofobicidade das espécies químicas presentes na solução aquosa e na adsorção seletiva entre as espécies coletoras e coligantes. Uma vez que espécies químicas em solução (iônicas ou não) contêm carga superficial definida de acordo com o ambiente físico-químico, especialmente o pH, a interação dessas espécies químicas com as bolhas de gás ascendentes também vai variar da mesma forma. A remoção de uma determinada espécie presente na solução (coligante) pode ser conseguida pela adição de uma outra espécie (coletor) que deve possuir afinidade eletrônica com o coligante, formando assim um novo conjunto conhecido como sublate e que por sua natureza hidrofóbica deve aderir-se às bolhas de gás ascendentes e ser coletado na espuma. O material desejado é então carregado para a porção superior da célula ou coluna de flotação e concentrado na forma de uma espuma que é formada durante o processo (CHOI e IHM, 1988; DUYVESTYEN, 1993; HUANG *et al.*, 1995; NERBITT e DAVIS, 1994; SCORZELLI, 1999; TOREM e PALMIERI, 2002; ZOUBOULIS, 1987).

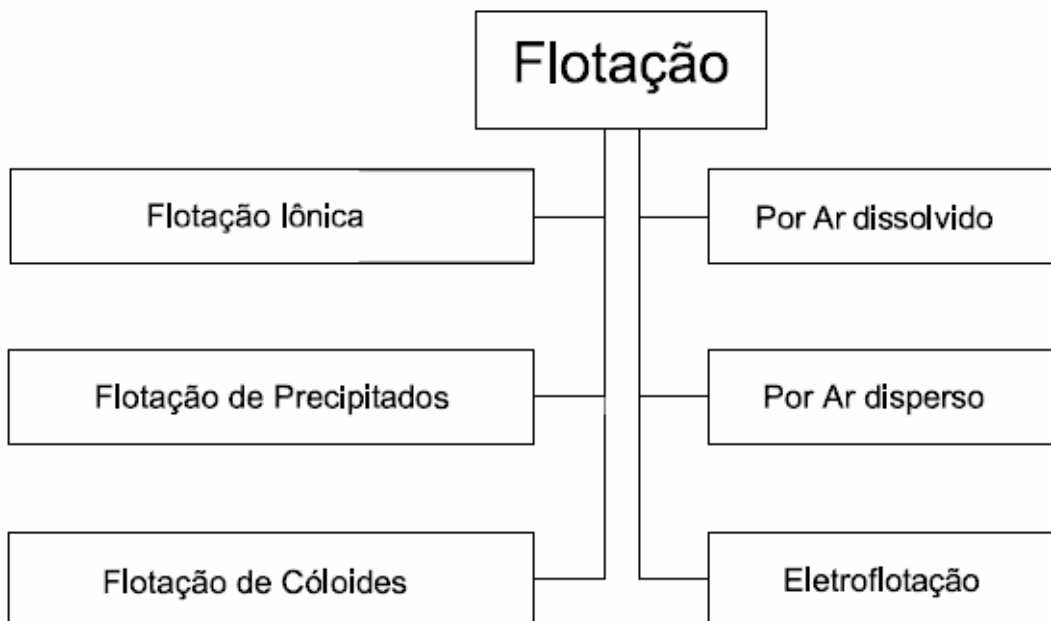


Figura 1. Classificação dos Processos de Flotação (TOREM *et al.*, 2005).

4.1 Classificação em termos do material a ser removido

Existem diversos métodos específicos de flotação, entre os quais inclui-se a flotação iônica, de precipitados e de colóides. Estes três tipos de flotação são técnicas similares e classificadas como técnicas de separação por espuma (CASQUEIRA *et al.*, 2002).

4.1.1 Flotação Iônica

O fenômeno de flotação iônica foi observado primeiramente por Langmuir e Schaeffer em 1937 (*apud* SEBBA, 1962), quando verificaram que baixas concentrações de íons metálicos alteravam de forma significativa a estabilidade das monocamadas de ácido esteárico na interface ar-água. Langmuir e Schaeffer concluíram, então, que a alteração observada era controlada pela concentração de íons surfatantes e dos respectivos contra-íons.

Baseado neste fenômeno, em 1959, Sebba publicou um trabalho no qual discutia a técnica de flotação iônica como meio para concentrar íons de interesse em soluções diluídas através da adição de um surfatante e conseqüente adsorção do soluto na superfície de bolhas. Os princípios do processo e as características do produto soluto/surfatante foram discutidos em seu trabalho sobre flotação iônica publicada em 1962 (FILIPPOV, 2000).

O método de flotação iônica rapidamente se popularizou e pesquisadores de vários países começaram a estudar os diversos aspectos da flotação aplicada à separação de íons metálicos, ânions inorgânicos, óleos entre outros de soluções aquosas (FILIPPOV, 2000). Muitos estudos em escala de bancada têm sido realizados e uma grande parte deles é voltada para purificação da água e recuperação de íons metálicos de interesse (CASQUEIRA *et al.*, 2002).

Na flotação iônica, as espécies a serem removidas, chamadas de coligantes, interagem com o coletor adicionado formando um complexo hidrofóbico coletor/coligante e, com a passagem ascendente de ar, o novo conjunto formado pela interação coletor/coligante, conhecido como sublate, adsorve-se na superfície da bolha e é arrastado para ficar retido na espuma que pode ser drenada e removida fisicamente. A base deste método consiste na manipulação das diferenças entre as atividades superficiais das várias substâncias que podem estar presentes em solução ou em suspensão. (CASQUEIRA *et al.*, 2002; PINFOLD, 1972; SCORZELLI, 1999; WALKOWIAK, 1992; ZOUBOULIS e MATIS, 1995).

4.1.2 Flotação de Precipitados

A flotação de precipitados é semelhante à flotação iônica, porém requer uma etapa preliminar de precipitação das espécies iônicas de interesse. A eficiência deste tipo de flotação depende da hidrofobicidade dos precipitados formados, podendo ser atingida pela formação de um composto quelatante insolúvel ou pela introdução de um surfatante (NERBITT e DAVIS, 1994; ENGEL *et al.*, 1991). Esta técnica pode ser classificada em duas categorias (MILOSHEV e NISHKOV, 1991; CABALLERO *et al.*, 1990; TOREM *et al.*, 1996):

(a) Flotação de precipitados de primeiro tipo: as espécies iônicas a serem removidas são antes de tudo, precipitadas com um reagente apropriado e após a precipitação, adiciona-se o coletor. O produto formado pode ser separado através da adsorção preferencial na interface líquido-gás. Por exemplo, o cobre pode ser removido de uma solução aquosa através de uma precipitação com hidróxido de sódio e posterior flotação do precipitado formado com o coletor dodecil sulfato de sódio (LAZARIDIS *et al.*, 2005).

(b) Flotação de precipitados de segundo tipo: neste caso, a utilização de coletor não é necessária, uma vez que dois íons hidrofílicos são precipitados para formar um composto hidrofóbico. Um exemplo deste tipo de flotação é a remoção de cobre e zinco com a adição de 8-hidroxiquinolina (*apud* CASQUEIRA *et al.*, 2002).

4.1.3 Flotação de Colóides

A flotação de colóides é similar à flotação de precipitados, porém esta técnica envolve a adição de um agente coagulante, geralmente cloreto ou sulfato de alumínio ou ferro, para uma prévia produção de flocos. Após esta etapa, um coletor é adicionado a fim de tornar o floco mais adequado ao processo de adsorção nas bolhas de gás, diz-se em um neologismo da área, torná-lo flotável. (MATIS *et al.*, 2005; PACHECO, 2000). Por exemplo, o arsênio trivalente em solução aquosa 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 (coletor), o arsênio pode ser removido (DUYVESTYEN, 1993).

4.2 Classificação de acordo com o método de geração de bolhas

Existe uma variedade de técnicas para introdução das bolhas de ar necessárias para a separação sólido-líquido por flotação e por isso, os processos de flotação podem também ser classificados de acordo com o método de produção das bolhas, isto é, ar disperso, ar dissolvido e eletroflotação (MATIS e MAVROS, 1991, RUBIO *et al.*, 2002, TESSELE *et al.*, 1998 e ZOUBOULIS, 1987).

4.2.1 Flotação por ar disperso

A geração de bolhas por ar disperso consiste na introdução de ar diretamente na coluna de flotação através de um compressor (HACIFAZLIOGLU E SUTCU, 2007). A coluna de flotação foi desenvolvida como uma alternativa para as células tradicionais de flotação nas quais a introdução de ar era realizada através de um agitador mecânico (JENA *et al.*, 2008). Na coluna de flotação, o ar comprimido passa por um dispersor e o tamanho das bolhas geradas na solução é determinado pelo tamanho dos poros desse dispersor. Em relação ao dispersor, o mesmo pode ser rígido, como placas de cerâmica porosa ou de polietileno, ou pode ser maleável, como os de borracha, por exemplo (SREENIVASARAO *et al.*, 1993).

4.2.2 Flotação por ar dissolvido

Na flotação por ar dissolvido o ar é injetado na câmara de saturação sob pressão com o objetivo de dissolvê-lo na água (SREENIVASARAO *et al.*, 1993 e TESSELE *et al.*, 1998). Quando a água saturada é introduzida na câmara de flotação, o que, normalmente é feito juntamente com o efluente líquido previamente floculado, a pressão cai para pressão atmosférica e o ar, impossibilitado de permanecer em solução, é liberando em forma de bolhas. A quantidade de ar dissolvido na água para uma determinada pressão pode ser facilmente calculada pela lei de Henry (MARTINS, 2009).

4.2.3 Eletroflotação

No processo de eletroflotação, as bolhas, de hidrogênio e oxigênio, são geradas na superfície dos eletrodos, imersos na solução, a partir da eletrólise da água (MANSOUR *et al.*, 2007). A eletroflotação possui três grandes vantagens frente às demais técnicas de flotação: as bolhas de gás formadas são extremamente pequenas (HOSNY, 1996), a variação da densidade de corrente nos eletrodos implica em diferentes quantidades de microbolhas que constituem o agente carreador das partículas hidrofobizadas, ou seja, pode-se aumentar a probabilidade de colisão entre as bolhas e as partículas (CHEN, 2003) e a seleção do eletrodo permite

configurar o sistema para um processo específico (HOSNY,1996). Anodos solúveis, como o de ferro ou alumínio, por exemplo, podem gerar agentes coagulantes *in situ*, promovendo o processo simultâneo de eletrocoagulação (MOLLAH, 2001).

5 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS QUÍMICOS E FÍSICOS NO PROCESSO

A eficiência da flotação depende de diversos parâmetros químicos e físicos tais como: tipo e concentração das partículas, vazão de gás e diâmetro das bolhas, tempo de residência da solução na célula de flotação, temperatura, pH, entre outros (KOREN e SYVERSEN, 1995). Em certos sistemas a importância de alguns desses parâmetros no processo de flotação prevalece sobre as demais, por exemplo, na flotação por ar disperso onde a vazão de gás é facilmente controlada dentro de uma ampla faixa de vazão este parâmetro deve ser investigado como uma poderosa ferramenta, por outro lado, por produzir os menores diâmetros de bolhas, a eletroflotação é mais indicada para pequenas remoções onde se tem as espécies mais diluídas.

5.1 Influência dos Parâmetros Químicos

A eficiência do processo de flotação é uma função da escolha correta dos agentes surfactantes que conduzam à formação de um sublate hidrofóbico dentro do ambiente físico-químico mais adequado ao processo, especialmente no tocante à força iônica e ao pH.

5.1.1 Tipo e Concentração do Coletor e Coligante

Nos processos de flotação iônica, as concentrações dos coletores e coligantes geralmente são baixas, na ordem de 10^{-7} a 10^{-4} mol/dm³ (CASQUEIRA *et al.*, 2002). A recuperação máxima de uma espécie, definida como a relação entre a máxima recuperação possível de uma espécie e a concentração de coletor utilizado (GALVIN *et al.*, 1992), está relacionada com a quantidade adicionada de coletor e, conseqüentemente, com a quantidade de espuma produzida (EVANS, 1995).

Assim, a razão entre a quantidade de coletor/coligante necessária para uma recuperação máxima deve ser no mínimo estequiométrica, visto que o “sublate” é um composto químico coletor/coligante. Um excesso de coletor é recomendado para garantir que todos os íons coligantes se liguem aos íons coletores (PINFOLD, 1972), entretanto, a formação de grande quantidade de espuma deve ser evitada devido aos seus efeitos prejudiciais à recuperação máxima das espécies tais como: a formação de micelas, competição entre as espécies e o coligante por um local na superfície das bolhas e quantidades residuais tóxicas de coletor no efluente final (ZOUBOULIS e MATIS, 1987; ENGEL *et al.*, 1991; NICOL *et al.*, 1992 e DUYVESTYEN, 1993).

São encontrados, na literatura, dois tipos de curvas que mostram o efeito da concentração de coletor na recuperação máxima das espécies (Figura 2). A curva do tipo A, sugere que precipitados estão sendo formados na solução antes da passagem de ar. Este tipo de curva foi observada por diversos autores (PINFOLD, 1972; GRIEVES, 1990; ENGEL, *et al.*, 1991 e NICOL, *et al.*, 1992, MARTINS, 2009), os quais relataram um máximo distinto, seguido por uma inibição da recuperação em elevadas concentrações de coletor. Já as curvas do tipo B apresentam uma aproximação assintótica para um valor de 100% e são típicas de sistemas nos quais as espécies iônicas permanecem em solução (*apud* CASQUEIRA, 2004).

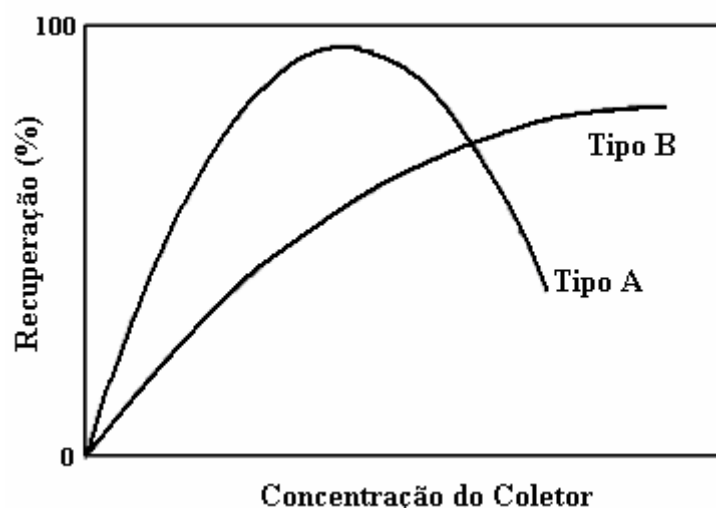


Figura 2. Efeito da concentração de coletor sobre a recuperação (NICOL *et al.*,1992).

A Figura 3 apresenta o efeito da concentração do coletor Dodecil Sulfato de Sódio (DSS) na remoção de íons Pb^{2+} utilizando a flotação por ar dissolvido (MARTINS, 2009). A curva 1 desta figura pode ser classificada como uma curva do tipo A. Já nas Figuras 4 e 5 observa-se uma aproximação assintótica característica das curvas do tipo B, verificada, respectivamente, em um estudo de flotação por ar disperso do germânio utilizando como coletor a dodecilamina (*apud* MATIS e ZOUBOULIS, 2001) e na remoção de íons Cr^{3+} também utilizando a flotação por ar disperso e o mesmo coletor (ZOUBOULIS, *et al.*, 1990).

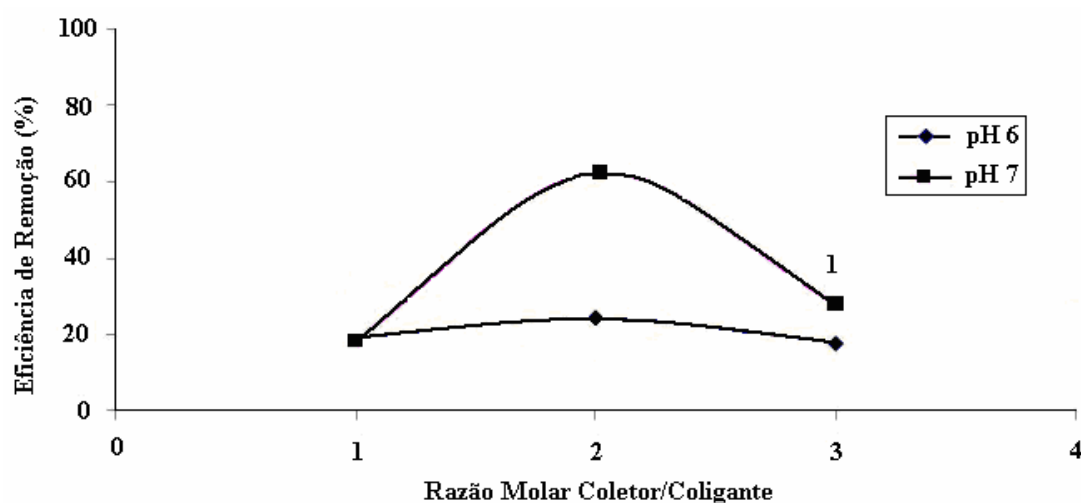


Figura 3. Efeito da concentração do coletor DSS na remoção de íons Pb^{2+} utilizando a FAD, a uma $P=4\text{bar}$ e $RR= 50\%$ (MARTINS, 2009).

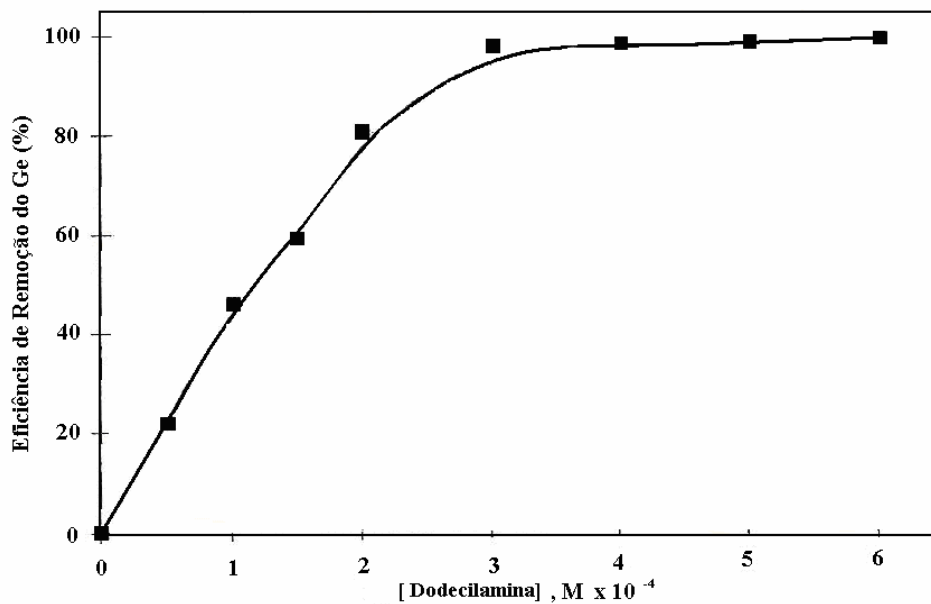


Figura 4. Efeito da concentração do coletor dodecilamina na flotação do Ge (IV) utilizando flotação por ar disperso, pH = 7 e coletor pirogalol na concentração de $3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L (apud MATIS e ZOUBOULIS, 2001).

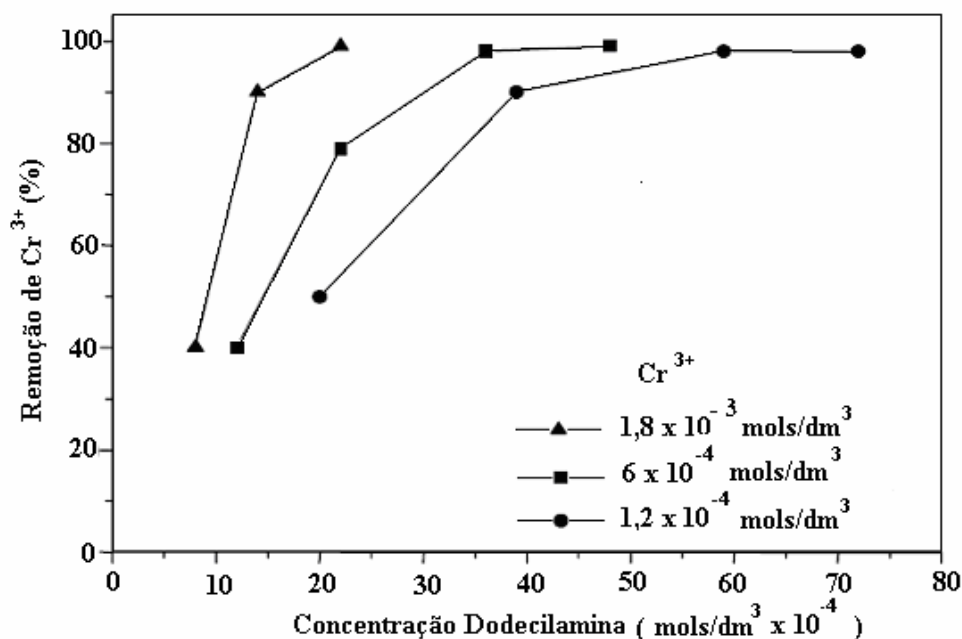


Figura 5. Efeito da concentração do coletor dodecilamina na remoção de Cr³⁺ utilizando flotação por ar disperso; vazão de gás: 3,3 cm³/s, pH = 7,0, tempo de flotação: 10min (ZOUBOULIS, *et al.*, 1990).

Com relação à escolha do coletor, a literatura sugere a escolha de um coletor com o grupo funcional iônico de carga oposta ao coligante. Sendo assim, cátions e ânions são flotados com coletores aniônicos e catiônicos, respectivamente, entretanto, é possível utilizar um coletor não iônico, de modo que este estabeleça uma ligação de coordenação com o coligante (PINFOLD, 1972; SCORZELLI e TOREM, 1995).

MERZOUK *et al.* (2009) estudaram a influência da concentração inicial de diversos íons metálicos (zinco, ferro, cobre e cádmio) na eficiência do processo de

Eletroflotação/Electrocoagulação. Os ensaios experimentais foram conduzidos na faixa de concentração entre 50 e 600 mg/L, densidade de corrente de 11,55 mA/cm², pH inicial de 7,8 e distância entre os eletrodos de alumínio de 1 cm. Como pode ser observado nas Figuras 6, 7, 8 e 9, com o aumento da concentração desses metais de 50 para 600 mg/L, a eficiência de recuperação caiu de 99% para 70%. Outro parâmetro estudado pelos autores não produziu resultados conclusivos. A eficiência de remoção ficou praticamente inalterada de acordo com o tempo de flotação, porém para cada espécie química houve uma resposta diferente ao melhor tempo para a remoção das espécies. Para todos os metais investigados houve um determinado tempo onde a eficiência se estabilizou e a partir desse tempo não se alcançava melhores resultados. Uma explicação para isso encontra-se na drenagem da espuma formada que pode permitir o retorno dos coligantes já coletados à solução (CASQUEIRA, 2004).

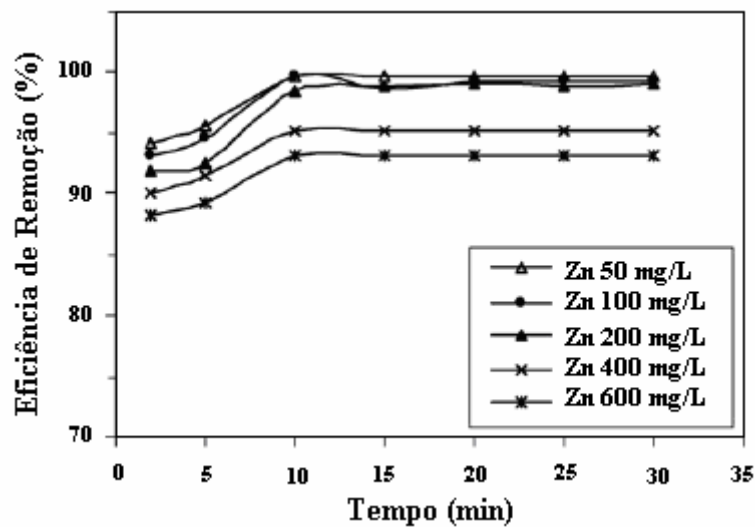


Figura 6. Efeito da concentração inicial de zinco na Eletroflotação/Electrocoagulação (MERZOUK *et al.*, 2009).

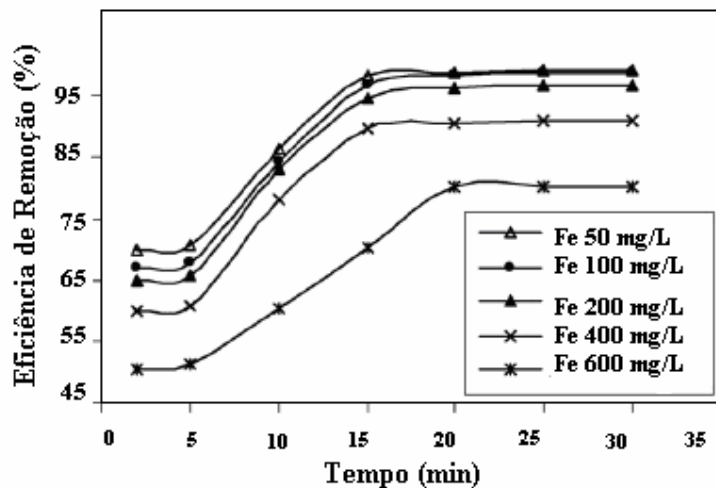


Figura 7. Efeito da concentração inicial de ferro na Eletroflotação/Electrocoagulação (MERZOUK *et al.*, 2009).

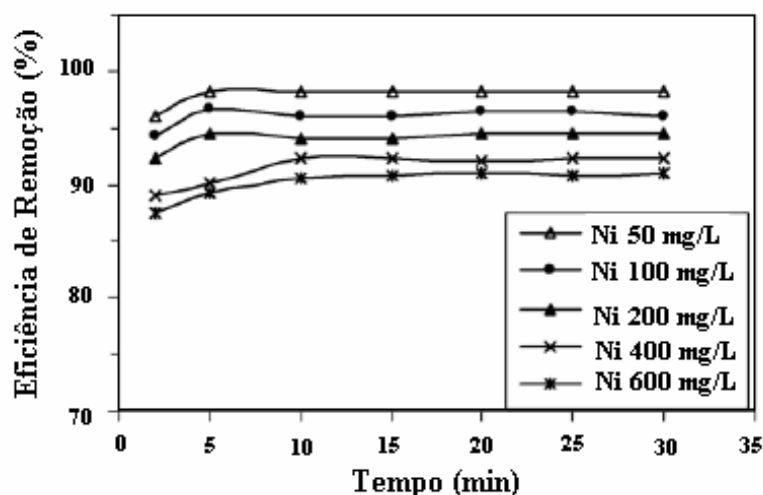


Figura 8. Efeito da concentração inicial de níquel na Eletroflotação/Eletrocoagulação (MERZOUK *et al.*, 2009).

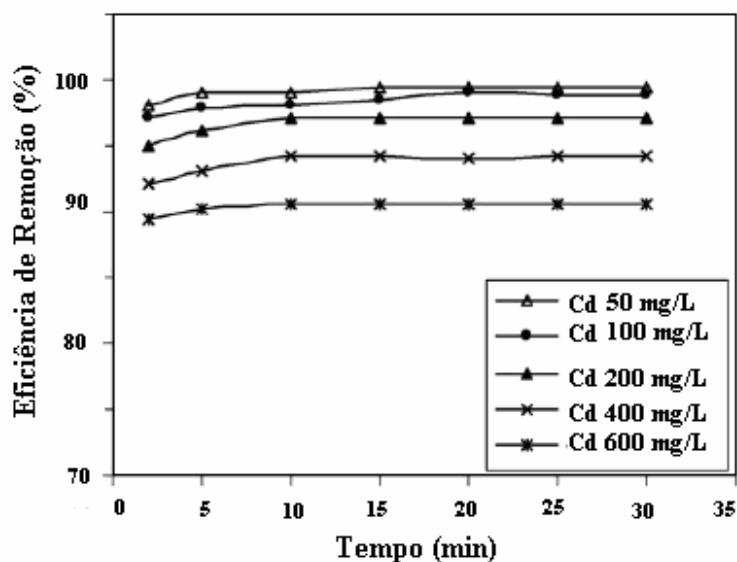


Figura 9. Efeito da concentração inicial de cádmio na Eletroflotação/Eletrocoagulação (MERZOUK *et al.*, 2009).

No tocante à concentração inicial dos metais, o mesmo comportamento foi verificado por KELIFA e colaboradores (2005) ao estudar a remoção de cobre via eletroflotação, usando uma placa de titânio revestida com óxido de rutênio como anodo, uma tela de aço inoxidável como catodo, densidade de corrente de 300 mA e pH=5,0. Observa-se na Figura 10 que o aumento da concentração inicial de cobre foi acompanhado pela diminuição da eficiência de remoção do metal, contudo não foi alcançado em nenhuma curva um patamar de eficiência de remoção como mostrado por MERZOUK *et al.* (2009).

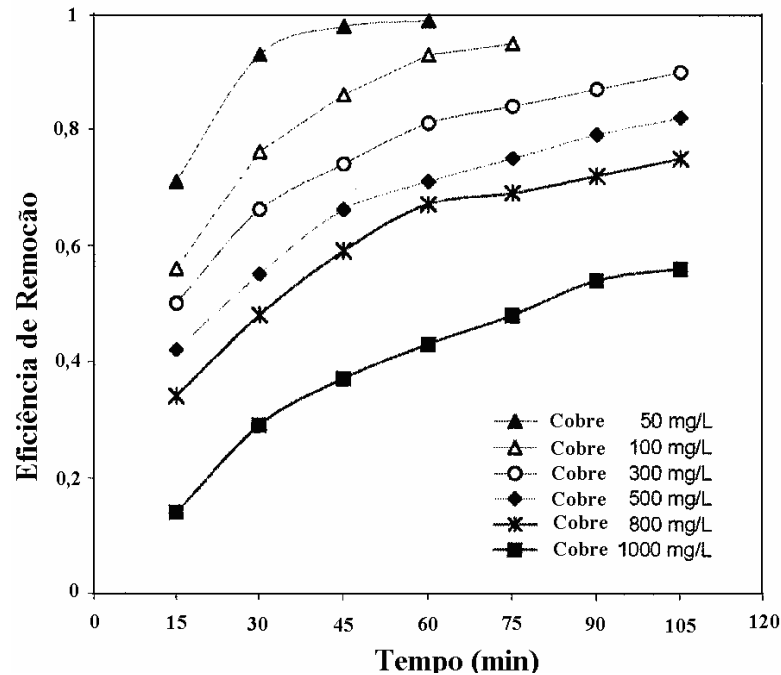


Figura 10. Efeito da concentração inicial de cobre no processo de Eletroflotação (KHELIFA *et al.*, 2005).

5.1.2 Tipo e Concentração de Espumante

Nos sistemas de flotação iônica, frequentemente o surfatante é adicionado em forma de uma solução etanólica (ZOUBOULIS e MATIS, 1987). 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 (LEJA, 1981).

A introdução de uma solução alcoólica tem como objetivo evitar a formação de micelas, garantir a formação de pequenas bolhas e melhorar a dissolução dos coletores (DOYLE, 1995 e EVANS, 1995). SCORZELLI *et al.* (1999) estudaram o efeito da adição de duas diferentes soluções alcoólicas, uma de iso-propanol e outra de metil isobutil carbinol (MIBC), como espumantes na flotação iônica de um efluente contendo cádmio, usando como coletor o dodecil sulfato de sódio (Figura 11 e 12).

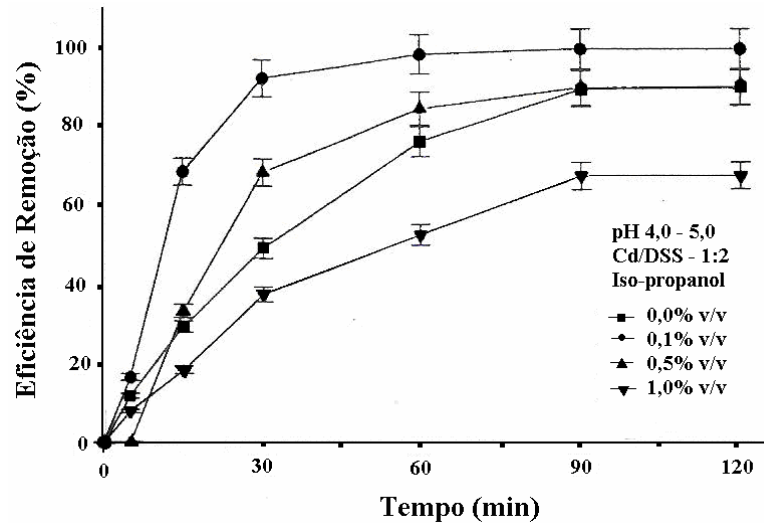


Figura 11. Efeito da concentração do iso-propanol na flotabilidade do Cd. Vazão de ar: 2mL/s, pH= 4,0-5,0, razão Cd:DSS – 1:2 (SCORZELLI *et al.*, 1999).

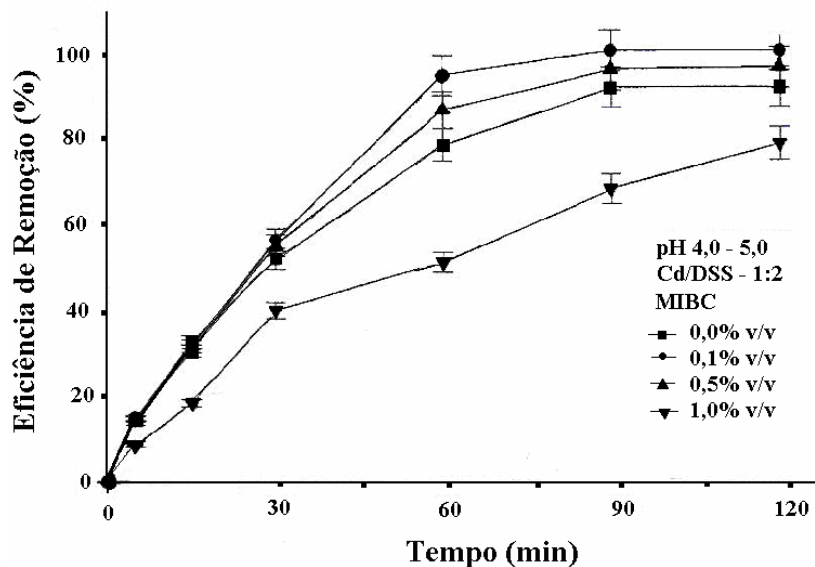


Figura 12. Efeito da concentração do MIBC na flotabilidade do Cd. Vazão de ar: 2mL/s, pH= 4,0-5,0, razão Cd:DSS – 1:2 (SCORZELLI *et al.*, 1999).

As Figuras 11 e 12 sugerem que um aumento na concentração do espumante afeta significativamente a remoção do cádmio. As maiores porcentagens de remoção, 99,8% para o iso-propanol e 97,7% para o MIBC, foram alcançadas nos experimentos cuja concentração do álcool era de 0,1% v/v. No entanto um aumento de 0,1% v/v para 1,0% v/v reduziu a remoção do metal. Verifica-se então, que no processo de flotação iônica a presença de pequenas quantidades de espumantes pode aumentar a recuperação do íon de interesse, no entanto, grandes quantidades podem ser nocivas ao processo (SCORZELLI *et al.*, 1999).

Outro aspecto interessante deste trabalho é a quantificação da diminuição da tensão superficial (Y) através do uso desses dois espumantes. Verifica-se na Figura 13 que a tensão superficial da solução diminui com o aumento da concentração dos espumantes. Isso pode ser atribuído à adsorção das espécies espumantes na interface líquido-gás (SCORZELLI *et al.*, 1999).

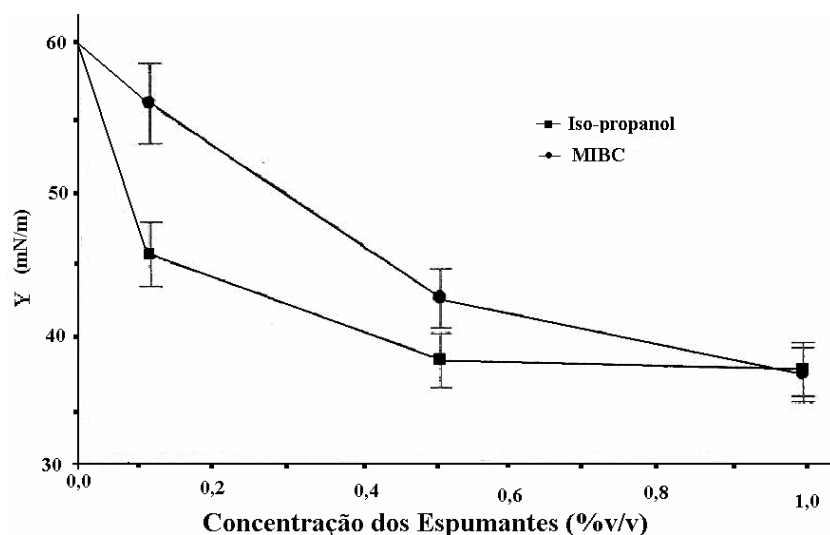


Figura 13. Efeito do uso de espumantes na tensão superficial (Y) (SCORZELLI *et al.*, 1999).

Mais um item que deve ser notado é que as diferentes estruturas dos álcoois provocaram diferentes efeitos sobre a tensão superficial, e conseqüentemente sobre a eficiência de remoção. O iso-propanol, um álcool de cadeia aberta, promoveu uma brusca diminuição da tensão superficial em baixas concentrações, contudo, esse efeito é contrabalanceado durante o aumento da concentração do MIBC, álcool de cadeia ramificada (SCORZELLI *et al.*, 1999).

JURKIEWICZ (1985) 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, constante dielétrica e potencial de superfície. A concentração de álcool foi de 2% v/v e de tiocianato de 0,2 mols/dm³. 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.

Em suma, os espumantes contribuem com coletor adsorvido no momento da ligação das partículas sobre as bolhas, reduzindo a tensão superficial e estabilizando a espuma (EVANS, 1995; ALEXANDROVA e GRIGOROV, 1996). No trabalho realizado por DUYVESTYEN (1993) afirma-se que o tipo de espumante e sua concentração exercem um efeito complexo na eficiência de remoção dos metais. Há uma combinação entre os efeitos do álcool sobre o complexo coletor-coligante (sublate), a solubilidade desses complexos, a competição entre o álcool e o sublate por sítios na superfície das bolhas, e a coalescência das bolhas. A escolha correta dos surfatantes (coletor e espumante) e o controle dos parâmetros químicos envolvidos no processo, tais como pH e força iônica são determinantes no sucesso da flotação iônica (GRIEVES, 1990).

5.1.3 Efeito do pH

O potencial hidrogeniônico é um parâmetro químico amplamente estudado devido à alteração na natureza das espécies iônicas que o mesmo pode provocar. O pH pode alterar a carga dos íons metálicos através da hidrólise ou pela formação de complexos, mudando, dessa forma, a natureza do processo de flotação iônica para flotação de precipitados ou de colóides, ou até mesmo afetando a recuperação máxima das espécies iônicas visto que a variação do mesmo afeta o processo de extração da espuma (DUYVESTYEN, 1993; PACHECO e TOREM, 2002).

CAÑIZARES e colaboradores (2008) ao estudarem os principais parâmetros físicos e químicos que influenciam o processo de eletroflotação/electrocoagulação observaram que o pH constituía o parâmetro mais significativo na remoção de óleo de uma emulsão água/óleo, utilizando eletrodos de alumínio, nas condições estudadas. A Figura 14 mostra que somente experimentos realizados no intervalo de pH entre 5-9 conduziram a resultados satisfatórios de separação. De acordo com CAÑIZARES e seus colaboradores (2008) o resultado pode ser explicado pelo diagrama de especiação do Al^{3+} (Figura 28) no qual se observa a predominância das espécies $Al(OH)_3$ na faixa de pH entre 5-9.

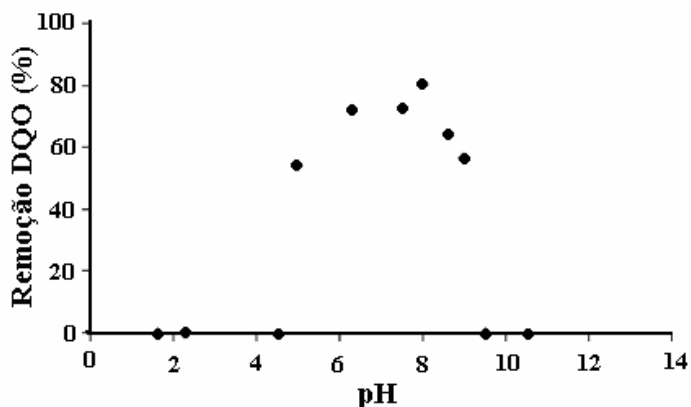


Figura 14. Relação entre a eficiência de remoção da DQO e o pH na remoção de óleo de uma emulsão cuja concentração inicial de óleo é de 3 g/L, concentração de NaCl é de 3g/L e a densidade de corrente é de 10,5mA/cm². (CAÑIZARES *et al.*, 2008).

TOREM e colaboradores (2001) também estudaram a dependência do pH na separação do Cr^{3+} . Os resultados constam na Figura 15, onde se pode observar que a maior eficiência de remoção ocorreu na faixa de pH entre 6,0 e 10,0. MATIS E ZOUBOULIS (2001) sugerem que a formação de precipitados de $Cr(OH)_3$ explica o aumento da recuperação dos íons Cr III na faixa de pH entre 5,5 e 9,0. Em contrapartida, a diminuição da remoção na faixa mais alcalina de pH pode ser explicada pela mudança na carga superficial do precipitado, de positiva para negativa, o que dificulta a flotação através de um coletor aniônico (ZOUBOULIS *et al.*,1992).

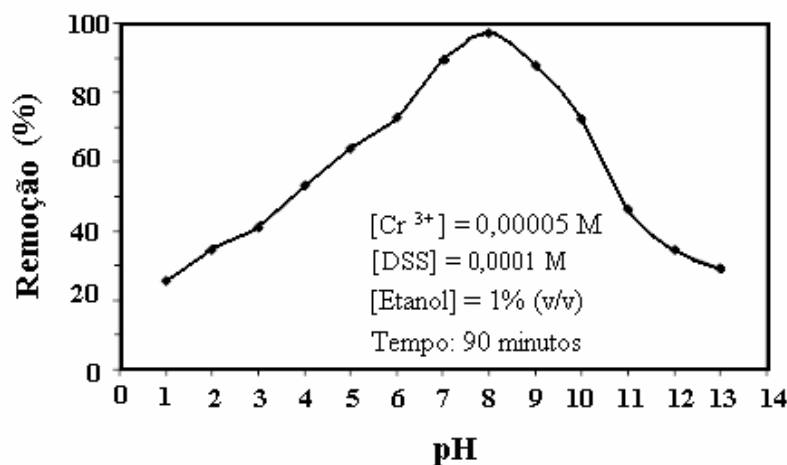


Figura 15. Influência do pH na remoção de Cr^{3+} via flotação por ar disperso (TOREM *et al.*,2001).

Cada sistema de flotação deve possuir uma faixa ótima de pH na qual a remoção máxima do íon metálico específico ocorra. Sendo assim, é possível então, separar seletivamente diferentes íons metálicos de interesse pelo controle do pH (CASQUEIRA, 2002).

5.1.4 Força Iônica

Em 1923, P. Debye e E. Hückel elaboraram a teoria que constitui a base para o tratamento moderno das soluções de eletrólitos fortes. Segundo essa teoria, em soluções de eletrólitos fortes só existem íons. Os desvios observados nessas soluções são devidos às atrações eletrostáticas entre os íons carregados. Cada íon positivo fica circundado por vários íons negativos, cada íon negativo fica circundado por vários íons positivos e cada um desses aglomerados iônicos comporta-se na solução como se fosse uma única partícula.

Segundo Debye e Hückel os íons, como qualquer outra carga elétrica, estão sujeitos a Lei de Coulomb (1), ficando evidente que a força eletrostática aumenta com o aumento da carga dos íons e diminui com o aumento da distância entre eles, como ocorre em soluções diluídas. Portanto, quanto maior a carga dos íons e maior a concentração da solução, maior será a força de atração entre os íons, ou seja, maior será a probabilidade de formação de aglomerados iônicos e conseqüentemente menor será a atividade ou concentração efetiva.

$$F \propto \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (1)$$

onde: q_1 e q_2 representam as cargas e r é a distância entre as duas cargas pontuais.

Em soluções extremamente diluídas a probabilidade de formação de aglomerados iônicos é muito pequena ou quase nula, nesse caso, a atividade se aproxima ou até se iguala à concentração analítica. A teoria de Debye-Hückel leva em consideração os efeitos de interação eletrostática entre os íons em solução.

A intensidade do campo elétrico devido à presença de íons em solução é quantificada através do parâmetro força iônica, introduzida por Lewis e Randall (1921). A força iônica é definida como a metade da soma da concentração de cada íon presente na solução multiplicada pelo quadrado de sua carga (2):

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

em que: c_i = concentração de cada íon e z_i = carga de cada íon.

As concentrações (c_i) são expressas em molalidade, mas para soluções diluídas, admite-se o emprego da concentração molar, como boa aproximação. A força iônica é uma grandeza do potencial elétrico da solução (DOYLE *et al.*, 1998).

A solubilidade de um determinado sal não deve ser modificada pela adição de um outro sal que não possua um íon comum com ele (efeito do íon comum). Porém, observa-se um aumento da solubilidade do sal com o aumento da concentração do íon “estranho” à solução. Este aumento é atribuído às forças interiônicas resultantes da adição do íon “estranho” à solução, mesmo que nenhuma reação química esteja ocorrendo entre os íons (DOYLE *et al.*, 1998).

Debye e Hückel obtiveram uma expressão teórica (3) para calcular o coeficiente de atividade do íon em solução diluída, onde a atividade do íon é menor que sua concentração:

$$\log \gamma_{\pm} = Az_+z_-\sqrt{I} \quad (3)$$

em que γ é o coeficiente de atividade da espécie, A é uma constante característica do solvente, z_+ e z_- são as cargas dos íons e I é a força iônica.

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, como resultado, o coeficiente de atividade de um determinado íon depende da concentração e natureza de cada tipo de íon presente em solução (DOYLE *et al.*, 1998). Assim, considerando o desvio da idealidade em soluções concentradas tem se:

$$\log \gamma_{\pm} = Az_+z_-\frac{\sqrt{I}}{I + Ba\sqrt{I}} \quad (4)$$

sendo: $B = 50,3(\epsilon T)^{-1/2} = 0,328$ a 25°C em água, (5)

ϵ = permissividade

T = temperatura ($^\circ\text{C}$)

a = parâmetro de ajuste em Å

I = força iônica

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

As Figuras 16 e 17 apresentam o efeito da força iônica sobre a eficiência de remoção de Ni e Cu via eletroflotação. A adição de sulfato de sódio à solução aumentou a força iônica do sistema e conseqüentemente, sua condutividade, o que levou a um aumento na eficiência de remoção dos dois metais. Os autores escolheram o sulfato de sódio por se tratar de um sal pouco agressivo aos eletrodos.

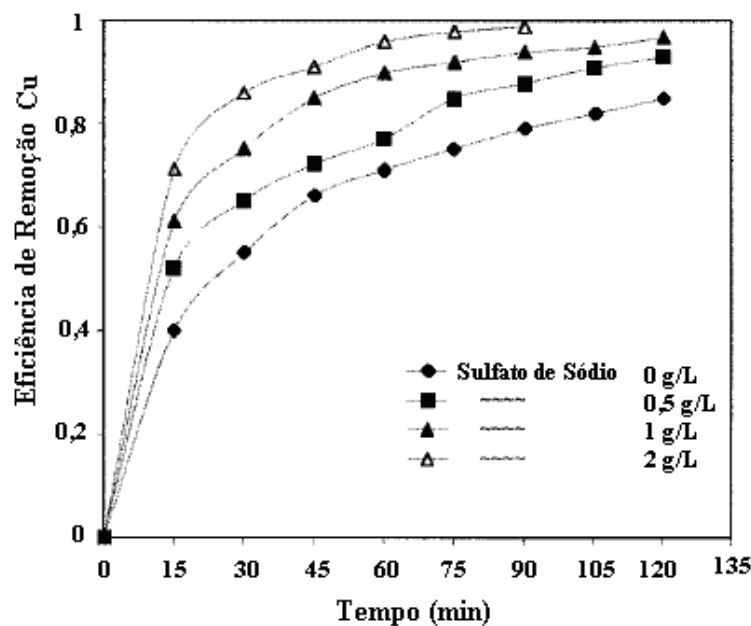


Figura 16. Efeito da força iônica sobre a remoção do cobre via eletroflotação. Concentração inicial do cobre: 500mg/L, corrente de 0,3 A, pH=5,0 e temperatura: 20°C (KHELIFA *et al.*, 2005).

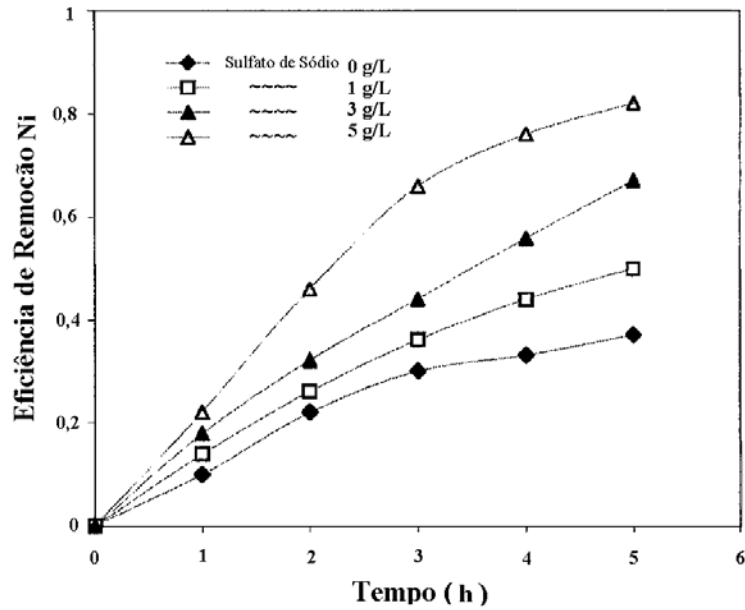


Figura 17. Efeito da força iônica sobre a remoção do Níquel via eletroflotação. Concentração inicial do níquel: 100mg/L, corrente de 0,2 A, pH=6,0 e temperatura: 20°C (KHELIFA *et al.*, 2005).

Outro aspecto do trabalho de KHELIFA e colaboradores (2005) é que a taxa de remoção do Ni era menor e mais lenta quando a solução era preparada utilizando-se água destilada em relação à taxa de remoção do cobre, usando-se água da torneira, relativamente mais dura (Figura 18). Os autores atribuíram este resultado ao fato de uma possível formação flocos devido à presença de íons Ca.

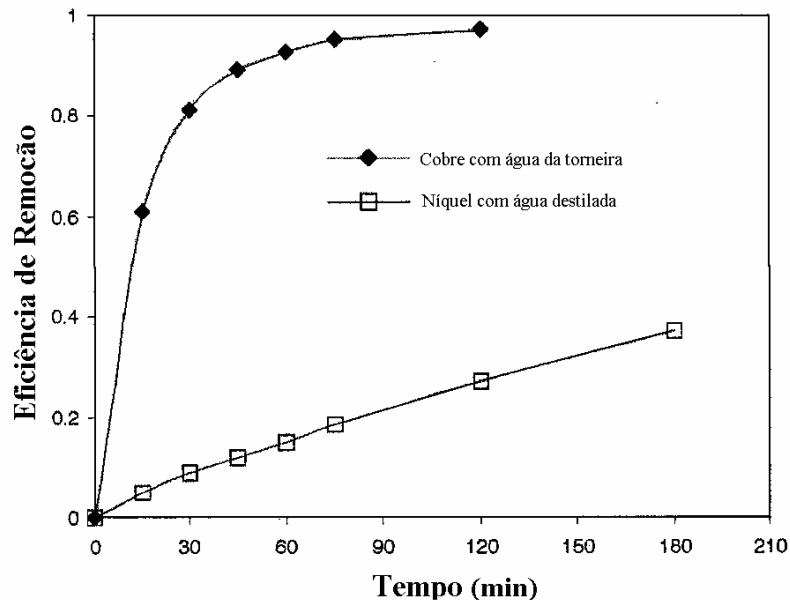


Figura 18. Efeito do tipo de água utilizada no preparo das soluções sobre a remoção do Níquel e Cobre via eletroflotação. Concentração de sulfato de sódio: 1g/L, concentração dos metais: 100 mg/L, corrente de 0,3 A, pH=6,0 e temperatura: 20°C (KHELIFA *et al.*, 2005).

BANDE e colaboradores (2008) também estudaram o efeito da força iônica, na remoção de óleo de uma emulsão óleo- água (Figura 19). Os resultados deste trabalho foram diferentes dos de Khelifa e colaboradores (2005), visto que um aumento na força iônica foi acompanhado por uma diminuição na eficiência de remoção. A separação foi realizada em uma célula de eletroflotação, através do uso de eletrodos de alumínio, em uma tensão de 5 V e corrente de 0,4A.

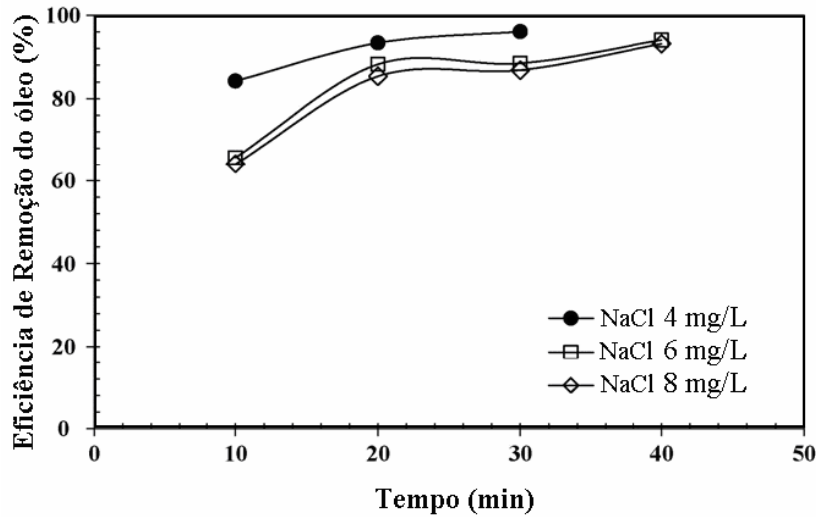


Figura 19. Efeito da força iônica sobre a remoção de óleo (BANDE *et al.*, 2008).

O fato da eficiência do processo diminuir quando diversos íons estão presentes pode ser explicado pela competição entre os íons coligantes e os outros íons presentes para se ligarem ao coletor (DUYVESTYEN, 1993 e PINFOLD, 1972).

Zouboulis *et al.*, (1990) estudaram o efeito da força iônica na remoção de cromo utilizando um surfatante catiônico, a dodecilamina, na presença de diferentes sais. Os autores verificaram que carga do íon deve ser levada em consideração visto que a seguinte ordem decrescente de interferência: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ pode ser observada (Figura 20).

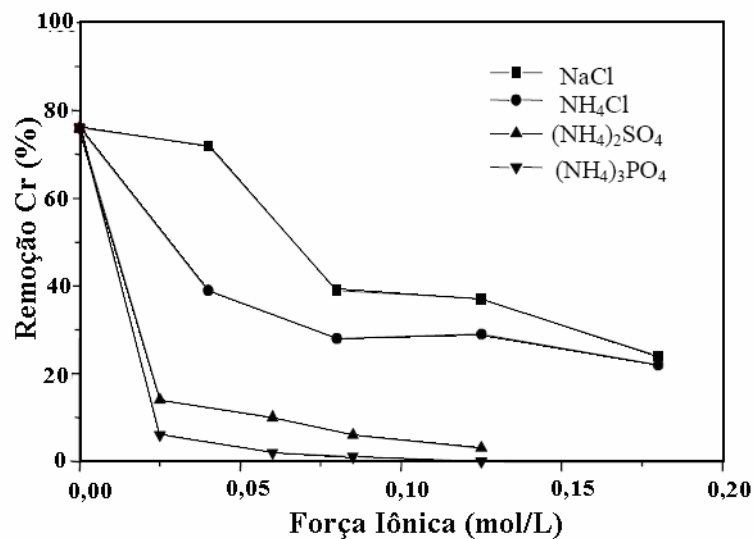


Figura 20. Efeito da força iônica na flotação de Cr^{+6} (2×10^{-4} mols/dm³) com dodecilamina (8×10^{-4} mols/dm³) e etanol 1% v/v. Vazão de gás: 3,3 cm³/s, pH=7,0 (ZOUBOULIS *et al.*, 1990).

Como pode ser observado, 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 (DUYVESTYEN, 1993).

5.1.5 Introdução de Agente Quelante

Diversos são os agentes quelatantes citados na literatura: ácido cítrico, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), dietilditiocarbamato de sódio (NDDTC), oximas de amida, tiosulfato, tiocianato, xantatos e ácidos hidroxâmicos (LEU, 1994, CARLESON e MOUSAVI, 1998; STOICA *et al.*, 1998; SARKER *et al.*, 1987).

A utilização desses agentes para formação de complexos com os íons metálicos na solução e subsequente separação por espumas tem sido estudada como um método para a remoção de traços de metais da água (CARLESON e MOUSSAVI, 1998). O processo envolve a adição de um agente quelatante para formar um complexo com o íon. O quelato metálico é geralmente hidrofóbico e migra para a interface gás-líquido, onde é concentrado. Em muitos casos, o agente quelatante orgânico se comporta como um espumante formando uma espuma estável (*apud* CASQUEIRA, 2004).

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

LEU e colaboradores (1994) estudaram a eficiência dos agentes quelatantes EDTA, citrato, NDDTC e etil xantato de potássio (KEtX) na remoção de traços de cobre, níquel, zinco e cádmio de um efluente sintético usando dodecil sulfato de sódio como espumante. O trabalho mostrou que o NDDTC e o KEtX, devido a sua maior força quelante e propriedade hidrofóbica, separa eficientemente cobre e níquel a partir de compostos quelatados (Cu, Ni / EDTA e Cu, Ni / citrato).

DOYLE (2003) estudou o efeito de diferentes concentrações de EDTA na flotação iônica seletiva de uma solução contendo cobre e magnésio, utilizando como coletor dodecil sulfato de sódio. A Figura 21 mostra os resultados obtidos.

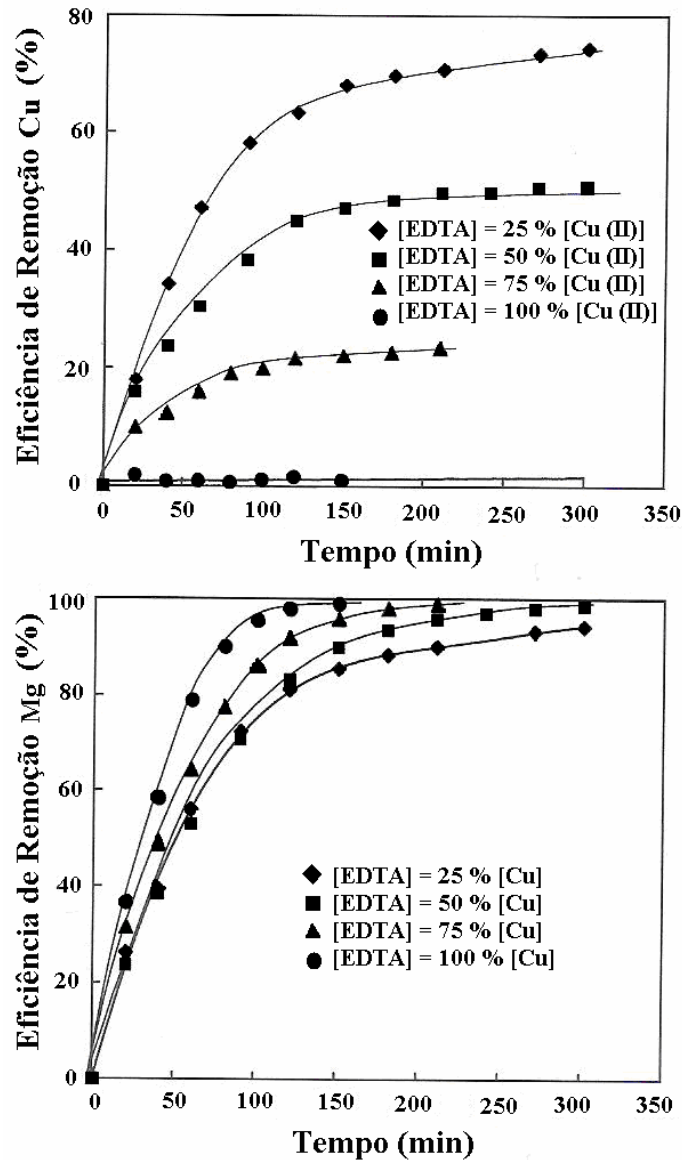


Figura 21. Remoção do cobre e magnésio por flotação iônica usando DSS, em diferentes concentrações de EDTA, como agente complexante seletivo. Vazão de ar: 20 ml/min, volume da solução 650 ml, concentração de DSS = 0,4mM, [Cu]= [Mg] = 0,1 mM, pH = 4,0, 0,4%(v/v) de etanol (DOYLE, 2003).

5.2 Influência dos Parâmetros Físicos

Os parâmetros físicos são amplamente estudados nos trabalhos publicados sobre as técnicas de separação por espumas. Entre os parâmetros físicos mais estudados encontram-se: o tamanho das bolhas, a altura e a drenagem da espuma e o tempo de residência.

5.2.1 Tamanho das Bolhas

O tamanho das bolhas representa um importante papel na eficiência da flotação iônica e é influenciado pelo método de geração de bolhas e pela presença de agentes espumantes (DUYVESTYEN, 1993). No processo de flotação por ar disperso, o tamanho das bolhas é determinado pelo tamanho dos poros do dispersor.

ENGEL e colaboradores (1991) estudaram a influência do tamanho dos poros na recuperação de íons de ouro e 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. Entretanto, SEBBA (1962) mostrou que, em pequena escala, placas de porosidade 4 (tamanho do poro entre 10-15 μm) possuem melhor desempenho.

BURNS e colaboradores (1997) examinaram o tamanho das bolhas produzidas pelos processos de eletroflotação e flotação por ar dissolvido. Dentre esses dois métodos, a eletroflotação produziu os menores diâmetros médios, quando eletrodos de aço inoxidável eram utilizados. Contudo eles oxidavam e por isso foram trocados por eletrodos polidos de grafite. No estudo da distribuição do tamanho das bolhas, foram construídas curvas de distribuição cumulativas comparando os dois métodos de geração de bolhas. Os resultados mostraram que a flotação por ar dissolvido mostrou melhor distribuição de tamanhos que a eletroflotação (Figura 22).

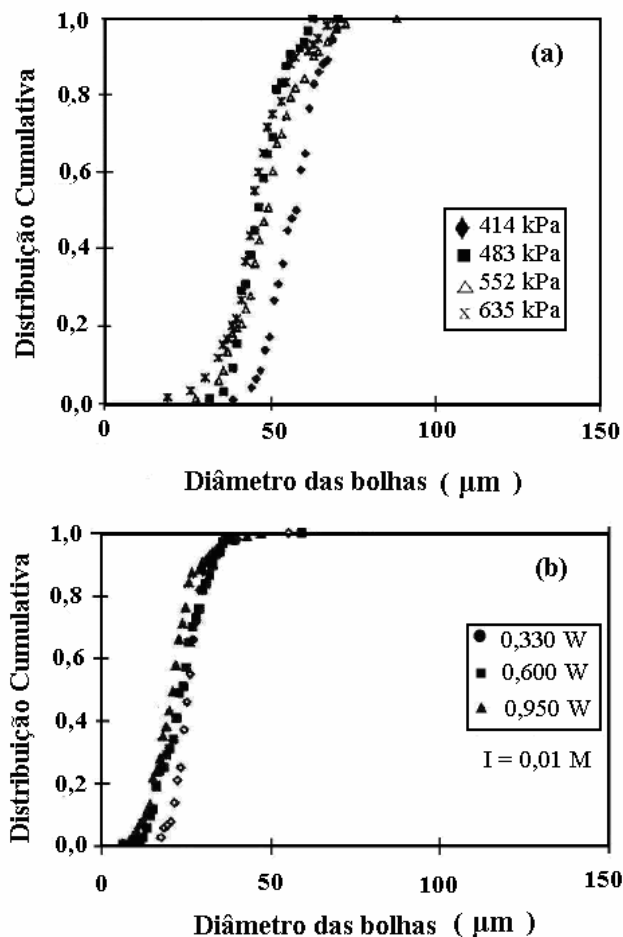


Figura 22. Distribuição cumulativa de tamanhos de bolhas por: (a) ar dissolvido e (b) eletroflotação (BURNS *et al.*, 1997).

5.2.2 Vazão das bolhas

Um aumento na vazão de gás aumenta a recuperação das espécies, porém em vazões demasiadamente altas a remoção das espécies torna-se pouco efetiva devido à redispersão do sublate na solução turbulenta e à formação de uma espuma muito molhada, na qual as espécies de interesse não estão sendo concentradas. A Figura 23 mostra a influência da vazão

de gás na remoção de Cr^{6+} por ar disperso em diferentes valores de pH (ZOUBOULIS *et al.*, 1990).

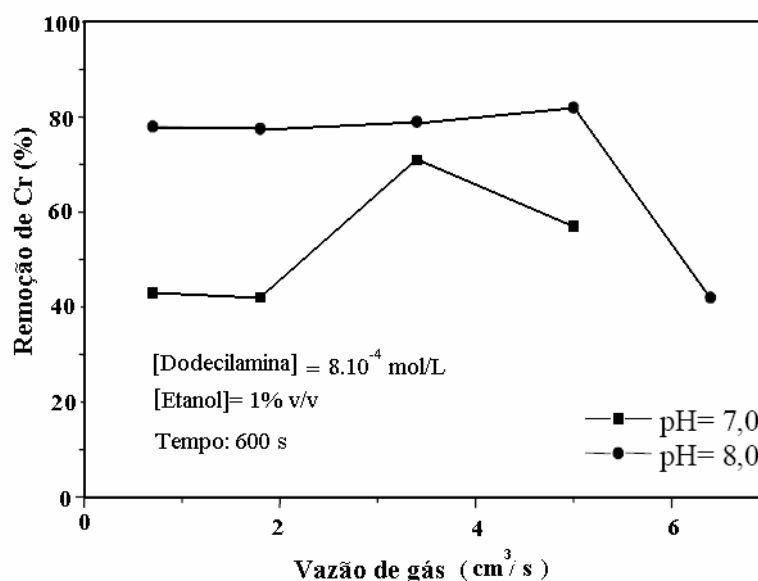


Figura 23. Eficiência de remoção de Cromo, via flotação por ar disperso, em função da vazão de gás (ZOUBOULIS *et al.*, 1990).

Na eletroflotação, a vazão de gás é uma função da voltagem aplicada e da força iônica do sistema. Burns e colaboradores (1997) demonstram isso através de seu experimento, no qual observam que na eletroflotação a vazão de gás produzido aumentou tanto com o aumento da tensão aplicada quanto com o aumento da força iônica (Figura 24).

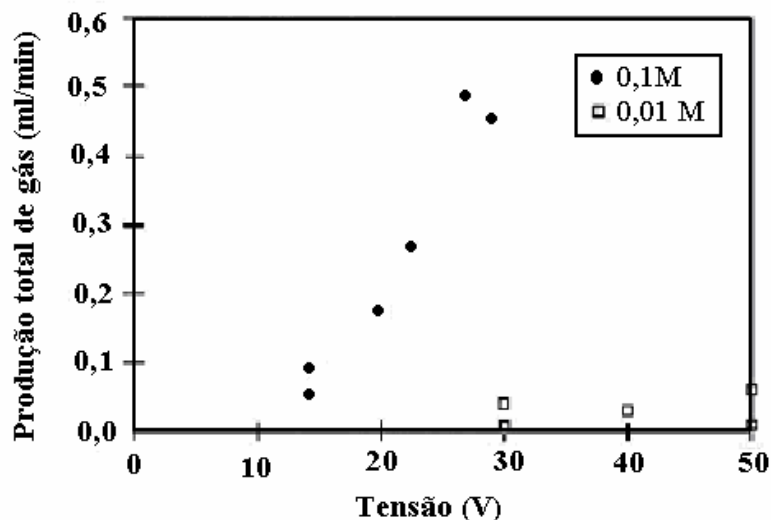


Figura 24. Vazão total de gás em função da tensão aplicada e da força iônica na eletroflotação (BURNS *et al.*, 1997).

Os parâmetros físicos: tamanho das bolhas e vazão de gás, geralmente, influenciam significativamente a cinética do processo de remoção dos íons e, conseqüentemente, afetam o tempo de retenção dos metais na célula de flotação (ZOUBOULIS *et al.*, 1990; ZOUBOULIS e GOETZ, 1991).

5.2.3 Espuma: Drenagem e Altura

As bolhas formadas nos sistemas de flotação tendem a coalescer e, se livres, a subir na solução aquosa. A coalescência consiste na redução da área de superfície total e, portanto, da energia livre do sistema. A presença de um surfatante dissolvido na solução é capaz de retardar a coalescência das bolhas dando origem a uma espuma (LEJA, 1981; SEANG-BEUN e DINESH, 1991).

As bolhas de gás, na maior parte das espumas, são inicialmente esféricas, porém se arranjam em estruturas compactas onde as bolhas individuais estão separadas por um filme fino de líquido. Devido à pequena diferença de pressão entre as interfaces, as bolhas de espuma esféricas tornam-se poliédricas (EVERETT, 1989). O encontro de três filmes líquidos que separa uma bolha da outra ocorre em um ponto conhecido como borda de Plateau (*apud* CASQUEIRA, 2004).

A borda de Plateau (Figura 25) tem importante função no mecanismo de drenagem do filme, uma vez que a taxa de drenagem é fortemente dependente dos ângulos formados nesta borda. Assim, a drenagem da espuma acontece devido à redução de pressão na borda de Plateau envolvendo fluxo de líquido na lamela dentro da borda, distribuição do líquido ao longo da coluna de espuma e sua drenagem podendo ocorrer por influência da gravidade e/ou tensão superficial (GURURAJ *et al.*, 1995; BHAKTA e RUCKENSTEIN, 1995; KHRISTOV e EXERROWA, 1995).

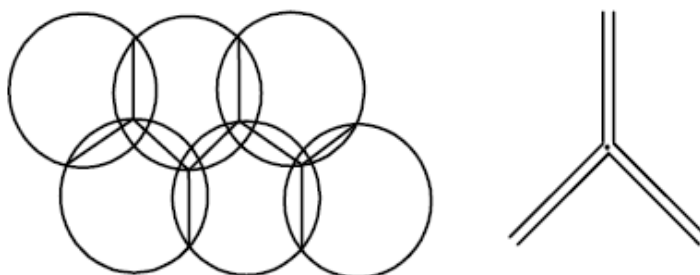


Figura 25. Esquema da Borda de Plateau (*apud* CASQUEIRA, 2004).

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. Já 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.

Espumas contendo uma quantidade mínima de água são desejáveis para que o processo de flotação iônica seja mais eficiente. Para que este fenômeno ocorra é necessário aumentar a altura da espuma para que a solução aquosa seja bem drenada (DUYVESTYEN, 1993; ENGEL *et al.*, 1991). A altura mínima da espuma é, geralmente, 10% da altura total da coluna. Entretanto, quanto maior a altura da espuma, maior será a quantidade necessária de coletor para tornar a estrutura da espuma mais estável (DUYVESTYEN, 1993).

As propriedades espumantes da solução dos surfatantes podem ser totalmente modificadas pela presença ou adição de outros materiais orgânicos. Aditivos que decrescem a tensão superficial de equilíbrio atuam como estabilizadores de espuma, aumentando a elasticidade do filme, decrescendo a concentração micelar crítica (CMC) do surfatante e, portanto, abaixando a atividade do surfatante monomérico em solução (SEANG-BEUN e DINESH, 1991).

5.2.4 Temperatura

A temperatura é um parâmetro pouco estudado na flotação iônica, possivelmente, pelos altos custos envolvidos no aquecimento ou resfriamento no tratamento de efluentes em grande escala. Entretanto, a temperatura desempenha importante papel na flotação, principalmente em relação aos processos de adsorção (ZOUBOULIS E MATIS, 1987).

Variações da temperatura na flotação iônica resultam em mudanças na solubilidade, logo, variações na temperatura podem afetar a quantidade de coletor que adsorve na bolha, a estabilidade do complexo coletor-coligante, a solubilidade do sublate, diminuir a estabilidade da espuma e conseqüentemente afetar a eficiência do processo (ZOUBOULIS E MATIS, 1987; MATIS e MAVROS, 1991).

MATIS E MAVROS (1991) estudaram o efeito da temperatura na flotação de germânio utilizando dodecilamina como coletor (Figura 26). Um aumento na temperatura causou 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 um aumento de temperatura ocorre.

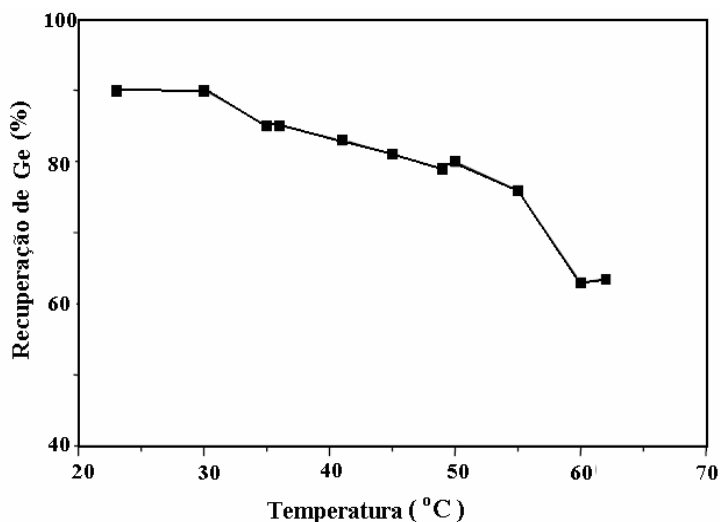


Figura 26. Efeito da temperatura na flotação do germânio. $[Ge] = 1 \times 10^{-4}$ M (MATIS e MAVROS, 1991).

IBRAHIN *et al.* (2001) ao estudarem o efeito da temperatura na separação de óleo encontraram resultados completamente diferentes. A figura 27 mostra que o desempenho da separação, via eletroflotação, empregando eletrodos de aço inox, densidade de corrente de $20\text{mA}/\text{cm}^2$, concentração inicial de óleo $500\text{mg}/\text{L}$ e tempo flotação de 20 minutos, melhorou com o aumento da temperatura. O resultado foi justificado pelo aumento da mobilidade das bolhas de gás e das partículas de óleo dentro do sistema.

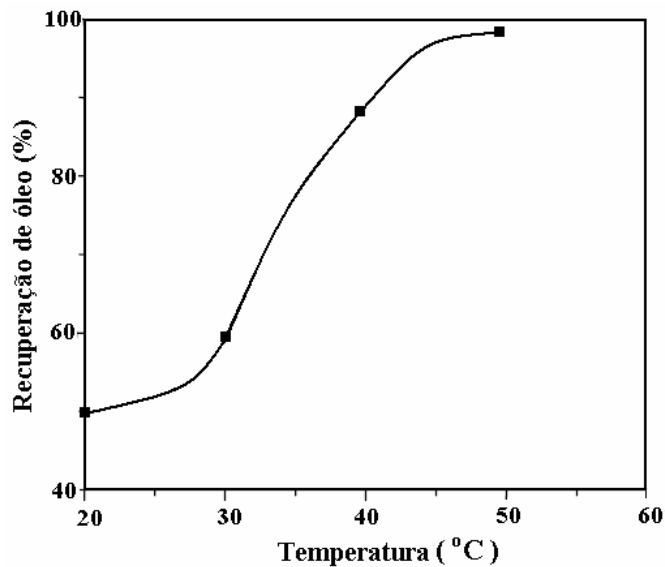


Figura 27. Efeito da temperatura na remoção de óleo via eletroflotação. (IBRAHIN *et al.*, 2001).

5.2.5 Tempo de Residência

Uma vez que o sublate é um composto químico coletor-coligante e que 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. Caso isso não aconteça o coletor flota sozinho e a remoção do coligante em quantidade estequiométrica à do coletor tornara-se impossível (ZOUBOULIS,1987).

6 A ELETROFLOTAÇÃO

A eletroflotação (EF) é uma das variâncias da flotação onde a fase gasosa é produzida pela eletrólise da solução aquosa. A técnica da eletroflotação mostra-se extremamente versátil e competitiva em relação às técnicas de sedimentação que requerem grandes áreas e volumes para operação. É também competitiva frente às outras técnicas de flotação como flotação por ar dissolvido e flotação por ar disperso, pois as unidades de eletroflotação são menores, mais compactas, necessitam de menor manutenção e custo operacional que outras unidades de flotação (ZOUBOULIS e MATIS, 1995).

6.1 Técnicas de Tratamento de Efluentes

Os tratamentos de efluentes industriais envolvem processos destinados à remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse. A escolha de um método de tratamento está diretamente associada ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada no processo (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Dentre os vários tipos de tratamento podem-se destacar os tratamentos físicos, que são caracterizados por métodos de separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação de resíduos, os processos biológicos e adsorptivos, como a troca iônica e a oxidação química e as novas tecnologias, entre elas os processos oxidativos avançados e as unidades de osmose reversa (DI BERNARDO, 1993).

Diversos processos usados em estações de tratamento de efluentes envolvem a adição de agentes coagulantes e floculantes, como por exemplo, polímeros e sais de ferro e de alumínio. Tratamentos com polímeros podem causar impactos ambientais em decorrência da toxicidade de algumas substâncias usadas, podendo, mesmo em baixas concentrações, desequilibrar o meio-ambiente em relação aos organismos aquáticos do corpo receptor. Os coagulantes usados no tratamento químico também podem causar impacto ambiental, pois causam alterações nas concentrações de ânions e, conseqüentemente, condutividade do efluente, quando comparada a qualidade da água de entrada na indústria. Os coagulantes a base de sulfatos elevam a concentração desse íon no efluente final, podendo alterar a qualidade da água do corpo receptor. Um excesso de sulfato no leito poderá precipitar os íons cálcio presentes no sedimento e na água ou participar de processos de oxi-redução gerando sulfetos em condições anaeróbias (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Os métodos baseados no princípio da coagulação são os mais comumente utilizados, por sua ampla escala de atuação e, geralmente, menores custos operacionais. São aplicados para remover sólidos em suspensão e podem ser divididos em duas classes quanto ao tipo de lodo gerado: coagulação com sedimentação e coagulação com flotação (DI BERNARDO, 1993).

A coagulação seguida de sedimentação consiste em remover os sólidos presentes no efluente por meio da separação das fases sólida e líquida, sendo a primeira (impurezas do efluente) sedimentada na parte inferior da estação de tratamento de efluente, enquanto a segunda (efluente tratado) é removida da estação pela parte superior, sendo descarregada no corpo receptor. Na coagulação seguida de flotação, ocorre inversão quanto à separação das fases, ou seja, as impurezas são removidas pela parte superior e o efluente tratado é removido pela parte inferior. A seleção do método é realizada em função das características do efluente e fatores operacionais como tempo de retenção, natureza do efluente, temperatura e tamanho das partículas devem ser considerados (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Vários pesquisadores estão estudando um diferenciado processo de tratamento de efluentes. Esse processo consiste na eletroflotação, em que um reator eletroquímico é o centro das reações de eletrólise com possível aplicação simultânea da coagulação (CASQUEIRA, 2004).

6.2 Geração Eletroquímica do Agente Coagulante

A EF foi primeiramente proposta por Elmore, em 1904, para a flotação de minerais valiosos. A EF é um processo simples que consiste na flotação de partículas de interesse para a superfície de um efluente líquido por meio de microbolhas geradas pela eletrólise da própria solução aquosa (MANSOUR *et al.*, 2007). As microbolhas de oxigênio e hidrogênio são produzidas através das seguintes semi-reações (BURNS *et al.*, 1997):

Anodo (+)



Catodo (-)



A eletroflotação apresenta algumas vantagens sobre as demais técnicas de separação por espuma, pois a seleção do eletrodo permite configurar o sistema para um processo específico, visto que a escolha de anodos solúveis, como os de ferro ou alumínio, por exemplo, geram agentes coagulantes *in situ*, dispensando a adição de coagulantes durante o processo (HOSNY, 1996; MOLLAH, 2001; CHEN, 2003).

A etapa de geração eletroquímica do agente coagulante é determinante para que a coagulação ocorra de maneira eficiente (CRESPILHO e REZENDE, 2004). A eletrocoagulação de soluções aquosas utilizando um eletrodo de alumínio constitui uma variação de um processo eletrolítico investigado por diversos autores (KOUTLEMANI *et al.*, 1994; CIARDELLI *et al.*, 2001; JIANG *et al.*, 2002; CHEN, 2003; SHEN *et al.*, 2003; BELKACEM *et al.*, 2008; MERZOUK *et al.*, 2009).

6.2.1 Geração Eletroquímica de Espécies de Alumínio

A dissolução eletrolítica de um anodo de alumínio pode produzir espécies catiônicas monoméricas como o Al^{3+} e o $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ em valores baixos de pH, que com a variação apropriada podem ser transformadas inicialmente em $\text{Al}(\text{OH})_3$ e finalmente polimerizadas para as formas representadas por $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que possui caráter anfótero, ou seja, pode assumir caráter ácido ou básico sob determinadas condições (ECKENFELDER, 1989). De acordo com as seguintes reações químicas:

Oxidação do alumínio sólido (reação anódica):



Solvatação do cátion formado:



Formação do agente coagulante:



Reações secundárias:



Pode-se notar pela reação 11 que vários complexos de alumínio podem ser formados. A presença desses complexos em solução aquosa confere uma característica gelatinosa ao meio. Esses complexos são os responsáveis por remover contaminantes, pelo fato de adsorverem-se às partículas, originando os coágulos maiores: os flocos. Contudo, a estabilidade do hidróxido de alumínio depende do pH do meio (CRESPILHO e REZENDE, 2004) o que pode ser estimado com o auxílio de diagramas de especiação. A Figura 28 apresenta o diagrama de atividade para as espécies Al^{3+} em equilíbrio com o Al(OH)_3 em função do pH.

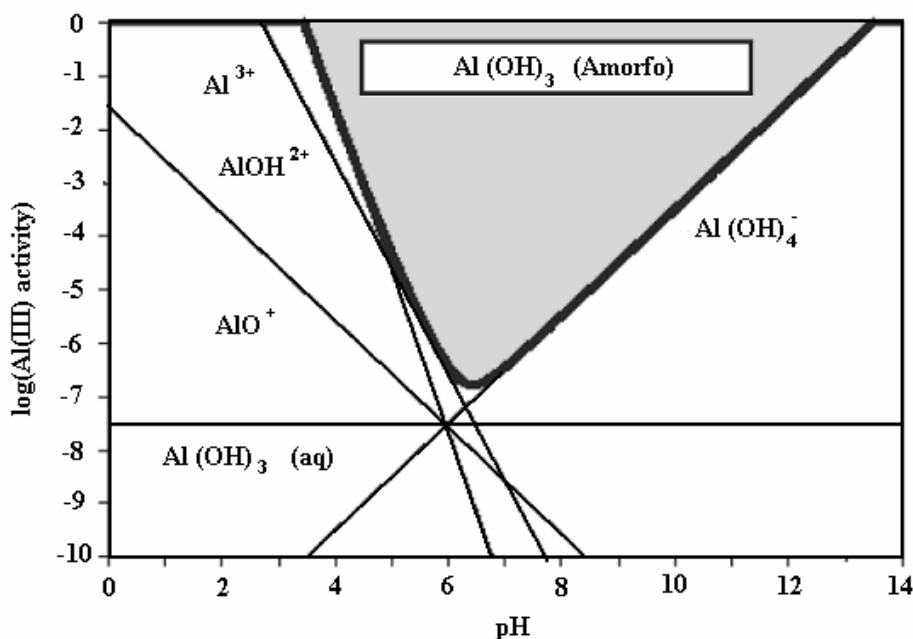


Figura 28. Diagrama log atividade Al (III) versus pH para as espécies de Al^{3+} em equilíbrio com Al(OH)_3 (JIANG *et al.*, 2002).

Os complexos de hidróxido de alumínio, formados na etapa de geração eletroquímica dos íons alumínio, adsorvem-se em partículas coloidais, originando partículas maiores. Essa etapa, também chamada de floculação, consiste em maior desestabilização do sistema, e os flocos formados podem ser removidos por decantação, filtração ou flotação. Assim a formação de flocos pode ser considerada resultado de dois fenômenos: da hidrólise do alumínio, que depende do pH e da concentração final de Al^{3+} , e do transporte das espécies hidrolisadas, que promove o contato com as impurezas, e em seguida, a floculação (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

6.2.2 Fundamentos da coagulação

Tendo em vista uma floculação satisfatória, é preciso entender o sistema coloidal, a fim de controlar os parâmetros envolvidos nessa etapa. A ciência dos colóides ocupa-se de sistemas em que um ou mais componentes apresentam pelo menos uma das dimensões dentro da faixa de 1nm a $1\mu\text{m}$, ou seja, refere-se essencialmente a sistemas que contém tanto moléculas grandes como pequenas (VOGEL, 1998).

A aproximação entre colóides presentes em solução é consequência do movimento browniano das partículas. Quando dois colóides se aproximam, ocorre interação entre as

camadas difusas, o que leva a repulsão em razão da força eletrostática entre os mesmos. Essa repulsão ocorre porque os colóides possuem cargas de mesmo sinal (negativo, por exemplo). Entretanto eles sofrem ação das forças de van der Waals o tipo dipolo permanente e dipolo induzido, fazendo com que ocorra atração entre as partículas coloidais. Assim, o sistema que está em estágio de floculação é regido pela interação entre forças de repulsão de origem elétrica e de atração do tipo van der Waals (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Quando as forças de repulsão são maiores que as de atração, o sistema está estável e não ocorre floculação. A energia potencial de repulsão é tanto maior quanto menor a distância das partículas. Quando a concentração iônica é baixa, a energia resultante é a de repulsão, e atinge um valor máximo conhecido como barreira de energia. Quando a energia de atração é maior que a de repulsão, ocorre interação das partículas. Caso haja aumento da concentração iônica do meio, será possível ter a barreira de energia rompida e, então, o contato entre as partículas ocorrerá (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

A barreira de energia origina-se na dupla camada elétrica, região em que ocorre a concentração e a distribuição de cargas em uma partícula coloidal. O modelo proposto por GUY e CHAPMAN e revisado por VERWAY e OVERBEEK (*apud* SENA, 2005) apresenta bases satisfatórias para entender os fenômenos que ocorrem na camada difusa da dupla camada elétrica, cujo modelo está representado na Figura 29.

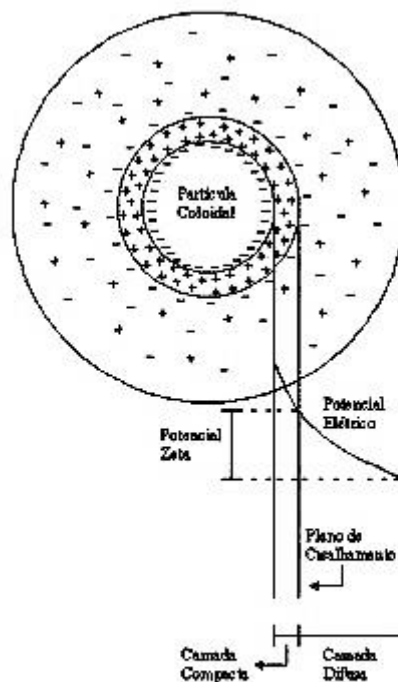


Figura 29. Representação do comportamento da configuração da Dupla Camada Elétrica (SENA, 2005).

A introdução de um eletrólito estranho ao sistema coloidal provoca aumento da densidade de carga da camada difusa e diminui o tamanho da mesma, levando à coagulação das espécies envolvidas. Assim, quando a concentração iônica é relativamente elevada, ocorrem aumentos nas concentrações de íons na camada difusa, a qual, para permanecer eletricamente neutra, tem seu volume reduzido de forma que as interações de van der Waals

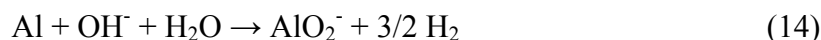
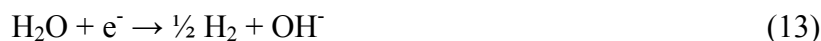
sejam predominantes diante das forças eletrostáticas repulsivas (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

A medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta e o meio líquido no qual se desenvolve é chamada de Potencial Zeta e mede o potencial de uma partícula em movimento livre em um líquido. O Potencial Zeta é uma função da carga da camada difusa e sua extensão é proporcional à velocidade, ou seja, quanto maior a densidade e extensão da camada difusa, maior será a velocidade da partícula dispersa sob a ação de um campo elétrico, ao passo que o atrito entre as partículas e o líquido que contém a camada difusa será menor (AZEVEDO NETTO, 1976).

Segundo AZEVEDO NETTO (1976), coagular significa reduzir o Potencial Zeta a tal ponto que se consiga a união das partículas coloidais produzindo flocos. E para isso são necessários alguns passos, tais como: redução do Potencial Zeta, fornecimento de energia para provocar agitação que acarrete maior número de choques e adição de produtos químicos que auxiliem na formação de aglomerados de partículas.

6.2.3 Passivação do catodo de alumínio

Estudos de curvas de polarização anódica do eletrodo de alumínio em solução de NaCl demonstram que podem ocorrer fenômenos de passivação do catodo de alumínio, caso a região próxima ao eletrodo contenha excesso de íons OH^- , fazendo com que a superfície seja atacada por esses anions, promovendo a formação do filme passivo, de acordo com as equações 12 e 13 (CRESPILHO e REZENDE, 2004):



Vários estudos foram realizados para avaliar o comportamento do catodo de alumínio e, assim, compreender melhor os fenômenos de superfície. A superfície pode ser caracterizada por espectroscopia de dispersão de Raios X (EDX) antes e após o processo de eletroflotação, caracterizando-se também a estrutura morfológica do filme passivo por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Figura 30 ilustra uma análise que mostra a varredura realizada na superfície de um eletrodo de alumínio utilizado no experimento de CRESPILHO E REZENDE (2004), utilizando o método EDX, antes do processo eletroquímico. Verifica-se que a superfície já revela a presença de uma pequena quantidade de oxigênio, em razão do filme fino de óxido de alumínio formado espontaneamente na presença do oxigênio do ar.

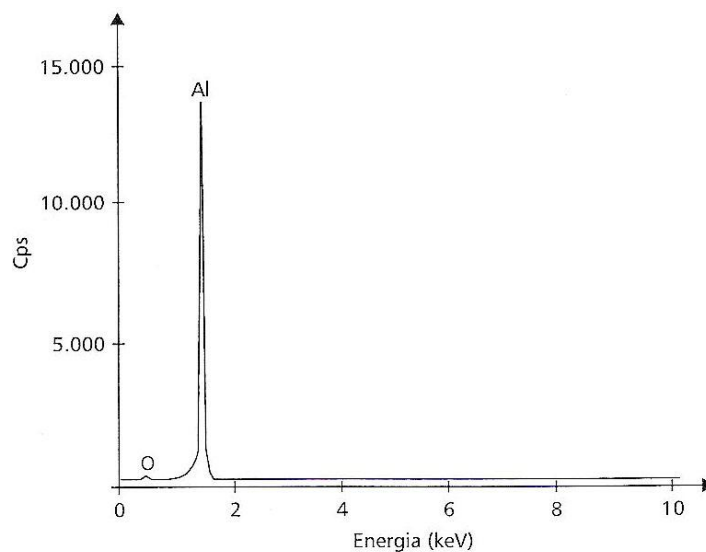


Figura 30. EDX da superfície do catodo de alumínio antes da EF (CRESPILO e REZENDE, 2004).

A Figura 31 apresenta as micrografias do eletrodo de alumínio utilizado no experimento de CRESPILO E REZENDE (2004) antes e após o processo de eletroflotação e na Figura 32 a varredura realizada por EDX após o processo de eletroflotação. A porcentagem de oxigênio aumentou de 3,3 (antes da EF) para 11,3 (após a EF), indicando o aumento do efeito da passivação (Figura 33).

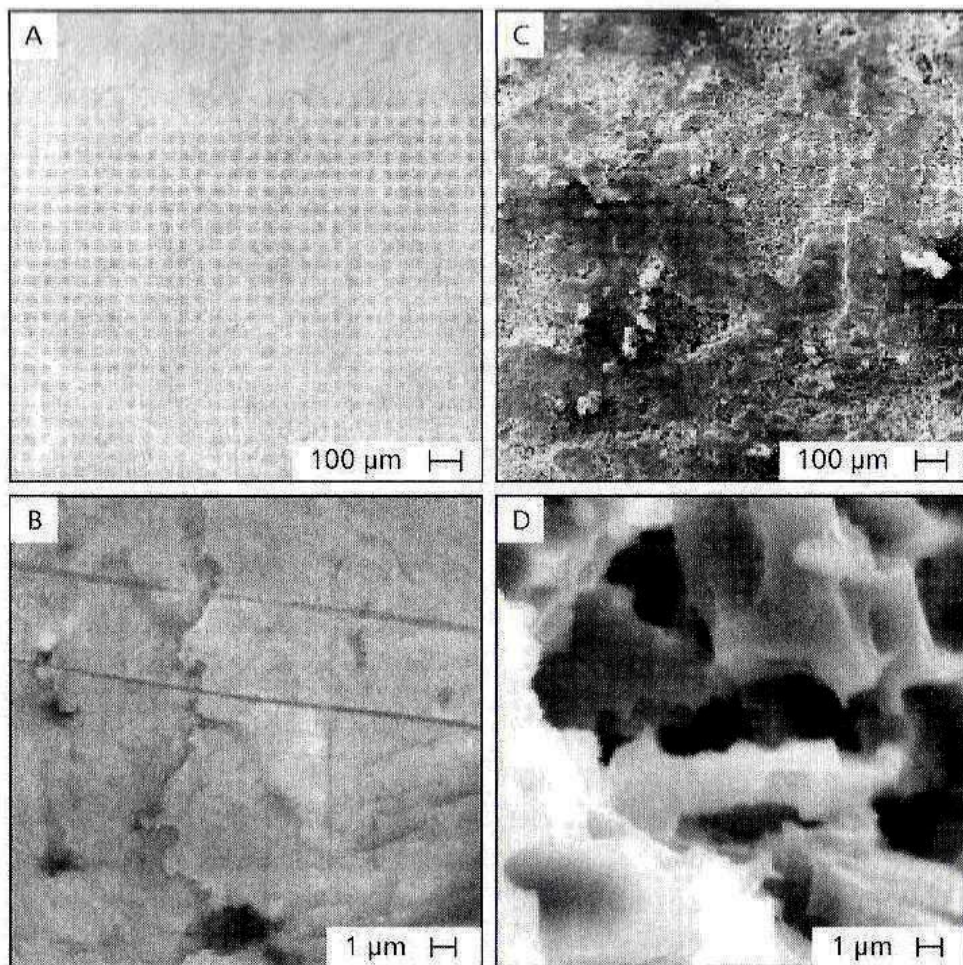


Figura 31. Micrografias obtidas para o catodo de alumínio antes (A, B) e após a EF (C, D). A resolução e a magnitude de ampliação das micrografias A e C foram de 100 μ m e 100X, respectivamente; e para as fotografias B e D foram de 1 μ m e 7500 X, respectivamente (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

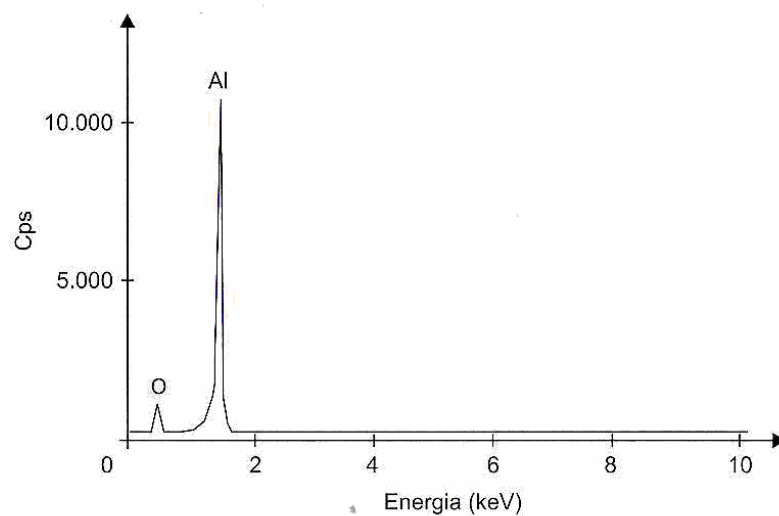


Figura 32. EDX da superfície do catodo de alumínio após 90 minutos de EF (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

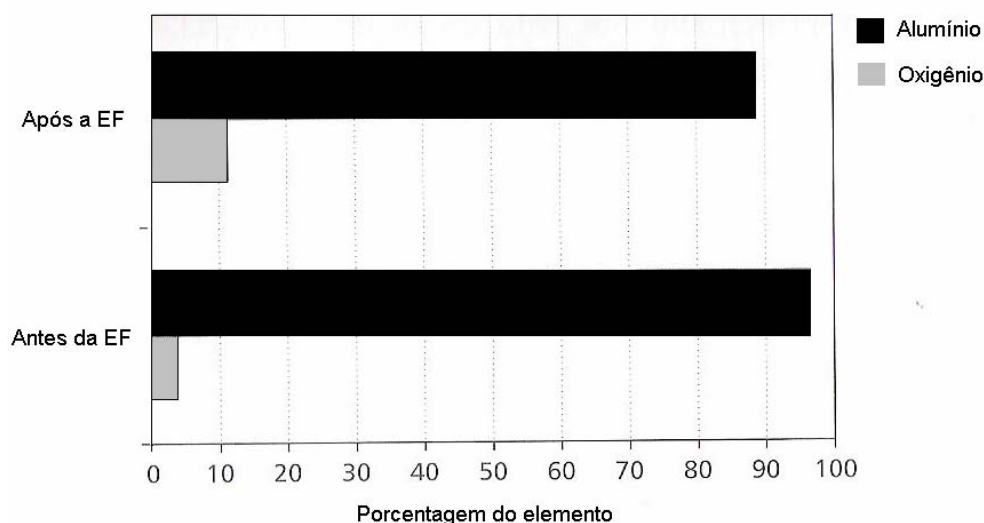


Figura 33. Porcentagem de oxigênio e de alumínio na superfície do catodo de alumínio antes e após a EF (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

A passivação do catodo de alumínio pode interferir no desempenho do reator, visto que provoca um decaimento da corrente em função do tempo de eletroflotação (sobrepotencial de passivação). De forma semelhante, uma queda de potência é verificada, uma vez que a corrente é diretamente proporcional a potencia do reator.

6.2.4 Geração Eletroquímica de Espécies de Ferro

O conjunto de eletrodos é a parte mais importante do reator que aplica um processo de eletroflotação, conseqüentemente a seleção apropriada de seus materiais é muito importante. Os eletrodos mais comuns são os de ferro e alumínio, pois além de serem facilmente encontrados, apresentam um baixo custo e são eficazes. Assim, ambos são geralmente testados em estudos eletroquímicos (TOREM, 2005).

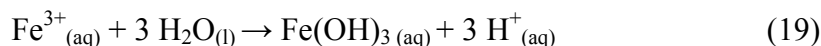
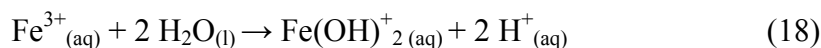
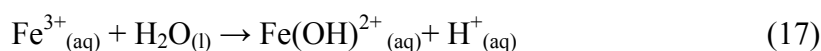
As reações 14 a 19 mostram como ocorre a geração de íons ferro em solução durante a eletrocoagulação (PARGA *et al.*, 2002). Inicialmente ocorre geração de Fe^{2+} no anodo:



Em seguida, ocorre a hidrólise desses íons e meio alcalino:

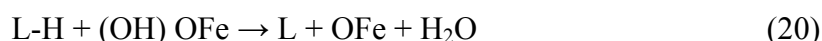


Entretanto os íons Fe^{3+} podem ser formados em meio ácido e na presença de oxigênio. Dependendo do pH da solução, as espécies $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{+}_2$ e $Fe(OH)_3$ podem estar presentes na solução.



Sob circunstâncias alcalinas, o Fe(OH)_3 e o Fe(OH)_4^- estão presentes na solução em maior quantidade. Conseqüentemente, as espécies aniônicas e catiônicas podem ser formadas usando o ferro como eletrodo de sacrifício. Desse modo, pode-se esperar que ocorra tanto a adsorção quanto a absorção de metais pesados por esses compostos. Alguns pesquisadores ressaltam a vantagem do uso do Fe^{3+} em relação ao Al^{3+} como agente coagulante, por não apresentar efeitos tóxicos (PARGA *et al.*, 2002).

Os sólidos de Fe(OH)_n formam uma suspensão gelatinosa que pode remover os poluentes do efluente por complexação ou atração eletrostática seguida de coagulação. A forma mais estável dos compostos férricos é o composto $\alpha\text{-FeO(OH)}$ o qual pode formar o qual pode formar complexos em que o poluente age como ligante (L), de acordo com a equação (CRESPILHO e REZENDE, 2004):



A hidrólise do Fe^{3+} também conduz à formação de várias espécies reativas para o tratamento da água. Os modelos estruturais para esse cátion ainda são resultado de muitas pesquisas em andamento. As Figuras 34 e 35 mostram a distribuição das espécies de Fe^{+3} e Fe^{2+} , respectivamente, em função do pH (GUIMARÃES, 2005).

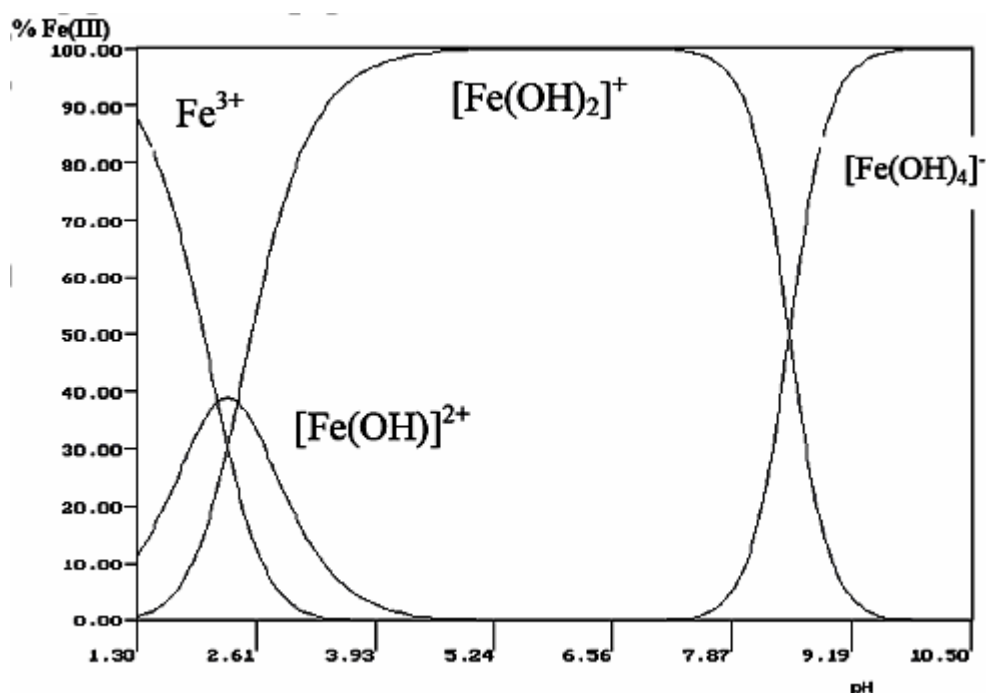


Figura 34. Distribuição das espécies de Fe^{+3} em função do pH (GUIMARÃES, 2005).

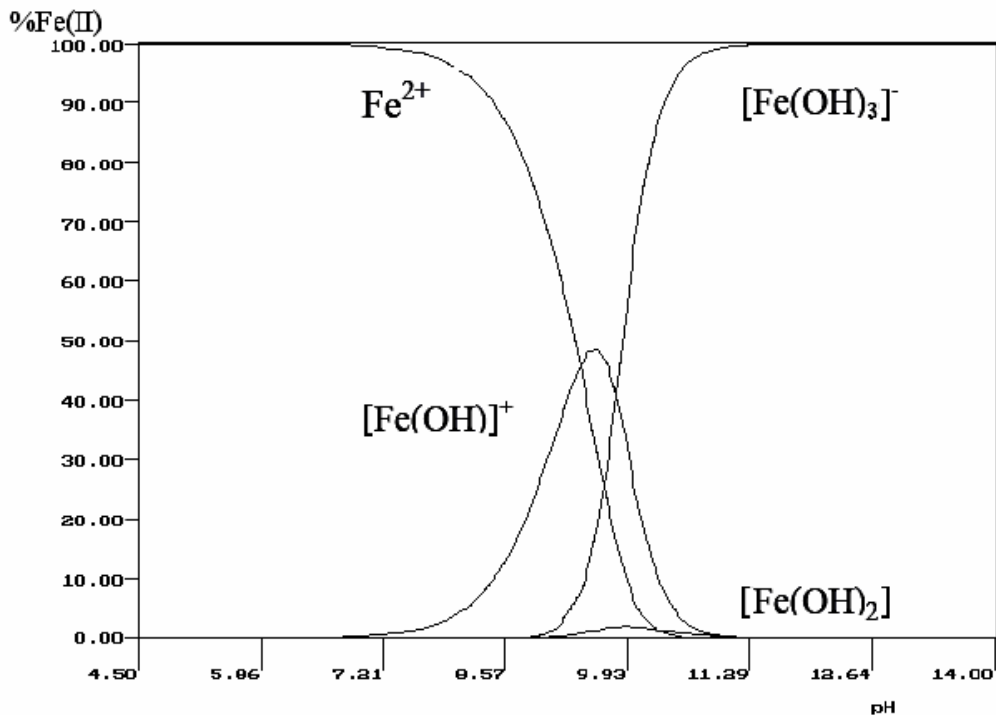
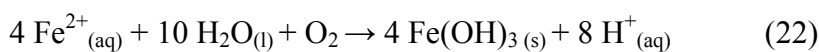


Figura 35. Distribuição das espécies de Fe^{2+} em função do pH (GUIMARÃES, 2005).

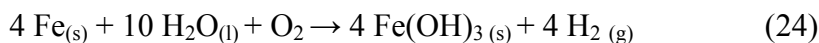
Um dos problemas associados ao uso de eletrodos de ferro é que o efluente tratado pode apresentar coloração amarelada ou esverdeada em razão da presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} remanescentes. Os compostos de Fe^{2+} podem apresentar solubilidade elevada diante de condições ácidas ou neutras e podem ser oxidados facilmente a Fe^{3+} pelo oxigênio dissolvido na água. O Fe^{3+} também pode ficar adsorvido em partículas finas e amarelas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Com base nas reações envolvendo o eletrodo de ferro, pode-se escrever os mecanismos até então propostos para o processo de eletroflotação (PARGA *et al.*, 2002):

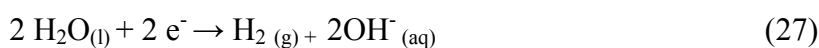
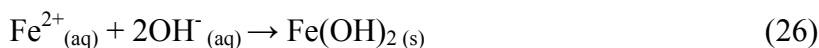
Mecanismo 1



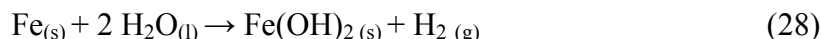
Equação Global



Mecanismo 2



Equação Global



6.3 A Lei de Faraday

A eletrólise é um processo eletroquímico caracterizado pela ocorrência de reações de oxidação-redução em uma solução quando se estabelece um diferencial de potencial elétrico entre dois ou mais eletrodos mergulhados nessa solução. Portanto, a eletrólise trata-se de um processo regido pela Lei de Faraday (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

“A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica”. Essa é a forma genérica do enunciado da lei de Faraday. Quantitativamente, Faraday também propôs: “A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa”. Isso corresponde a dizer que, se um equivalente-grama de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletrolítico deverá ser oxidado ou reduzido. A carga correspondente a um equivalente-grama de elétrons é tradicionalmente conhecida pelo nome do autor da lei (Faraday) e corresponde, matematicamente a:

$$F = N.e \quad (29)$$

onde F corresponde à constante de Faraday, N é o número de Avogadro e e é a carga do elétron. Substituindo-se os valores de N e e , obtém-se com boa aproximação $F = 96500 \text{ C}$. Se em uma eletrólise na qual a corrente é mantida constante, a massa de material envolvida pode ser calculada pela reação:

$$m = \frac{E.I.t}{F} \quad (30)$$

onde I é a corrente, t é o tempo e E é o equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletrolítico qualquer.

$$E = \frac{\text{mol}}{n} \quad (31)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

6.4 Mecanismos de Transporte e Condutância Eletrolítica

Há três formas pelas quais ocorrem movimentos de íons ou moléculas neutras em uma solução: difusão, convecção e migração.

6.4.1 Difusão

É o movimento de íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como consequência da reação eletrolítica. Como esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução consumindo o reagente nesta região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela do interior da solução. Quanto maior é a corrente, maior será o consumo do reagente e, portanto, maior será o decréscimo da

concentração até que, no limite, para corrente muito elevada, a concentração superficial tenderá a zero. Nestas circunstâncias, o fenômeno difusional que é consequência dos gradientes de concentração, é o que controla o processo (CASQUEIRA, 2004).

6.4.2 Convecção

É o movimento de íons ou espécies neutras, resultante da agitação da solução. Por exemplo, reações exotérmicas podem produzir gradientes de temperatura e conseqüentemente, gradientes de densidade no interior do sistema eletroquímico que, por ação da gravidade, podem levar à circulação do eletrólito. Por outro lado, o fenômeno convectivo pode ser provocado por uma agitação externa como, por exemplo, no caso de um eletrodo de disco rotativo (CASQUEIRA, 2004).

6.4.3 Migração

É o movimento das espécies iônicas devido à ação de campos elétricos ou a gradientes de potenciais elétricos. É o fenômeno responsável pela condução de eletricidade nos eletrólitos. Qualquer condutor metálico ou eletrolítico é caracterizado por uma grandeza elétrica denominada de *resistência específica* ou *resistividade* (ρ). Uma porção de eletrólito de comprimento l e área A terá uma resistência elétrica que pode ser expressa pela reação 31 (CASQUEIRA, 2004):

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (32)$$

onde as unidades mais adotadas são cm para l , cm^2 para A e Ωcm para ρ . Valores típicos de resistividade para condutores eletrolíticos e condutores metálicos são, respectivamente, $\rho \approx 10\Omega\text{cm}$ para soluções de KCl e $\rho \approx 10^{-6}\Omega$ para o cobre metálico. Para soluções eletrolíticas é comum utilizar-se outra magnitude: a condutância específica ou a condutividade do eletrólito κ , que é igual ao inverso da resistência específica. Comumente, esta magnitude é normalizada através da divisão pela concentração normal do eletrólito c , resultando na condutividade equivalente do eletrólito Λ (equação 32).

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \text{e} \quad \Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (33)$$

7 OS METAIS CHUMBO E BÁRIO

O meio-ambiente é, simultaneamente, fonte de matérias-primas, energia, água entre outros insumos e o potencial depositário de todos os resíduos e efluentes provenientes das mais diversas atividades antropogênicas. Nesse contexto, um problema que vem ganhando mais espaço e gerando preocupações é a disposição dos resíduos que contêm metais pesados e sua toxicidade. Entre os diferentes metais pesados, destacam-se o chumbo e o bário, objeto de estudo desse trabalho.

7.1 Chumbo

O chumbo é um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, dúctil, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de calor e eletricidade, possui condutibilidade térmica, coeficiente de expansão térmica linear de $29 \times 10^{-6}/1^{\circ}\text{C}$, e aumento em volume (20°C ao ponto de fusão) de 6,1%. Peso específico 11,37, baixo ponto de fusão (327°C), peso atômico 207,2 e ponto de ebulição a 1717°C , emitindo, antes desta temperatura, vapores tóxicos. Exibe retração linear na solidificação de 1 a 2,5% e alongamento de 31% (SILVA, 2001).

Apresenta a singular propriedade de absorver radiações de ondas curtas, tais como, as emanções do rádio ou produzidas pelos Raios-X. Possui, também, boas propriedades de antifricção a certas ligas. Devido a essas características e a facilidade de combinar-se com outros elementos, o chumbo constitui um dos metais de maior emprego na indústria moderna, tanto puro, como sob a forma de composto (SILVA, 2001).

O chumbo raramente é encontrado no seu estado natural, mas sim, em combinações com outros elementos, sendo os minérios mais conhecidos: a galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocoita e a wulfenita. A galena (PbS), sulfeto de chumbo ($\text{Pb} = 86,6\%$ e $\text{S} = 13,4\%$), geralmente ocorre associada com minerais de prata, é a forma mineral-minério mais importante (SILVA, 2001).

A produção mundial de chumbo é de aproximadamente 43 milhões de toneladas por ano. Na forma metálica este metal geralmente é recuperado e reciclado, mas a maior parte do Pb usado na forma de composto é perdida para o meio ambiente. Globalmente, a quantidade que entra na atmosfera resultante de atividade humana chega a 450.000 t por ano, enquanto que as adições à atmosfera via processos naturais não passam de 25.000 t por ano (MARTINS, 2009).

Devido a sua vasta aplicação na produção de baterias, soldas, ligas metálicas, protetor de cabos, pigmentos, inibidor de ferrugem, munição, vidraria e estabilizantes plásticos, apresenta-se como um dos metais pesados mais encontrados nos corpos d'água (AXTELL *et al.*, 2003).

Apesar de sua vasta aplicação, o chumbo pode ser absorvido por inalação, ingestão ou por contato com a pele, se acumulando principalmente nos ossos, cérebro, rins e músculos. Consumir água contaminada por Pb^{+2} por longo prazo, mesmo em baixa concentração, pode provocar uma série de problemas de saúde, desde efeitos sutis sobre o metabolismo e a memória, doenças renais, doenças cardiovasculares, câncer ou até mesmo a morte (AFRIDI *et al.*, 2006; KAZI *et al.*, 2008; OZDES *et al.*, 2009).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005) estabelece para o chumbo concentrações máximas de 0,03 mg/L para as águas classificadas como doce e de 0,01 mg/L para as águas classificadas como salina e salobra. Em relação aos efluentes de qualquer fonte poluidora, o valor máximo estabelecido é igual 0,5 mg/L.

Muitos minérios sulfetados poli metálicos contêm os minerais cobre e chumbo.

Métodos e técnicas de separação de cobre/chumbo foram bem documentados na literatura por VOGEL (1939), MCQUISTON (1957), SMITH (1976), ROBERTS (1980) e BOLIN *et al.* (1991), especialmente os métodos envolvendo a depressão do chumbo e a flotação do cobre. O resultado de numerosos estudos envolvendo minerais puros, misturas, e minérios flotados em escala de laboratório e escala industrial indicam que a separação dos minerais cobre e chumbo por flotação é possível.

O dicromato de sódio é conhecido como um depressor ineficiente para o chumbo quando a mina explorada contém o cobre como mineral secundário (BULATOVIC *et al.*, 1982). O carboximetilcelulose (CMC) e fosfato de sódio foram avaliados como agentes complexantes para o dicromato, usado na separação do cobre/chumbo na mina que contém o mineral cobre como secundário. BULATOVIC *et al.* (2001) na mina de Raura (Peru), que contém depósitos de cobre, chumbo, zinco e prata, investigaram que a mistura de dicromato de sódio/ tiosulfato de sódio (RB depressante) resultou na melhor separação para o cobre/chumbo, enquanto o dicromato forneceu um rejeito pobre de chumbo.

Para exemplificar, uma lista de depressores (reagentes que impedem a flotação de determinados íons ou partículas) usados para facilitar a separação, incluindo cianetos, dicromatos, FeSO_4 e SO_2 estão listados na Tabela 1, e uma lista contendo polissacarídeos está mostrada na Tabela 2. Os resultados da aplicação dos depressores constantes na Tabela 1 são consistentes por que deprimem os cianetos da flotação do cobre mineral enquanto a redução do reagente tende a deprimir os minerais de chumbo. No caso dos polissacarídeos, muitas vezes, é difícil prever o resultado da separação, uma vez que a eficiência de separação depende do pH da flotação, da seqüência de adição dos reagentes, da alimentação química (mineral individual, mistura modelo, minérios, concentração), e da hidrofobicidade do mineral (*apud* MARTINS, 2009).

Tabela 1. Depressantes e coletores usados na separação de sulfetos de cobre e chumbo (*apud* MARTINS, 2009).

Deprimido	Flotado	Depressantes e modificadores	Coletores
Cobre	Chumbo	NaCN, carvão ativado	Nenhum
Cobre	Chumbo	Cianetos complexos de zinco, carvão ativado e Na_2S	Xantato
Chumbo	Cobre	Dicromato, carvão ativado, (qualquer pH)	Nenhum ou xantato
Chumbo	Cobre	SO_2 e aquecimento (65 – 85°C)	Nenhum ou ditiofosfatos
Chumbo	Cobre	Mistura de Na_2SiO_3 e $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e carvão ativado	Nenhum ou xantato
Chumbo	Cobre	H_2SO_4 , FeSO_4 e Na_2S	Nenhum ou xantato

Tabela 2. Depressantes polissacarídeos usados na separação cobre, chumbo e de outros sulfetos metálicos (*apud* MARTINS, 2009).

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

O diagrama de especiação do Pb mostrado na Figura 36 apresenta a distribuição das espécies de chumbo em função do pH. Através desse diagrama é possível verificar o pH adequado para a remoção da espécie Pb⁺² por via flotação iônica (Di Xu *et al.*, 2008). Para pH<6,0, a Figura 36 mostra o predomínio das espécies Pb⁺², indicando uma investigação desnecessária abaixo de pH 6,0 em ensaios de flotação iônica com esse metal isoladamente. Acima deste valor, há uma distribuição específica das espécies de chumbo ao longo da faixa de pH. A predominância dos íons Pb⁺² e dos íons Pb(OH)⁺, que são íons catiônicos, indica o uso de um coletor aniônico para atuar na faixa de pH entre 1 e 10, formando os sublatos que serão adsorvidos às bolhas de ar ascendentes.

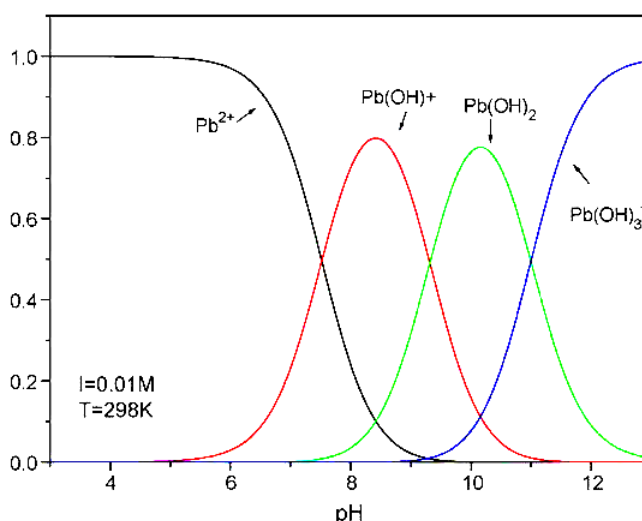


Figura 36. Distribuição da espécie Pb(II) em função do pH baseado nas constantes de equilíbrio (DI XU *et al.*, 2008).

Na literatura consultada durante a realização desse trabalho, foram encontrados poucos trabalhos que abordassem a remoção do chumbo via mecanismos de separação por espumas. Dentre os encontrados, destacaram-se os trabalhos de ALEXANDROVA e GRIGOROV (1996) e YUAN *et al.* (2008).

ALEXANDROVA e GRIGOROV (1996) estudaram a combinação da precipitação com a flotação de colóides de uma solução diluída contendo os íons cobre, chumbo e zinco dissolvidos. Nesse trabalho, a título de comparação, dois tipos de flotação foram testados: a flotação por ar disperso e a flotação eletrolítica. A solução usada no referido trabalho apresentava concentração inicial de cada íon metálico de 25 mg/L. A flotação por ar disperso foi conduzida em uma coluna de 300 cm³ e a eletroflotação, conduzida na mesma coluna, porém posicionada horizontalmente, usou eletrodos de platina e densidade de corrente de 200mA/m².

No trabalho de ALEXANDROVA e GRIGOROV (1996), o cobre, o chumbo e o zinco foram coprecipitados com hidróxido férrico em presença de oleato de potássio (KOL) e etil xantogenato de potássio (KetX). Os autores relataram que a coprecipitação de cada íon de metal pesado com hidróxido férrico é determinada como uma função do pH. Os resultados obtidos em diferentes valores de pH, ilustrados na Figura 37, mostraram que a coprecipitação do Cu e do Pb é completa pela adição de 50 mg/L de Fe(OH)₃ em pH de 7,5 - 10 e 100 mg/L de Fe(OH)₃ em pH = 6,5. Os Autores também investigaram os efeitos da adição de sulfato de sódio e a concentração do coletor (KOL e KetX) na coprecipitação dos íons metais pesados. A força iônica foi alterada através da quantidade de Na₂SO₄ presente. A eficiência da adsorção na flotação coloidal depende da concentração do sal e como resultado de estudos anteriores, a eficiência da coprecipitação obtida foi alta para uma concentração de Na₂SO₄ igual a 5 x10⁻²M (ALEXANDROVA *et al.*, 1993) e foi por esta razão que os autores mantiveram constante a concentração do sal.

O KOL é usualmente aplicado como coletor catiônico na flotação de colóides e na flotação de precipitados dos íons cobre com hidróxido férrico (coagulante), mas o KOL é também pode ser usado para melhorar a precipitação (MILOSHEV e NISHKOV, 1991). Já o Ketx é usado principalmente como coprecipitante de Zn⁺² na solução remanescente. A coprecipitação foi realizada com a adição de 5x10⁻²M de Na₂SO₄, 100 mg/L de Fe⁺³, pH entre 6,5 e 10 e diferentes concentrações do KOL.

Os experimentos de eletroflotação realizados sob as mesmas condições da flotação por ar disperso alcançaram uma remoção de quase 100% do chumbo presente na solução, isso se deve a grande quantidade de pequenas bolhas que foram formadas, resultando em uma área de superficial maior (com mínima turbulência) durante a eletrólise.

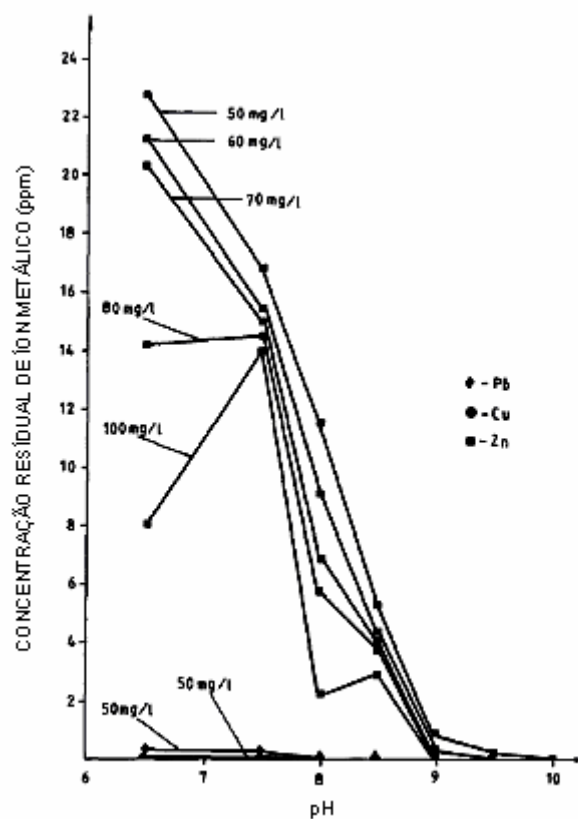


Figura 37. Efeitos da adição de Fe^{3+} na concentração residual de cada íon metal pesado. (ALEXANDROVA e GRIGOROV, 1996).

YUAN *et al.* (2008) estudaram a remoção de três íons metálicos de um efluente diluído (Cd, Pb e Cu), por flotação iônica, utilizando um biosurfatante derivado da saponina (glicosídeos). Os parâmetros: pH da solução inicial, razão coletor-metal e força iônica influenciaram no desempenho da flotação em coluna ($d_{in}=60$ mm). A remoção máxima obtida do Pb, Cu e Cd foram 89,95%, 81,13% e 71,17%, respectivamente. A razão molar metal-coletor foi de 1:3. A partir dos resultados, YUAN *et al.* (2008) concluíram que o biosurfatante desempenhou um bom papel na flotação iônica e poderia substituir os surfatantes químicos.

7.2 Bário

O bário é um metal branco prateado, maleável, dúctil, que é estável em ar seco. Reage com a água no ar úmido, formando o óxido ou hidróxido. Funde a 710°C . Reage com água a temperatura ambiente, formando hidróxido de bário e hidrogênio. Dos três sulfatos alcalino-terrosos, o sulfato de bário é o menos solúvel (VOGEL, 1981). A barita ou baritina, por sua ampla distribuição geológica e geográfica, é a principal fonte de sais de bário. A barita pode ser encontrada em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares (VÉRAS, 2001).

A barita pura tem densidade em torno de $4,5 \text{ g/cm}^3$ e contém 58,8% Ba, sendo a mais importante fonte comercial desse elemento. O bário também pode ser obtido a partir da witherita (Ba_2CO_3), mas é um mineral raro com pouca importância econômica. Atualmente, a barita é explorada em 66 países, sendo a China (3,5 Mt), a Índia (0,9 Mt) e os EUA (0,4 Mt) os maiores produtores e, também, os detentores das maiores reservas (SEARLS, 2004).

A barita é relativamente inerte, tem alvura elevada e apresenta baixa absorção de óleo, propriedades que ampliam bastante o seu uso como carga, pigmento e extensor. A

considerável capacidade que possui em absorver Raios-X e Raios Gama possibilita também o seu uso na área médica, em exames de Raios-X do sistema digestivo, na fabricação de cimentos especiais usados em contêineres para armazenagem de material radioativo e na fabricação de protetores contra radiações de monitores de computador e tubos de televisão (GRIFFITHS, 1995).

A relação de usos da barita inclui ainda a indústria têxtil, a fabricação de papel, plásticos, borracha, tintas, pigmentos brancos, vidro, cerâmica, asfalto e em sistemas de freio e embreagem de carros e caminhões entre outros. A barita é usada também na fabricação de materiais esportivos (bolas de golfe, bolas de tênis, bolas de boliche); borracha; carpete; papel (cartas de baralho), papel pesado para impressão etc. como carga devido à sua elevada densidade (GRIFFITHS, 1995).

A indústria automobilística constitui um dos principais campos de aplicação da barita, como carga, extensor e pigmentos, onde é usada no isolamento acústico, nos plásticos, borrachas e como revestimento de produtos de fricção. Segundo estimativas, em cada carro produzido há entre 50 e 80 kg de barita, na forma verniz e/ou como produtos para amortecimento de vibração e som. Apesar disso, o principal uso da barita no Brasil é na indústria petrolífera. Devido às propriedades características de densidade elevada, pouca abrasividade, inércia química e não susceptibilidade magnética, a barita é amplamente utilizada como agente controlador da densidade das lamas de perfuração de poços de petróleo e gás (LUZ e BALTAR, 2005).

O Bário não é considerado um elemento essencial para a nutrição humana, pelo contrário, em altas concentrações, causa vaso constrição, peristaltismo resultante do forte estímulo do músculo liso, convulsões e paralisias seguidas por estímulos do sistema nervoso central. Dependendo da dose e da solubilidade do sal de Ba, pode ocorrer morte em alguns dias ou mesmo horas (W.H.O., 1995).

A flotação iônica é citada como um dos métodos de recuperação de bário citados na literatura, sendo a seletividade barita/quartzo conseguida utilizando-se ácidos carboxílicos ou os seus sais (BALTAR e ALMEIDA, 1992; LENZO e SARQUIS, 1995), dodecil sulfato de sódio (HOLYSZ e CHIBOWSKI, 1992) ou sulfonatos (HOUOT *et al.*, 1984). Esses coletores adsorvem-se seletivamente na superfície da barita, formando sais de bário e conferindo-lhe a hidrofobicidade necessária à flotação. O uso de métodos não-convencionais, como aglomeração esférica (SADOWSKI, 1993), tem sido sugerido para a recuperação da fração ultrafina por agregação hidrofóbica (BALTAR e ALMEIDA, 1992).

BERNASCONI (1987) estudou a flotação do íon bário por ar disperso, utilizando uma placa porosa de vidro de porosidade 4. Nesse experimento, no qual solução de bário apresentava concentração inicial de 0,1M e pH=6,0, o laurilsulfato de sódio foi empregado como coletor e o objetivo do trabalho era definir os parâmetros básicos que poderiam facilitar o controle do processo. O controle dos mecanismos do processo de extração foi auxiliado com determinação da eletrocinética dos aglomerados Ba-DSS, da condutimetria, da tensão superficial e da turbidez.

Em trabalho publicado sobre beneficiamento da fluorita na Companhia Nitro Química Brasileira (SC), SAMPAIO *et al.* (2002) empregam como agente depressor da barita, na recuperação da fração fina, o amido de milho. A usina que processa cerca de 73000 toneladas por mês de minério, opera com um circuito de flotação que apresenta duas linhas de células de desbaste (*rougher*) e recuperação (*scavenger*), que operam em paralelo. Cada linha é formada por seis células de desbaste e quatro células de recuperação, ambas com capacidade de 0,68m³. O rejeito produzido nas células de desbaste alimenta as de recuperação e o produto flotado nas células de recuperação retorna às de desbaste, enquanto a fração não-flotada constitui o rejeito do processo.

RÍSIA *et al.* (2007) investigaram o estudo de rotas de concentração para amostras de barita. Estudaram a flotação de quatro tipos de barita, buscando-se um concentrado final com teor maior que 60% de BaO e menor que 6% de SiO₂ na recuperação. Realizou-se a flotação, testando-se diferentes reagentes e combinações desses reagentes. A presença de sulfetos nas amostras, levou à busca de sua retirada na flotação, a fim de melhorar a recuperação e o teor de BaO. A seletividade barita/quartzo foi obtida utilizando-se ácidos carboxílicos, dodecil sulfato de sódio e sulfonatos. Foi utilizada a flotação em célula Denver D12, variando-se o tipo de coletor, a proporção na mistura de coletores e a concentração do coletor para cada tipo de barita. Nas quatro amostras de barita, os melhores resultados obtidos demonstraram que o objetivo foi alcançado, ou seja, o teor de BaO ficou acima de 64%, o teor de SiO₂ abaixo de 3,3% e a recuperação de BaO acima de 79,4%. Para cada barita, porém, a rota de concentração foi diferente; na barita azul o cetil-estearil sulfato de sódio e o óleo de soja foram os melhores reagentes coletores, para a amostra de barita branca foi a mistura de sulfossucinato e ácido sulfônico que propiciou o melhor resultado, na barita T3 foi o óleo de soja e, na barita rejeito, o sulfossucinato. O principal mineral contaminante, quartzo, foi removido com bastante sucesso em todas as amostras. As baritas estudadas foram provenientes da Mineração Santa Rosa–Pequeri (MG), coletadas na região de Camamu (BA).

A fim de determinar as melhores faixas de pH para o estudo da eletroflotação/eletrocoagulação do bário, buscou-se na literatura o diagrama de especiação do bário, assim como foi feito para o chumbo, porém o diagrama não se encontra disponível nas bases de dados disponíveis pesquisadas.

8 MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 Materiais

Todos os ensaios de eletroflotação foram realizados em escala de bancada e os reagentes e equipamentos usados nos experimentos foram:

Reagentes:

- Sulfato de Chumbo II P.A. (PbSO_4). Marca: VETEC;
- Sulfato de Bário P.A. (BaSO_4). Marca: ISOFAR;
- Sulfato de Sódio P.A. (Na_2SO_4). Marca: VETEC;
- Dodecil Sulfato de Sódio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$). Marca: B'HERZOG;
- Ácido Sulfúrico P.A. (H_2SO_4). Marca: VETEC;
- Álcool Etilico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Marca: B'HERZOG;
- Hidróxido de Sódio (NaOH). Marca: VETEC;
- Amido. Marca: VETEC;
- Água destilada.

Equipamentos:

- Fonte DC Linear 0~30 V / 0~15 A . Modelo: ADFTV30-15 Rev 1C;
- Cuba de Acrílico 13 X 13 X 13 cm;
- Fio de aço inox (0,4 mm de diâmetro);
- Fio de alumínio (1,0 mm de diâmetro);
- Duas molduras de acrílico para sustentação do fio de aço inox (1 cm de largura);
- Balança Analítica Digital SHIMADZU BL 320H;
- Medidor de pH Hanna pH 21 pH/mV meter;
- Agitador Magnético FISATOM, modelo 752;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

8.2 Construção da Célula de Eletroflotação/ Eletrocoagulação

Um dos objetivos específicos deste trabalho foi construir uma célula de eletroflotação/ eletrocoagulação a partir de sucatas e de materiais já existentes no Laboratório de Processos de Separação e no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis. Havia disponível: uma cuba de acrílico 13 X 13 X 13 cm (Figura 38), uma placa de acrílico (100 X 50 cm), fios de aço inox (0,4 mm de diâmetro), fios de alumínio (1,0 mm de diâmetro) entre outros materiais.

Os fios de aço inox e de alumínio foram usados como eletrodos, para isso foi necessário montar uma moldura, a partir da placa de acrílico disponível, para servir de suporte para os fios. Nessa moldura quadrada, de 1 cm de largura, foram feitos 7 furos de cada lado para que os fios fossem trançados (Figura 39). O número de furos bem como o número de vezes com que os fios foram passados em cada orifício foi determinado com a ajuda da bibliografia relacionada na Tabela 3, na qual os eletrodos usados apresentam os mesmos materiais disponíveis para confecção da trama.



Figura 38. Cuba de Acrílico 13 X 13 X 13 cm.

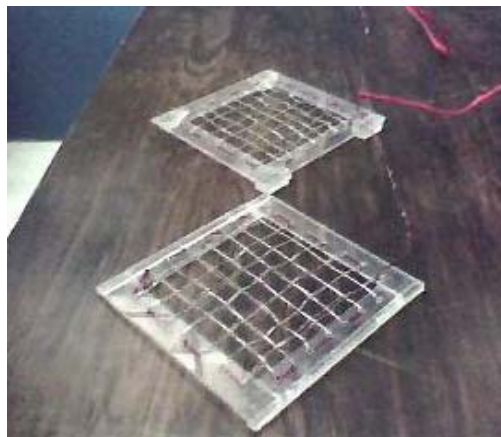


Figura 39. Moldura e trama de fios usados como eletrodos.

Tabela 3. Bibliografia utilizada como objeto de estudo para montagem dos eletrodos.

Referência	Poluente	Densidade de Corrente	Voltagem (V)	Material	Eficiência de Remoção (%)
Balasubramanian e Madhavan (2001)	Arsênio	50–125 A/m ²	-	Ferro	75–95
Bayramoglu <i>et al.</i> (2004)	Tinta de Tecido	45–200 A/m ²	30	Alumínio e Ferro	85–99
Can <i>et al.</i> (2006)	Tinta de Tecido	100 A/m ²	< 30	Alumínio	70–80
Emamjomeh e Sivakumar (2004)	Fluoreto	6,2–31,2 A/m ²	6–25	Alumínio	60–99
Essadki <i>et al.</i> (2009)	Fluoreto	6 -12 mA/cm ²	-	Alumínio	>90
Hansen <i>et al.</i> (2005)	Arsênio	0,8–1,2 A/dm ²	-	Ferro	80–98
Hosny (1996)	Óleo	100 A/m ²	8	Aço Inox	65–92
Hutnan <i>et al.</i> (2005)	Esgoto Doméstico	30–80 A/m ²	3–18	Ferro e Alumínio	50–80
Kobyas <i>et al.</i> (2003)	Efluente Têxtil	5–20 mA/cm ²	<30	Ferro e Alumínio	90–99
Kumar <i>et al.</i> (2004)	Arsênio	15–22 A/m ²	5–15	Ferro ou Alumínio ou Titânio	99
Larue <i>et al.</i> (2003)	Látex	110–880 A/m ²	2,1–18,7	Ferro e Alumínio	90–99,5
Merzouk <i>et al.</i> (2009)	Níquel, Cobre, Zinco e Chumbo	11,5 – 95,5 A/cm ²	-	Alumínio	95
Mostefa e Tir (2004)	Óleo	60–140 A/m ²	-	Aço Inox	85–99
Ninova (2003)	Cobre e Zinco	100–500 A/m ²	-	Ferro	65–88
Przhegorlinskii <i>et al.</i> (1987)	Sólidos Suspensos	5–50 A/m ²	-	Ferro e Alumínio	75–80
Weintraub <i>et al.</i> (1983)	Óleo	100 A/m ²	5–30	Ferro	70–99

A Fonte DC Linear 0~30 V / 0~15 A, Modelo: ADFTV30-15 Rev 1C usada nesse trabalho foi a mesma utilizada no trabalho de CASQUEIRA (2004). Tendo em vista que a densidade de corrente (ρ) é definida por:

$$\rho = \frac{i}{S} \quad (34)$$

onde i é a corrente (A) e S é a área útil do eletrodo (cm², dm² ou m²) e que o número de furos presentes na moldura bem como o número de vezes com que os fios são passados em cada orifício determina a área útil de cada eletrodo, é possível determinar a densidade de corrente máxima e mínima possível de se atingir com esse sistema. A Tabela 4 apresenta as áreas úteis dos eletrodos de aço inox a partir do número de orifícios da moldura e de vezes com que o fio pode ser passado em cada orifício.

Tabela 4. Áreas úteis possíveis calculadas a partir do número de orifícios e de vezes com que o fio foi passado por cada orifício.

	14 orifícios (cm ²)	28 orifícios (cm ²)
Única passada por cada orifício	10,6	21,2
Passada dupla por cada orifício	21,1	42,4
Passada tripla por cada orifício	31,8	63,6

Como na fonte usada é possível variar a corrente de 0 a 15 A, escolhendo-se uma área útil de aproximadamente 40 cm², as densidades de corrente mínima e máxima possíveis em cada eletrodo são 0 e 0,375 A/cm², respectivamente, representando uma faixa de densidade de corrente dentro da realidade estudada pelos autores relacionados na Tabela 3.

A distância entre os eletrodos não foi objeto de estudo deste trabalho, porém, a distância de 1 cm escolhida para este trabalho, foi a mesma escolhida como a distância ideal por alguns autores relacionados na Tabela 3. A célula de eletroflotação/ eletrocoagulação montada pode ser observada na Figura 40.

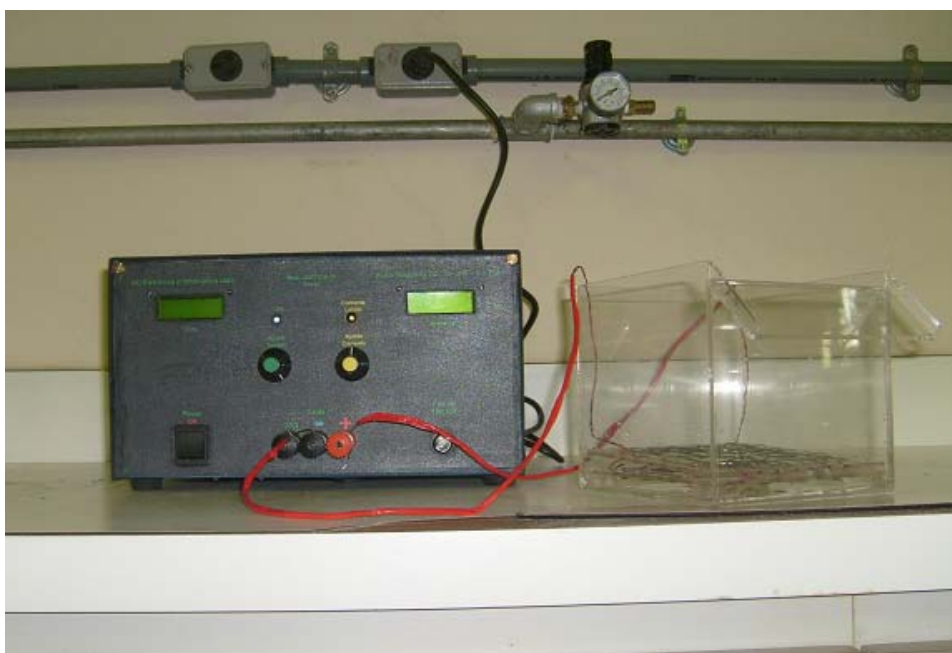


Figura 40. Célula de eletroflotação/ eletrocoagulação.

8.3 Métodos

Os experimentos foram realizados segundo um procedimento desenvolvido neste trabalho e está descrito conforme a seqüência listada a seguir:

1. O sulfato de chumbo e/ou sulfato de bário, o dodecil sulfato de sódio e o sulfato de sódio eram previamente pesados para o preparo de 2 litros de solução;
2. Esta solução era mantida sob agitação mecânica por 20 minutos;
3. A solução era então vertida para a cuba de eletroflotação (Figura 41);
4. Media-se o pH e ajustava-se o mesmo através do uso do ácido sulfúrico e do hidróxido de sódio;
5. Adicionava-se álcool etílico para estabilização da espuma;

6. Ligava-se a fonte de corrente contínua, disparava-se o cronômetro e ajustava-se o valor de tensão e corrente;
7. Era necessário o acompanhamento, durante todo o ensaio, dos valores de tensão e pH, pois eventualmente era necessária sua correção;
8. Durante os ensaios eram coletadas amostras que eram enviadas para análise no espectrofotômetro de absorção atômica;
9. As características visuais também eram anotadas;
10. Quando o ensaio terminava, o procedimento para realização de um novo ensaio consistia na limpeza e secagem dos componentes e inicialização de acordo com o número 1 desta seqüência.

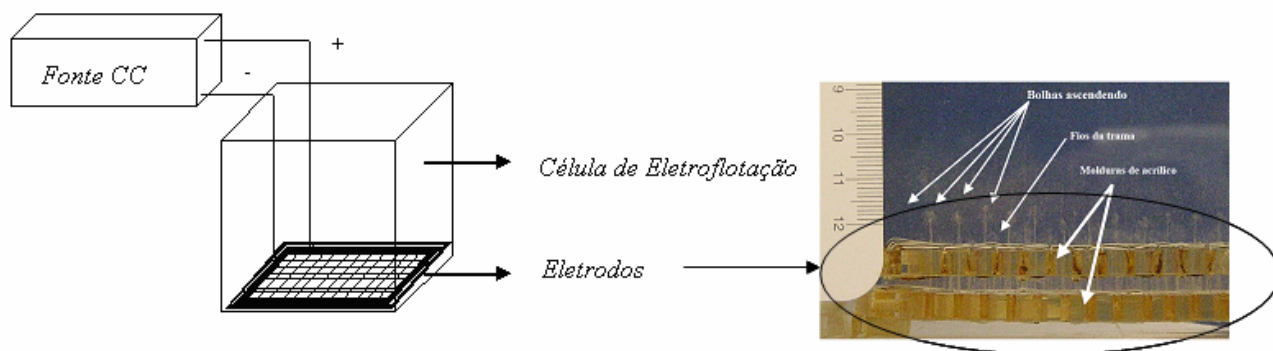


Figura 41. Esquema do aparato experimental.

9 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de remoção de chumbo e bário via eletroflotação/eletrocoagulação são apresentados nesse capítulo. Os resultados serão apresentados da seguinte forma: primeiramente a análise da eficiência de remoção do chumbo contido em um efluente sintético contendo apenas chumbo (15 mg/L), em seguida a análise da eficiência de remoção do bário do efluente sintético contendo somente bário (15 mg/L) e, por último, os resultados para o efluente sintético contendo chumbo (15 mg/L) e bário (15 mg/L) simultaneamente. Todos os resultados apresentados foram realizados em triplicata e a eficiência de remoção dos metais foi calculada de acordo com a equação 34 (ALEXANDROVA e GRIGOROV, 1996), que contempla apenas a concentração do metal no início do experimento e no efluente clarificado, visto que não houve variação do volume no decorrer dos experimentos.

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{c_f}{c_i}\right) \cdot 100 \quad (35)$$

em que: c_f = concentração final do metal;
 c_i = concentração inicial do metal.

9.1 Remoção de Chumbo por Eletroflotação / Eletrocoagulação utilizando anodo e catodo de alumínio e, anodo de alumínio e catodo de aço inox.

Nos ensaios de aplicação da técnica de eletroflotação/eletrocoagulação, foram testados três tipos de arranjos de eletrodos: anodo e catodo de alumínio, anodo de alumínio e catodo de aço inox, e, por último, anodo e catodo de aço inox.

Nos ensaios utilizando apenas eletrodos de alumínio, após a primeira corrida experimental, realizada sob as seguintes condições experimentais: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e tempo de 20 minutos, os eletrodos tornavam-se inutilizáveis para a segunda e terceira corrida da triplicata, devido à passivação do catodo (CRESPILO e REZENDE, 2004). Mesmo removendo-se a camada superficial oxidada do eletrodo de alumínio, não era possível alterar a corrente do sistema e conseqüentemente, bolhas não eram formadas na superfície dos eletrodos. A fim de aumentar a corrente do sistema, mudanças na força iônica foram testadas após a remoção da camada oxidada, porém não houve sucesso.

Devido à passivação do catodo de alumínio, trocou-se o catodo por uma trama de aço inox, porém não houve sucesso novamente. A explicação pode estar na diminuta concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga ou na baixa condutividade do eletrólito, o que provoca dificuldade na manutenção da eletroneutralidade da solução e, conseqüentemente, um retardamento do processo eletroquímico global (CASQUEIRA, 2004).

Segundo CASQUEIRA (2004), o problema pode ser minimizado através do aumento da temperatura, que pode provocar a diminuição da resistividade, ou através da escolha de eletrólitos altamente condutores no sistema experimental, como é o caso de ácidos e bases.

A opção do uso de ácidos ou bases como eletrólito foi descartada, pois provocaria alterações indesejadas no pH e com isso não seria possível avaliar o efeito do pH na eficiência de remoção do chumbo. Com relação à opção do aquecimento, a mesma também foi descartada, pois poderia provocar a redissolução dos metais presentes na espuma na solução, diminuindo a eficiência de remoção. Optou-se, então, pelo uso do anodo e do catodo de aço inox.

9.2 Remoção de Chumbo por Eletroflotação/Eletrocoagulação utilizando anodo e catodo de aço inox.

Para a remoção do chumbo, através do uso de eletrodos de aço inox, foram verificadas as influências dos seguintes parâmetros: pH, tempo de flotação, densidade de corrente e força iônica. A análise individual de cada parâmetro está apresentada a seguir.

9.2.1 Efeito do pH e do tempo de flotação na remoção de chumbo

O pH é um parâmetro químico largamente estudado pela maioria dos pesquisadores, pois a variação do mesmo pode alterar a natureza das espécies iônicas na solução e isso pode afetar a recuperação das espécies pretendidas (DUYVESTYEN, 1993 E PINFOLD, 1972).

Através do diagrama de especiação do chumbo, mostrado na Figura 36, pode-se observar a distribuição das espécies de chumbo em função do pH. Para valores de $\text{pH} < 6,0$, a Figura 36 mostra o predomínio da espécie Pb^{+2} e para valores de $\text{pH} > 6,0$, o diagrama mostra uma distribuição mais específica das espécies de chumbo ao longo da faixa de pH (DI XU *et al.*, 2008).

De acordo com a Figura 36, seria desnecessária uma investigação da eficiência de remoção na faixa de $\text{pH} < 6,0$. Porém, nos ensaios de eletroflotação, foram utilizados eletrodos de aço inox, e a eletroflotação envolveu a geração de coagulante *in situ* no anodo. A geração de íons ferro em solução, ocorre, inicialmente, com a geração de íons Fe^{+2} e em seguida ocorre hidrólise desses íons em meio alcalino. Entretanto, íons de Fe^{+3} podem ser formados em meio ácido. As Figuras 34 e 35 mostram os diagramas de distribuição das espécies de Fe^{+3} e Fe^{+2} em função do pH (GUIMARÃES, 2005) e, segundo a Figura 34, a partir do $\text{pH} = 4$ já existe uma distribuição mais específica das espécies de ferro, não havendo apenas espécies de Fe^{+3} , e por isso o estudo do efeito do pH sobre a remoção do chumbo foi iniciado em $\text{pH} = 4$.

A eficiência da flotação iônica depende não só do controle dos parâmetros físico-químicos envolvidos no processo, mas também da escolha correta dos surfatantes (coletor/espumantes) (GRIEVES, 1990) e de sua concentração, pois a concentração de coletor deve ser suficiente para formar uma espuma estável e persistente capaz de suportar o precipitado na superfície (DUYVESTYEN, 1993 E PINFOLD, 1972) e segundo CASQUEIRA (2004), a quantidade de coletor necessária deve ser no mínimo proporcional ao número de íons metálicos presentes na solução uma vez que o “sublate” formado é um composto químico coletor-coligante.

A relação metal-coletor é uma característica influente nos experimentos de flotação visto que a hidrofobicidade dos íons Pb^{+2} não confere a eles a afinidade adequada às bolhas de gás ascendentes. A presença de um agente coletor que modifique esse caráter hidrofílico é fundamental para que ocorra a adesão do sublate às bolhas, levando à formação da espuma. Diversos trabalhos na área da flotação iônica (ZOUBOULIS *et al.*, 1990; SCORZELLI *et al.*, 1999; HUANG *et al.*, 1995) aplicam a concentração de coletor como múltiplos da quantidade molar do coligante.

Apesar da grande importância, a razão metal/coletor não foi objeto de estudo deste trabalho, visto que MARTINS (2009), em seu experimento de remoção de chumbo via flotação por ar dissolvido, alcançou as maiores eficiências de remoção de chumbo ao utilizar uma razão de um de metal para três de dodecil sulfato de sódio (DSS), o mesmo coletor utilizado neste trabalho, para flotação de uma solução cuja concentração inicial de Pb era 15 mg/L, ou seja, a mesma concentração inicial de metal desse trabalho.

O estudo do efeito do pH sobre a eficiência de remoção do chumbo foi realizado juntamente com o estudo do tempo ideal de flotação. As condições dos ensaios foram: razão metal/ coletor DSS de 1:3 (MARTINS, 2009), força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e corrente de 1,4 A.

A força iônica foi escolhida segundo observação, inicialmente visual, da maior quantidade de bolhas geradas segundo a concentração de sulfato de sódio, observada em um teste preliminar. Já a corrente de 1,4 A foi a corrente máxima alcançada nessas condições.

Os resultados do estudo sobre a variação da eficiência da remoção de chumbo via eletroflotação/eletrocoagulação em função do pH e do tempo são mostrados na Figura 42. Os pontos da Figura 42 mostram que para todas as faixas de pH investigadas (pH 4, pH 6, pH 8, pH 9 e pH 10) e tempo de flotação escolhidos para estudo (5, 10, 20 e 30 minutos), uma eficiência de remoção superior a 94% foi obtida. Os melhores resultados foram obtidos em pH 8 e 9, e tempo de 30 minutos. Porém, com 20 minutos de flotação, valores em torno de 97% de eficiência de remoção já eram obtidos e os padrões de lançamento de efluentes contendo chumbo descritos na Resolução n°. 357 do CONAMA, ou seja, uma concentração máxima de 0,5mg/L de Pb já era alcançada em todas as faixas de pH estudadas.

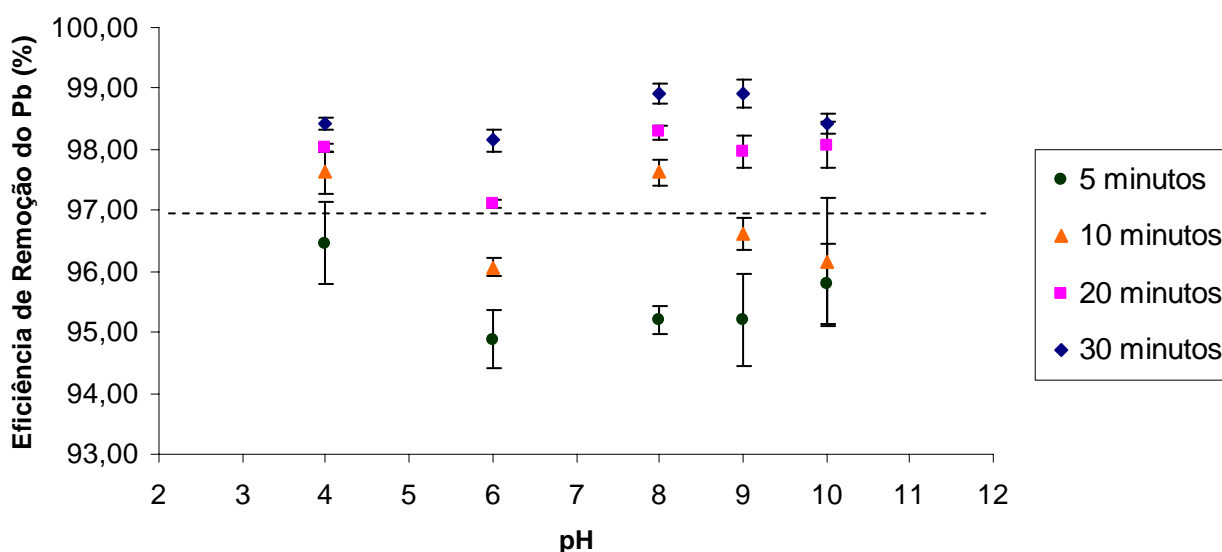


Figura 42. Eficiência de remoção do Pb em função do pH e do tempo de flotação a razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e corrente de 1,4A .

A análise dos resultados mostrados na Figura 42 indica que o processo eletrolítico estudado é pouco influenciado pelo tempo, pois após 5 minutos de flotação já é possível obter mais que 94% de remoção. A cinética do processo eletrolítico de flotação é bastante influenciada pela quantidade de bolhas disponível. Uma vez que os ensaios foram conduzidos sob a mesma densidade de corrente e mesma força iônica, a quantidade de bolhas permaneceu teoricamente constante durante os ensaios e por conta disso o tempo de flotação não foi determinante na eficiência de remoção do chumbo.

A Figura 42 também mostra a variação de eficiência de remoção do chumbo em função do pH inicial da solução. O ambiente físico-químico proposto com pH entre 4 e 10 mostra que há a predominância de espécies químicas com carga superficial de mesma natureza. O diagrama de especiação do chumbo, mostrado na Figura 36 indica a predominância de espécies positivas nessa faixa de pH e indica o uso de um coletor de carga oposta (DSS) como foi usado nesse trabalho. Uma vez que o limite de descarte de chumbo é bastante reduzido, nem todas as condições avaliadas e mostradas na Figura 42 são capazes de produzir um efluente adequado ao descarte. Apesar da elevada eficiência do processo em todas as condições analisadas, do ponto de vista ambiental é necessário remover 96,67% do chumbo para produzir um efluente adequado ao descarte. Essa condição foi alcançada em

todas as faixas de pH para os tempos de flotação de 20 e 30 minutos, e para tempo de flotação de 20 minutos, a maior eficiência de remoção alcançada foi em pH=8. Pode-se explicar o melhor rendimento após 30 minutos pela manutenção da nuvem de bolhas que previne o retorno das espécies adsorvidas para a solução.

O melhor pH para a flotação eletrolítica de chumbo, durante os 20 primeiros minutos de flotação, ou seja, pH = 8, é idêntico ao obtido por MARTINS (2009) em seu experimento de remoção de chumbo de uma solução com concentração inicial de Pb de 15 mg/L, via flotação por ar dissolvido. Nesse trabalho, maiores eficiências de remoção de chumbo também foram alcançadas em pH=8 ao utilizar uma razão de reciclo de 10%, pressão de saturação de 4 bar e razão de um de metal para três de dodecil sulfato de sódio (DSS).

9.2.2 Efeito da densidade de corrente na remoção de chumbo

A densidade de corrente é um dos fatores que afetam o tamanho das bolhas, assim como as condições da superfície dos eletrodos (BURNS *et al.*, 1997). Superfícies polidas de aço inoxidável são as que apresentam os menores tamanhos de bolhas (CHEN *et al.*, 2002). OUSSEDIK e KHELIFA (2001) ao estudarem a remoção de íons cobre II através da eletroflotação, concluíram que algumas variáveis possuem atuação mais direta sobre o processo de eletroflotação, entre elas a densidade de corrente, a concentração dos agentes surfatantes e o pH da solução.

A densidade de corrente é calculada conhecendo-se o diâmetro e o comprimento total da malha. Tendo em vista que o comprimento dos fios usados como eletrodos nos ensaios de eletroflotação foram sempre os mesmos, e conseqüentemente a área superficial do eletrodo foi constante e igual a 40 cm². A variação da densidade de corrente foi dada apenas pela modificação da corrente aplicada nos eletrodos. Os resultados apresentados na Figura 43 mostram um ligeiro aumento da eficiência de remoção com o aumento da corrente aplicada. Esse resultado pode ser explicado, pois um aumento na corrente aplicada implica em um aumento da quantidade de bolhas formadas e conseqüentemente há um aumento na eficiência de remoção (CASQUEIRA, 2004).

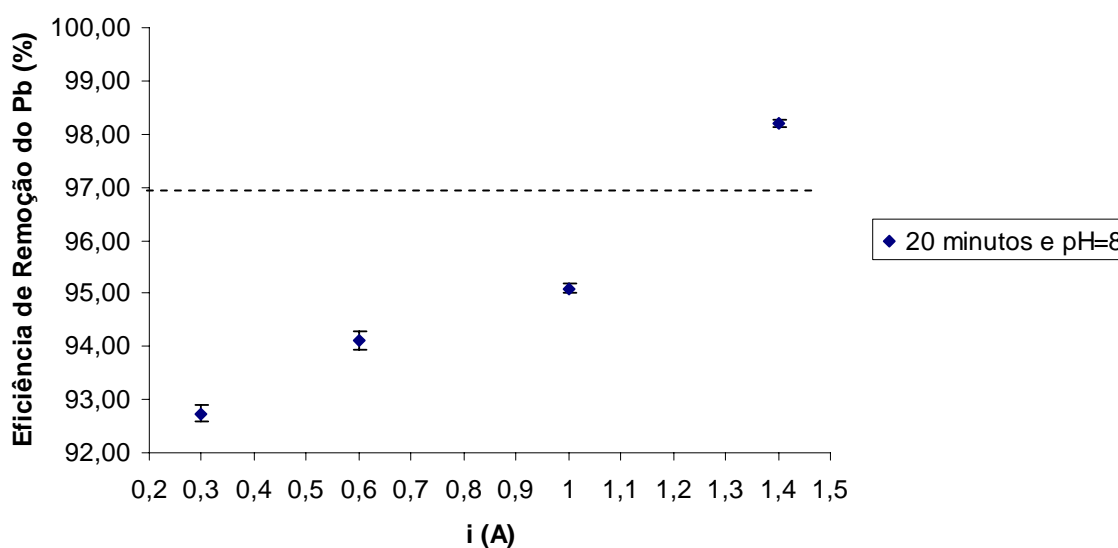


Figura 43. Eficiência de remoção do Pb em função da corrente aplicada. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e tempo de eletroflotação: 20 minutos.

A Figura 43 mostra uma tendência de aumento da eficiência de remoção de chumbo com o aumento da corrente (densidade) aplicada entre os eletrodos. A limitação técnica da fonte de corrente contínua disponível para as condições estudadas oferecia uma corrente máxima de 1,4A. O conjunto de parâmetros formados pela melhor eficiência de remoção, maior densidade de corrente aplicada e as melhores condições estudadas (pH = 8 e 20 minutos de tempo de flotação) forma um ponto ótimo do equipamento, condição essa que deverá ser aplicada em outros ensaios (para remoção de bário e chumbo + bário).

9.2.3 Efeito da força iônica na remoção de chumbo

A força iônica, definida como a metade do somatório das concentrações de cada íon presente na solução multiplicada pelo quadrado de sua carga, foi avaliada e os resultados experimentais encontram-se mostrados na Figura 44, na qual se observa que alterações na força iônica do sistema não produziram alterações significativas nos valores de remoção do chumbo. A ligeira diminuição na eficiência de remoção com o aumento da força iônica do sistema pode ser explicada pela competição dos íons coligantes com os outros íons presentes para se ligarem ao coletor (DUYVESTYEN, 1993; CASQUEIRA, 2004).

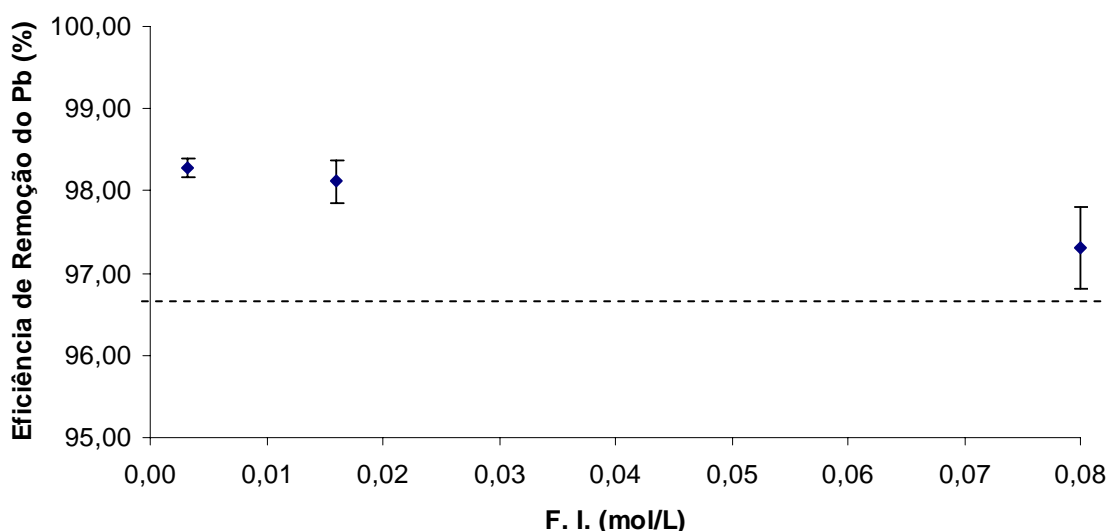


Figura 44. Eficiência de remoção do Pb em função da força iônica. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, pH=8, corrente de 1,4 A e tempo de eletroflotação: 20 minutos.

9.2.4 Geração do agente coagulante *in situ*

Tendo em vista que a escolha do conjunto de eletrodos é fundamental para o sucesso do processo de eletroflotação (TOREM, 2005), a seleção do material do eletrodo permite configurar o sistema para um processo específico (HOSNY, 1996), permitindo o uso de eletrodos solúveis como os de ferro, que geram agentes coagulantes *in situ* (MOLLAH, 2001), direcionando o processo de eletroflotação para um processo de eletrocoagulação. A geração de íons ferro em solução durante a eletrocoagulação (equações 21 a 28) foi quantificada e os resultados são apresentados na Figura 45.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 45, um maior tempo de processo confere uma maior concentração de íons Fe no sistema, conforme é esperado pela lei de Faraday. De acordo com o diagrama de especiação dos íons ferro mostrados no capítulo 7, há diferentes espécies formadas após a dissolução do ferro na solução. Pode-se perceber também

através da Figura 45 que as concentrações de Fe geradas em todas as faixas de pH não excederam a concentração máxima permitida para lançamento de efluentes que é 15 mg/L (RESOLUÇÃO 357 do CONAMA).

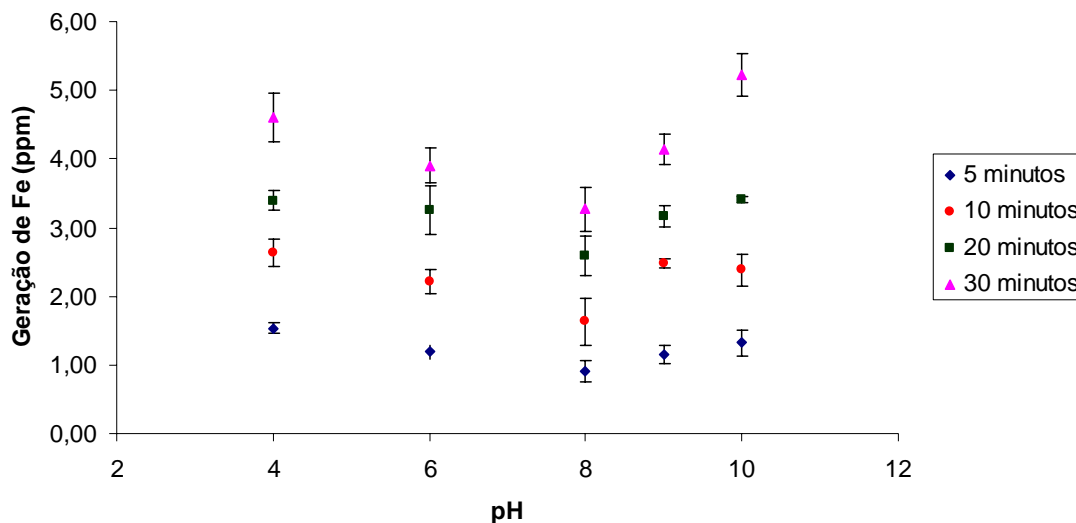


Figura 45. Geração de íons Fe em função do pH e do tempo de eletroflotação/ eletrocoagulação. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e corrente de 1,4A.

A Figura 46 apresenta a relação entre a concentração de ferro no sistema e a eficiência de remoção do chumbo em pH=8, corrente de 1,4 A, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e razão de um para três de (DSS), ou seja, as condições escolhidas como ótimas para remoção de chumbo. Conclui-se através dos dados constantes na Figura 46 que quanto maior o tempo de flotação maior é a geração de agente coagulante e por isso maior é a eficiência de remoção.

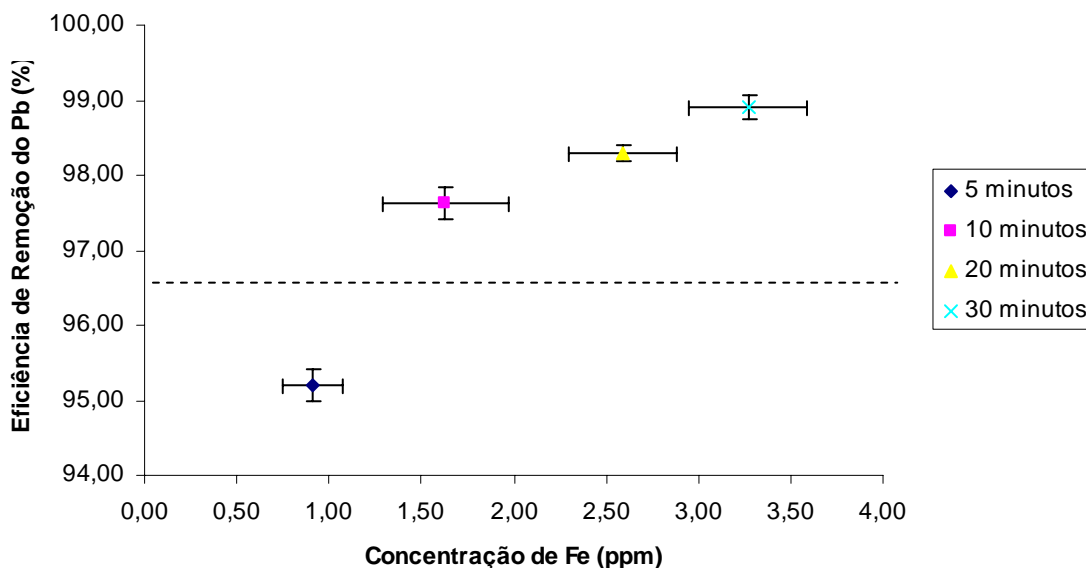


Figura 46. Eficiência de remoção do chumbo em função da geração de íons Fe. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M, pH=8 e corrente de 1,4A .

As informações sobre a influência dos íons ferro sobre a eletroflotação de chumbo ficam destacadas na Figura 46. A interação química entre as espécies adsorvidas de chumbo

associadas às moléculas do coletor aniônico é influenciada pela presença do agente coagulante gerado *in situ*. Isso sugere uma mudança do mecanismo da flotação, da flotação iônica para uma flotação de colóides, uma vez que o agente coagulante provoca essa condição.

9.3 Remoção de Bário por Eletroflotação/Eletrocoagulação utilizando anodo e catodo de aço inox.

Os ensaios realizados para a remoção de chumbo mostraram que existem determinadas condições onde a técnica de eletroflotação/ eletrocoagulação foi capaz de produzir resultados satisfatórios (limites de emissão) para remoção de chumbo dentro das condições estudadas. As condições ótimas de remoção de chumbo de uma solução cuja concentração inicial do metal igual a 15 mg/L são: pH=8, corrente de 1,4A, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M, tempo de flotação de 20 minutos e razão molar 1:3 de DSS foram utilizadas como ponto de partida para o estudo da remoção do bário.

A Figura 47 mostra a eficiência de remoção do íon bário em função do pH na faixa entre 4 e 10, a mesma faixa de pH estudada para o chumbo. Além de seguir as melhores condições aplicadas à remoção de chumbo, a escolha desta faixa de pH para remoção de bário encontra suporte no trabalho de MARTINS (2009) que em seu trabalho de remoção de chumbo de uma solução cuja concentração inicial de Pb também era 15 mg/L, via flotação por ar dissolvido, não conseguiu ajustar os valores de pH do efluente para valores abaixo de 2,5 e nem acima de 12 por mais que um excesso de ácido sulfúrico ou de hidróxido de sódio fosse adicionado. MARTINS (2009) atribuiu esse resultado a tamponamento da solução em pH <2 e em pH >12. Conforme os resultados obtidos por GUIMARÃES e PERES (1999) e MARTINS (2009) o pH=10 foi considerado como pH ideal para a remoção de íon bário do efluente sintético.

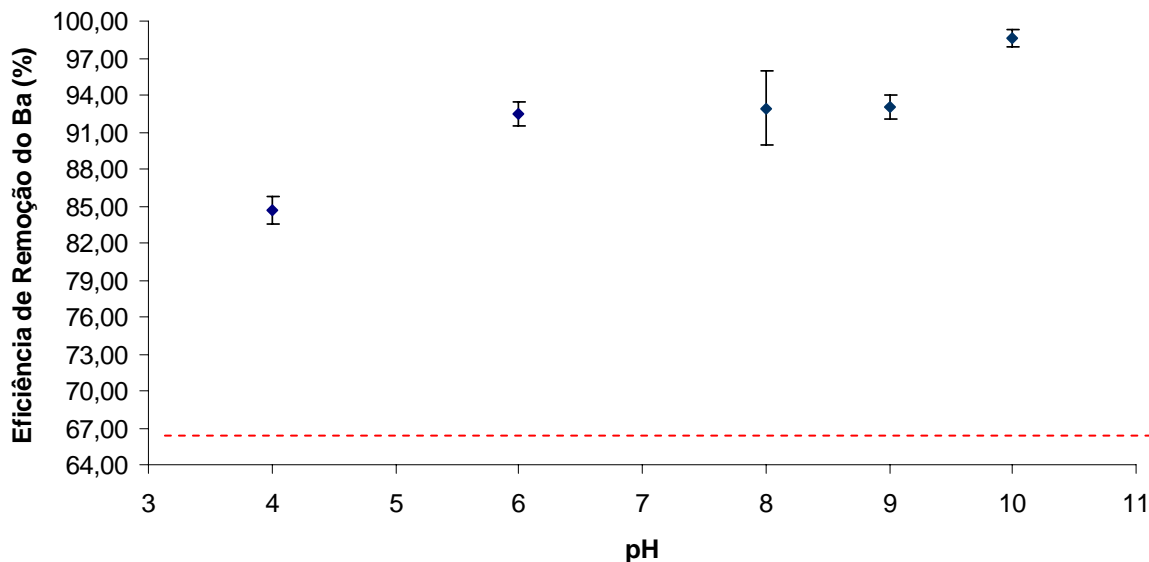


Figura 47. Eficiência de remoção do bário em função do pH. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e corrente de 1,4A .

Em todas as faixas de pH estudadas, a eficiência de remoção de bário foi superior a 66,67%, ou seja, a condição de concentração limite para descarte de bário (5 mg/L) foi alcançada em todas as faixas de pH, porém, o melhor resultado, de acordo com a Figura 47,

ocorreu em pH = 10, resultado consistente com o obtido por MARTINS, 2009. A literatura consultada por MARTINS (2009) indica que na faixa de pH entre 4 e 10 há predominância de espécies catiônicas de bário na faixa ácida e com formação de espécies precipitadas a medida que aumenta o pH. Assim, em pH = 10 há a formação de hidróxido de bário insolúvel que é flotado na forma de um precipitado com eficiência de remoção maior que na faixa da flotação iônica.

9.4 Remoção de Chumbo e Bário por Eletroflotação/Eletrocoagulação utilizando anodo e catodo de aço inox.

Para caracterizar um efluente real proveniente de solos contaminados por fluidos de perfuração de poços de petróleo, foram empregadas concentrações iniciais de Pb e Ba próximas às encontradas em efluentes. A Figura 48 apresenta os resultados obtidos com a aplicação da eletroflotação/eletrocoagulação no tratamento do efluente sintético contendo íons Pb(II) e Ba(II). Observou-se que os índices de remoção dos dois metais foram superiores a 85%, sendo que os valores de concentração residual encontrados, em alguns valores de pH, foram inferiores aos estabelecidos pelo CONAMA para lançamento de efluentes, onde as concentrações máximas são de 0,5 mg/L de Pb.

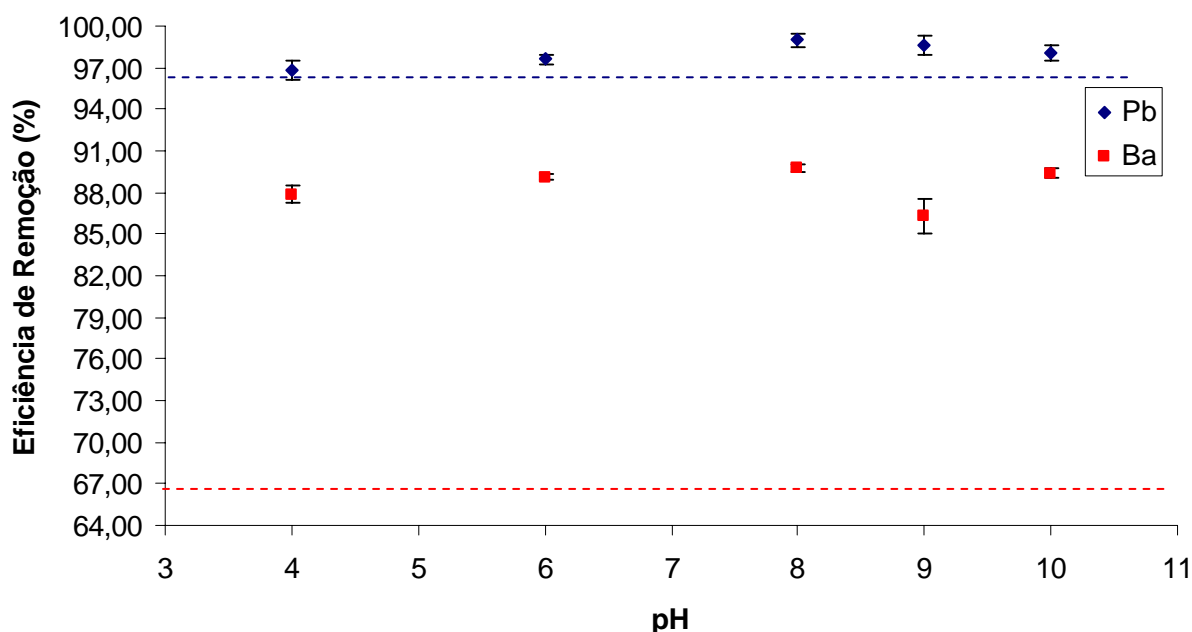


Figura 48. Eficiência da remoção simultânea de chumbo e bário em função do pH. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M, corrente de 1,4A e tempo de 20 minutos.

O objetivo dos experimentos contendo os dois metais era inicialmente avaliar a influência do pH na remoção dos dois metais simultaneamente. Os resultados mostrados na Figura 48 mostram que em todos os valores de pH investigados a remoção de chumbo e bário atendeu às exigências ambientais, ou seja, uma eficiência de remoção superior a 96,67% e 66,67% para chumbo e bário respectivamente.

Logo, processo eletrolítico atingiu plenamente seus objetivos propostos produzindo um efluente que contém Pb e Ba dentro dos padrões de emissão de descarte de efluentes. Porém a técnica de flotação também se aplica à separação de espécies químicas presentes em uma solução. Com o objetivo de promover uma flotação seletiva, buscou-se na literatura um depressor (reagente que impede ou dificulta a flotação de determinado íon ou partícula) de um

dos metais contidos no efluente sintético a fim de reter um dos metais na solução. Segundo SAMPAIO *et al.* (2002) o depressor mais comum de barita é o amido, um polímero de condensação de moléculas α -glicose. O amido foi testado e os resultados estão mostrados na Figura 49.

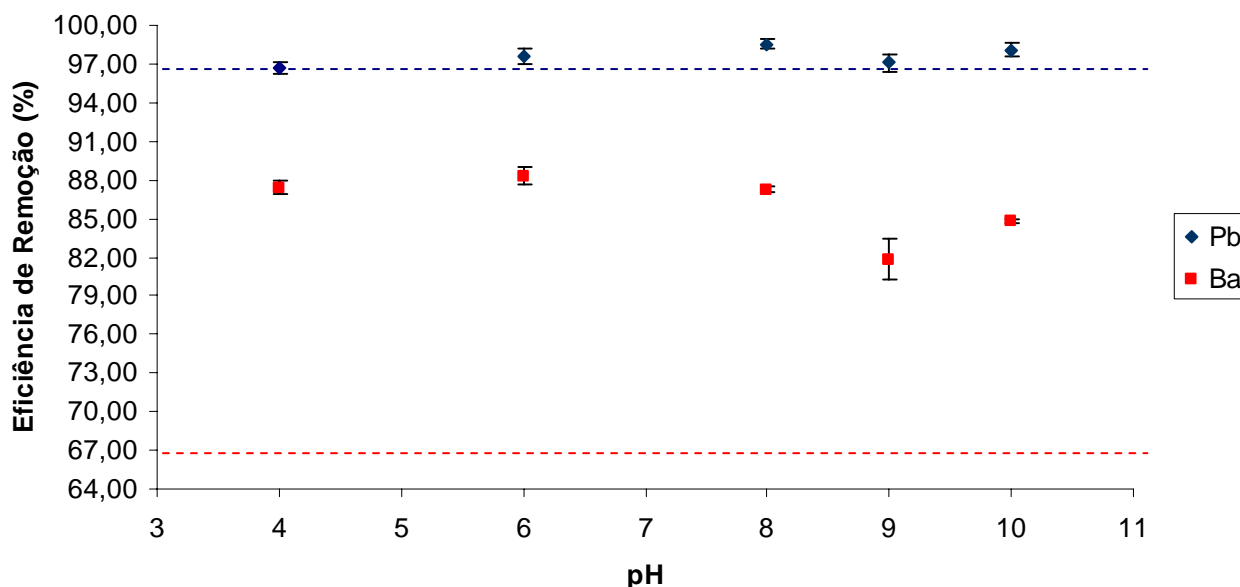


Figura 49. Eficiência da remoção simultânea de chumbo e bário em função do pH com uso do depressor amido. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M, corrente de 1,4A, tempo de 20 minutos e razão molar 1:1 depressor/metais.

Comparando-se os resultados apresentados na Figura 48 com os da Figura 49 (sem amido e com amido), percebe-se uma ligeira alteração na eficiência de remoção indicando um pequeno aumento na concentração de bário no efluente final nos experimentos onde o amido foi utilizado, porém essa mudança de concentração não foi tão significativa quanto à esperada.

A literatura não oferece muitas informações sobre a flotação de bário e especialmente quanto ao sistema proposto nesse trabalho que é a associação entre bário e chumbo. A indicação do amido como depressor foi a única fonte bibliográfica encontrada que tratava da depressão da barita, e não de íons bário em si.

Deve-se destacar que com ou sem adição de um agente depressor, nas faixas de pH estudadas, as concentrações finais de Pb e Ba no efluente clarificado foram inferiores aos padrões de descarte estabelecidos pelo CONAMA para lançamento de efluentes.

Não foram investigadas outras proporções de depressor/metais pois o teste realizado não indicou que o amido seria um depressor efetivo para o sistema. Também deve ser citado que a massa molar do amido é muito alta, provocando a formação de uma espuma mais densa quando se adicionava esse depressor. Espumas mais densas são interessantes para o processo de flotação pois produzem uma espuma mais concentrada nas espécies coletadas. Nesse sentido este trabalho indica a utilização do amido como um possível agente auxiliador na drenagem da espuma.

10 CONCLUSÕES

Uma unidade experimental de eletroflotação/eletrocoagulação foi construída e testada e suas características principais foram avaliadas. O balanço global da eficiência do equipamento para o problema proposto foi positivo. As demais conclusões retratam os parâmetros que foram testados nos ensaios de eletroflotação/eletrocoagulação.

1) Nos experimentos de flotação do íon chumbo do efluente sintético que continha apenas chumbo (15 mg/L), os melhores resultados foram obtidos com 30 minutos de flotação e em pH 8 e pH 9. Porém, com 20 minutos de flotação, valores acima de 96,67% de eficiência de remoção já eram obtidos e o padrão de lançamento de efluentes contendo chumbo, descrito na Resolução nº. 357 do CONAMA, ou seja, uma concentração máxima de 0,5 mg/L, já era alcançada em todas as faixas de pH estudadas, utilizando uma razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e corrente de 1,4A. O melhor resultado para o tempo de flotação de 20 minutos foi em pH = 8.

2) Nos experimentos de flotação do íon bário do efluente sintético que continha apenas bário (15 mg/L), o melhor resultado foi obtido em pH= 10, utilizando uma razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M, tempo de 20 minutos e corrente de 1,4 A. Porém, em todas as faixas de pH estudadas, a eficiência de remoção foi superior a 66,67%, ou seja, o padrão de lançamento de efluentes contendo bário, descrito na Resolução nº. 357 do CONAMA, foi alcançado em todas as faixas de pH estudadas.

3) Para o efluente que simula aquele obtido na lavagem das amostras de solo, ou seja, o efluente contendo chumbo e bário simultaneamente a uma concentração de 15 mg/L de cada metal, utilizando-se uma razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M, tempo de 20 minutos e corrente de 1,4 A, em todas as faixas de pH estudadas.

4) O uso do amido como depressor de bário, não produziu os resultados esperados para remoção seletiva dos íons chumbo contidos no efluente aquoso contendo chumbo e bário simultaneamente. Porém, com ou sem adição do agente depressor, em todas as faixas de pH estudadas, as concentrações finais de Pb e Ba no efluente clarificado foram inferiores aos padrões de descarte estabelecidos pelo CONAMA para lançamento de efluentes.

5) Sob o ponto de vista eletrolítico, os parâmetros pH, tempo de flotação, força iônica e densidade de corrente investigados mostraram-se pouco influentes nos resultados obtidos, apesar disso, sob o ponto de vista ambiental, somente em determinadas faixas de tempo, pH e força iônica foi possível alcançar os padrões de emissão de efluentes.

6) A técnica de eletroflotação/eletrocoagulação sugere ser utilizada como um eficiente método para remoção de metais pesados de efluentes aquosos sob diferentes ambientes físico-químicos.

11 SUGESTÕES

Diante dos resultados encontrados, seguem como sugestões:

1) Diminuir a largura das molduras utilizadas como suporte do fio de aço inox (eletrodos), visto que a concentração metálica nas amostras retiradas sobre a moldura apresentava concentração maior que no centro da célula de eletroflotação (Figura 50).

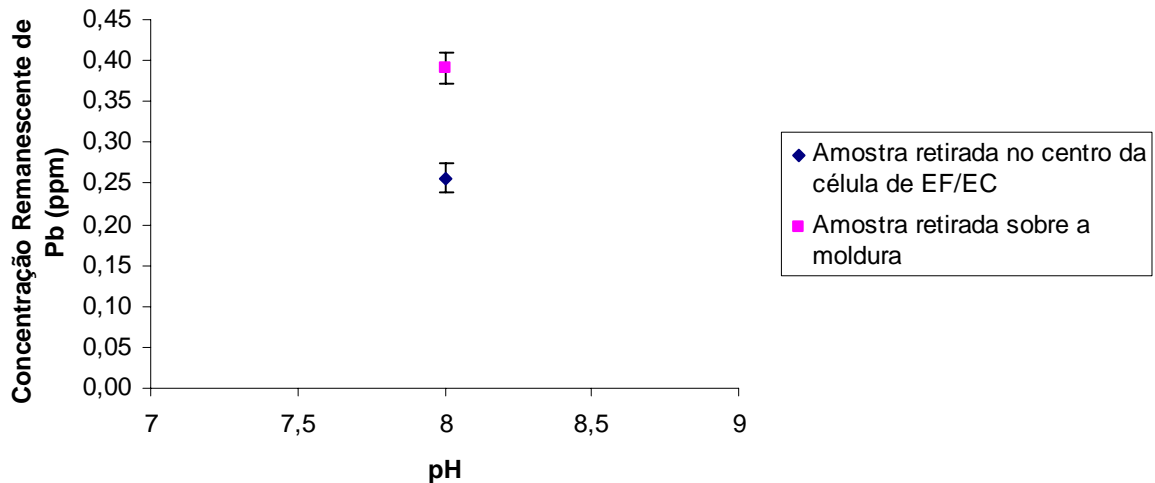


Figura 50. Concentração remanescente de chumbo em amostras retiradas no centro da célula de eletroflotação e sobre a moldura. Condições: razão coligante/coletor DSS de 1:3, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M, pH=8 e tempo de eletroflotação: 20 minutos.

- 2) Estudar o efeito da distância entre os eletrodos na eficiência de remoção dos metais.
- 3) Investigar o comportamento da eletroflotação e as condições de operação ideais para efluente contendo chumbo, bário e EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), visto que o EDTA é usado como extrator de íons metálicos no solos
- 4) Aplicar as condições operacionais de eletroflotação/eletrocoagulação encontradas nesse trabalho com efluente sintético ao efluente real.
- 5) Estudar a recuperação dos metais chumbo e bário presentes nas amostras concentradas na espuma.
- 6) Fazer o levantamento de custos envolvidos para esse processo.
- 7) Investigar a eficiência de remoção dos metais estudados usando a técnica de flotação em coluna (ar disperso) para realização de comparação entre as eficiências das técnicas de concentração em espuma, visto que a técnica de flotação por ar dissolvido, para esses metais, já foi estudada por MARTINS (2009).

12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFRIDI, H. I.; KAZI, T. G.; KAZI, G. H.; JAMALI, M. K. e SHAR, G. Q. Essential trace and toxic element distribution in the scalp hair of Pakistani myocardial infarction patients and controls. **Biol. Trace Elem. Res.**, v. 113, p. 19–34, 2006.
- ALEXANDROVA, L. e GRIGOROV, L. Precipitate and Adsorbing Colloid Flotation of Dissolved Copper, Lead and Zinc Ions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 48, p. 111-125, 1996.
- AXTELL, N. R.; STERNBERG, S. P. K. e CLAUSSEN, K. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*. **Bioresource Technology**. v. 89, n. 1, p. 41–48, 2003.
- AZEVEDO NETTO, J. M. (1976). **Técnicas de abastecimento e tratamento de água**, v. 2: CETESB, São Paulo.
- BALASUBRAMANIAN, N. e MADHAVAN, K. Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation. **Chemical Engineering Technology**, v. 24, p.519–521, 2001.
- BALTAR, C. A. M. e ALMEIDA, A. B. L. Influência de uma agregação hidrofóbica prévia na flotação de finos de barita. In: **XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais**. Recife-PE, p. 595-602, 1992.
- BANDE, R. M.; PRASAD, B.; MISHRA, I.M. e WASEWAR K. L. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. **Chemical Engineering Journal** 137, p. 503–509, 2008.
- BAYRAMOGLU, M., KOBYA, M., CAN, O.T. e SOZBIR, M. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. **Separation and Purification. Technology**, v. 37, p.117–125, 2004.
- BELKACEM M.; KHODIR M. e ABDELKRIM S. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. **Desalination**, v. 228, p. 245–254, 2008.
- BHAKTA, A. e RUCKENSTEIN, E. Drainage of a Standing Foam. **Langmuir**, v. 11, n.5, p. 1486-1492, 1995.
- BISINOT, M. C. e JARDIM, W. F. O Emprego de Técnicas Analíticas na Especificação de Metais Pesados e a sua importância para o Estudo do Ambiente. **Caderno Temático**, v.2. UNICAMP. Campinas, 2004.
- BOLIN, N. J. e LASKOWSKI, J.S. Polysaccharides in flotation of sulphides, Part II Copper/Lead Separation with Dextrin and Sodium Hydroxide. K.S.E. Forsberg (editor), Flotation of Sulphide Minerals, **International Journal of Mineral Processing**, v. 33, p. 235-241, 1991.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº. 357**, de 17 de março de 2005.

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

BULATOVIC, S., WYSOUZIL, D.M. e BERMEJO, F.C. Development and introduction of a new copper/lead separation method in the Raura plant (Peru). **Minerals Engineering**, v. 14, n.º. 11, p. 1483-1491. 2001

BURNS, S. E.; YIACOUMI, S. e TSOURIS, C. Microbubble Generation for Environmental and Industrial Separations. **Separation and Purification Technology**, v.11, p.221-232, 1997.

CABALLERO, M.; CELA, R. e PEREZ-BUSTAMANTE, J. A. Analytical Applications of Some Flotation Techniques - A Review. **Talanta**, v.37, n.1, p. 275-300, 1990.

CAN, O.T., KOBYA, M., DEMIRBAS, E., BAYRAMOGLU, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 62 , n.º.2, p. 181–187, 2006.

CAÑIZARES,P.; MARTÍNEZ, F.; JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C. e RODRIGO, M. A. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. **Journal of Hazardous Materials**. 151, p. 44–51, 2008.

CARLESON, T. E. e MOUSSAVI, M. Chelation and Foam Separation of Metal Ions from Solutions. **Separation Science and Technology**, v. 23, n. 10-11, p. 1093-1104, 1998.

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

CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L.; SOUZA, V. M. M.; CUNHA, F. O. e PACHECO, A. C. C. Influência das Cargas Minerai 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.

CHEN, G. Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment. **Separation and Purification Technology** , v.28, p.1-31, 2003.

CHOI, S-J. e IHM, S-K. Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions by the foam Separation Techniques of Precipitate and Adsorbing Colloids Flotation. **Separation Science and Technology**. v. 23, n. 4&5, p. 363-374, 1988.

CIARDELLI, G. e RANIERI, N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. **Water Research**, v.35, n.2, p.567-572, 2001.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O. e PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em Sedimentos do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR. São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v.29, n. 1, p. 40-45, 2006.

CRESPILHO, F. N. e REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação - Princípios e Aplicações**. Editora Rima, 85 p., 2004.

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

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

DOYLE, F. M. Ion flotation – is potential for hydrometallurgical operations. **International Journal of Mineral Processing**. Article in Press, 2003.

DOYLE, F. M.; DUYVESTYEN, S. e SREENIVASARAO, K. The Use of Ion Flotation of Metal-Contaminated Waters and Process Effluents. **Proceedings of the XIX IMPC**, São Francisco, v. 4, p. 175-179, 1995.

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

DUYVESTYEN, S. **Removal of Trace Metals Ions from Dilute Solutions by Ion Flotation: Cadmium-Dodecyl Sulfate and Copper-Dodecyl Sulfate System**. Master Thesis, University of California at Berkeley, USA, 49 p. 1993.

EMAMJOMEH, M.M., SIVAKUMAR, M. **Effects of calcium ion on enhanced defluoridation by Electrocoagulation/flotation (ECF) process**. In: Eighth Annual Environmental Engineering Research Event (EERE) Conference, 6th–9th December, Wollongong, New South Wales, Australia, 2004, p. 263–274.

ENGEL, M. D.; LEAHY, G. J.; MOXON, N. T. e NICOL, S. K. **Selective Ion Flotation of Gold from Alkaline Cyanide Solutions**. WORLD GOLD'91, Cains, April 21-25, p. 121-131, 1991.

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

ESSADKI, A. H., GOURICH, B., VIAL, CH., DELMAS, H., BENNAJAH, M. Defluoridation of drinking water by eletrocoagulation/eletroflotation in a stirred tank reactor with a comparative performance to an external loop airlift reactor. **Journal of Hazardous Materials** 168, 2009, p. 1325-1333.

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

FILIPPOV, L. O. Ion Flotation. **Encyclopedia of Separation Science**, Pages 3179-3186, 2000.

GALVIN, K. P.; NICOL, S. K. e WATERS, A. Selective Ion Flotation of Gold. **Colloids and Surfaces**, v. 64, p. 21-23, 1992.

GOMES, F. J.; MINELLI, M. F.; ANDRADE, M. C. e GOMES, L. N. L. Utilização de Biossorbentes no Tratamento de Efluentes Contendo Metais Pesados. **Metalurgia & Materiais**, v. 51, n. 446, p. 892-895, 1995.

GRIEVES, R. B. Foam Fractionation and Ion Flotation of Simple and Complex Anions with Cationic Surfactant. **Israel Journal of Chemistry**, v.30, p. 263-270, 1990.

GRIFFITHS, J. B. **A Heavyweight Amongst Fillers**. In: Raw Materials for Filler, Pigments and Extender, Second Edition, An Industrial Mineral Consumer Survey, Edited by R. L. Bolger and M. J. O'Driscoll, p.55-58, 1995.

GUIMARÃES, G. C. **Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia de Minas, Minas Gerais, 2005.

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

GURURAJ M.; KUMAR, R. e GANDHI, K. S. A Network Model of Static Foam Drainage. **Langmuir**, v.11, n. 4, p. 1381-1391, 1995.

HACIFAZLIOGLU H. e SUTCU, H. Optimization of some parameters in column flotation and a comparison of conventional cell and column cell in terms of flotation performance. **Journal of Chinese Institute of Chemical Engineering**, Vol.45, s.3-12, 2007.

HANSEN, H.K., NUNEZ, P., GRANDON, R. Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. **Minerals Engineering**, v.19 , n°5, p. 521-524, 2005.

HOLYSZ, L. e CHIBOWSKI, E. Surface free energy components and flotability of barite precovered with sodium dodecyl sulfate. **Langmuir**, v. 8, p. 303-308, 1992.

HOSNY, A. Y. Separating Oil from Oil-Water Emulsions by Electroflotation **Technique. Separation Technology**, v. 6, p. 9-17, 1996.

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

HUTNAN, M., DRTIL, M., KALINA, A. Anaerobic stabilisation of sludge produced during municipal wastewater treatment by electrocoagulation. *Journal of Hazardous. Material*, v. 13, p. 163-169, 2005.

JENA, M.S.; BISWAL, S.K.; DAS, S.P. e REDDY P.S.R. Comparative study of the performance of conventional and column flotation when treating coking coal fines. **Fuel Processing Technology**, v.89, p. 1409-1415, 2008.

JIANG, J. Q., GRAHAM, N. ANDRÉ, C. A. e KELSALL, G. H. Laboratory Study of Electro-Coagulation-Flotation for Water Treatment. **Water Research**, v.36, p. 4064-4078, 2002.

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.

KAZI, T.G.; JALBANI, N.; KAZI, N.; JAMALI, M.K.; ARAIN, M.B.; AFRIDI, H.I.; KANDHRO, A. e PIRZADO, Z. Evaluation of toxic metals in blood and urine samples of chronic renal failure patients, before and after dialyses, **Renal Failure**, v. 30, p.737–745, 2008.

KHELIFA, A.; MOULAY, S. e NACEUR, A. W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. **Desalination**, v.181, p. 27-33, 2005.

KHRISTOV, K. H. e EXERROWA, D. Influence of the Foam Film Type on the Foam Drainage Process, **Colloids and Surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 94, p. 303-309, 1995.

KOBYA, M., CAN, O.T., BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.100 (1–3), p.163–178, 2003.

KOREN, J. P. F. e SYVERSEN, U. State-of-art Electroflocculation. **Filtration & Separation**, v. 32, n. 4, p. 336, 1995.

KOUTLEMANI, P.; MAVROS, P.; ZOUBOULIS, A. I. e MATIS, K. A. Recovery of Co^{2+} Ions from Aqueous Solutions by Froth Flotation. **Separation Science and Technology**, v. 29, n^o. 7, p. 867-886, 1994.

KUMAR, P.R., CHAUDHARI, S., KHILAR, K.C., MAHAJAN, S.P. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 55 , n^o 9, p.1245–1252, 2004.

LARUE, O., VOROBIEV, E., VU, C., DURAND, B. Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. **Separation and Purification Technology**, v.31, n^o 2, p.177–192, 2003

LAZARIDIS, N. K.; ZOUBOULIS, A. I.; GALLIOS, G. P. e MAVROV, V. A Hybrid Flotation-Microfiltration Process for Metal Ions Recovery. **Journal of Membr. Science**, v. 247, p.29–35, 2005.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. Plenum Press, New York, 747 p. 1981.

LENZO, R. e SARQUIS, P. E. Flotation of fine-size barite from gravity separation tailing. Minerals and Metallurgical Processing. **SME Nonmeeting Paper** 93-658. May, p. 118-120, 1995.

LUZ, A. B. e BALTAR, C. A. M. **Barita**. In: Rochas e minerais industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. cap.12, p. 263-277. 726p.

MANSOUR, L. B.; KSENTINI, I. e ELLEUCH, B. Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation–electroflotation. **Desalination**, v. 208, p.34–41, 2007.

MARGUÍ, E.; SALVADÓ, V.; QUERALT, I. e HIDALGO, M. Comparison of threestage sequential extraction and toxicity characteristic leaching test to evaluate metal mobility in mining wastes. **Analytica Chimica Acta**, v. 524, p. 151-159, 2004.

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

MATIS, K. A. e MAVROS, P. Recovery of Metals by Ion Flotation from Dilute Aqueous Solutions. **Separation and Purification Methods**, v. 20, n. 1, p. 1-48, 1991.

MATIS, K. A. e ZOUBOULIS, A. I. Flotation Techniques in Water Technology for Metals Recovery: The Impact of Separation. **Separation Science and Technology**. v. 36, n. 16, p.: 3777-3800, 2001.

MATIS, K. A.; LAZARIDIS, N. K.; ZOUBOULIS, A. I.; GALLIOS, G. P. e MAVROV, V. A Hybrid Flotation-Microfiltration Process for Metal Ions Recovery. **Journal of Membr. Science**, v. 247, p. 29–35, 2005.

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

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; SEKKI, A.; MADANI, K. e CHIBANE, M. Removal turbidity and separation of heavy metals using eletrocoagulation-eletroflotation technique. **Journal of Hazardous Materials**. v. 164, p. 215-222, 2009.

MILOSHEV, S. e NISHKOV, I. **Flotation of Heavy Metal Ions from Mining Wastewaters**. In: M.E. Chalkley e A.J. Oliver, 30th Annual Conference of Metallurgists, p. 243-245, 1991.

MOHAMMAD. M. E. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1663–1679, 2009.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R. e COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC) – Science and Applications. **Journal of Hazardous Materials**. v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.

MOSTEFA, N.M., TIR, M. Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment: optimization of the operating conditions. **Desalination**, v. 161, p.115–121, 2004.

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

NERBITT, C. C. e DAVIS, T. E. **Removal of Heavy Metals from Metallurgical Effluents by the Simultaneous Precipitation and Flotation of Metal Sulfides Using Column Cells**. In: Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, The Minerals, Metals and Materials Society, p.331-342, 1994.

NICOL, S. K.; GALVIN, K. P. e ENGEL, M. D. Ion Flotation - Potential Applications to Mineral Processing. **Minerals Engineering**, v. 5, n. 10-12, p. 1259-1275, 1992.

NINOVA, V.K. **Electrochemical treatment of mine wastewaters containing heavy metal ions**, Annual Mining and Mineral Processing (part II), vol. 46. Sofia, p. 215–220, 2003.

OUSSEDIK, S. M. E KHELIFA, A. Reduction of copper ions concentration in wastewaters of galvanoplastic industry by electroflotation. **Desalination**, v. 139, p. 383- 391, 2001.

OZDES, D. A.; GUNDOGDU, B. E KEMER, C. DURAN. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p.1480–1487, 2009.

PACHECO, A. C. C. e TOREM, M. L. **Remoção de As (V) de Soluções Muito Diluídas por Flotação de Colóides**. In: XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2002, Recife. Anais do XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife: D2D Studios, v.02, p.400 – 405, 2002.

PACHECO, A. C. C. **Remoção de As⁵⁺ de Soluções Muito Diluídas por Flotação de Colóides**. Dissertação de Mestrado, DCMM-PUC-Rio, 92p. 2000.

PARGA, J. R.; COCKE, D. L.; MENCER, D. E. MORKOVSKY, P. Electrocoagulation of heavy metals and characterization of the process. **Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects**, TMS Publishing, Lulea, Sweden, 2002.

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

PRZHEGORLINSKII, V.I., IVANISHVILI, A.I., GREBENYUK, V.D. Dissolution of aluminium electrodes in the electrocoagulation treatment of water. **Khimiya I Tekhnologiya Vody** (Soviet. J. Water Chem. Technol), v.9 , n^o2, p.181–182, 1987.

RÍSIA, M. P.; ARAÚJO, A. C.; LEITE, A. P. e SILVA, R. C. Estudo de rotas de concentração para amostras de barita. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.60, n.3, p. 483-490, jul. set. 2007.

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

RUBIO, J. e TESSELE, F. **Processos para o tratamento de efluentes na mineração**. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; MONTE, M. B. e ALMEIDA, S. L. Livro: “Tratamento de Minérios”. 3^a Edição. (Eds), CETEM-CNPq-MCT, 2002. cap. 16, p.639-700.

SADOWSKI, Z. The spherical oil agglomeration of barite suspensions in the presence of surfactant and cosurfactant. **Colloids and Surfaces**, A. 80, p. 147-152, 1993.

SAMPAIO, J. A.; BALTAR, C. A. M.; SAVI, C. N. e CANCIAN, S. G. **Fluorita – CIA Nitro Química Brasileira/SC**. CETEM, 2002.

SARKER, M., BETTLER, M. e WILSON, D. J. Electrical Aspects of Adsorbing Colloid Flotation. XVIII. Flotation with Mixed Surfactant Systems, **Separation. Science. Technology**, v. 22, n. 1, p. 47-63, 1987.

SCORZELLI, I. B. e 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.

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

SCORZELLI, I. B.; TOREM, M. L. e PACHECO, A. C. C. **Efeito do Coletor Aniônico e Catiônico na Remoção de Cádmio em Ambiente de Alta Força Iônica**. In: XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2002, Recife. Anais do XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife: D2D Studios, v.02, p.412 – 417, 2002.

SEANG-BEUN, O. e DINESH, O. S. Relationship Between Micelar Lifetime and Foamibility of Sodium Dodecylsulfate and Sodium Dodecylsulfate/1-Hexanol. **Langmuir**, v. 7, p.1316-1318,1991.

SEARLS, J. P. **Barite. Mineral Industry Surveys**, USGS, p.28-29, 2004.

SEBBA, F., Ion Flotation, **Elsevier**, Amsterdam, 154p.1962.

SHEN, F., CHEN, X., GAO, P. e CHEN, G. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. **Chemical Engineering Science**. n. 58, p. 987-993, 2003.

SILVA, M. E. M. C. **Tratamento de Efluentes Industriais Contendo Metais Pesados Através do Método de Flotação de Precipitados**. Dissertação de Mestrado, UFMG, 302p. 2001.

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

SREENIVASARAO, K.; DOYLE, F. M. e 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.

STOICA, L.; MEGHEA, A. e CONSTANTIN, C. Metallic Ions Separation and Recovery from Mining Aqueous Systems by Flotation (DAF) using Alkylhydroxamic Collectors. **Environment & Innovation in Mining and Mineral Technology**, University of Concepción, Chile, v. 1, p. 367-381, 1998.

TESSELE, F., MISRA, M. e RUBIO, J. Removal of Hg, As and Se Ions from Gold Cyanide Leach Solutions by Dissolved Air Flotation. **Minerals Engineering**. v.2, n.6, p.535-543, 1998.

TICIANELLI, E. A e GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. EDUSP, São Paulo, 232p, 1998.

TOREM, M. L. ; CUNHA, F. O. e CASQUEIRA, R. G. . Eletroflotação Aplicada à Remoção de Metais Pesados Contidos em Efluentes Líquidos. **Tecnologia Em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 1, n. 4, p. 40-46, 2005.

TOREM, M. L. e PALMIERI, V. Avanços na Separação Água / Óleo por Flotação. **Saneamento Ambiental**. São Paulo, n.88, p.42 - 46, 2002.

TOREM, M. L. Eletroflotação Aplicada à Remoção de Metais Pesados Contidos em Efluentes Líquidos. **Tecnologia Em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 1, n. 4, p. 40-46, 2005.

TOREM, M. L.; BRAGA, N. C. A. S. e MACEDO, G. V. **Remoção de Cr³⁺ de Soluções Muito Diluídas Por Flotação de Precipitados**. In: 10 Seminário de Metais Não Ferrosos, 2002, São Paulo. Anais do 10º Seminário de Metais Não Ferrosos. São Paulo: Tec Art Editora Ltda, v.único. p.482 – 492, 2001.

TOREM, M. L.; SCORZELLI, I. B. e FRAGOMENI, A. L. **Remoção de Cádmio de Soluções Muito Diluídas Através do Processo de Flotação Iônica**. Anais 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, p. 191-204, 1996.

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

VOGEL, A. **Química analítica Qualitativa**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1939. 422 p.

VOGEL, A. **Química Analítica Quantitativa**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1998. 462 p.

WALKOWIAK, W. **Mechanism of Selective Ion Flotation**. In: Innovations in Flotation Technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 455-473, 1992.

WEINTRAUB, M.H., GOLOVOY, R.L., DZIECIUCH, M.A. Development of electrolytic treatment of oily wastewater. **Environmental. Prog.** v.2 , n^o.1, p.32–37, 1983.

W.H.O.-World Health Organization. IPCS. **Environmental Health Criteria** 165 – inorganic lead. Geneva, 1995. 300p. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environment Program, the International Labour Organization, and the World Health Organization. Annual report – 1995. Lead. Disponível em [http:// www. Astrd.cdc.gov](http://www.Astrd.cdc.gov)> Acesso em 5 de Janeiro de 2008.

YUAN, X. Z.; MENG, Y. T.; ZENG, G. M.; FANG, Y. Y. e SHI, J. G. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. **Colloids and Surfaces** , v.317, p.256-261, 2008.

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

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

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

ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A. e STALIDIS, G. A. Parameters Influencing Flotation in Removal of Metals Ions. **International Journal of Environmental Studies**, v. 35, p. 183-196, 1990.

ANEXO I

Tabela 5. Dados das corridas experimentais para determinação do pH e tempo ideais para remoção de chumbo de um efluente sintético cuja concentração inicial de chumbo era de 15 ppm, razão [metal]:[DSS] de 1:3, 1,4 A e força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M.

Tempo (min)	pH	[Pb] ₁ (ppm)	[Pb] ₂ (ppm)	[Pb] ₃ (ppm)	[Pb] _{média} (ppm)	Variância	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Erro Padrão	Erro Padrão (%)	η média (%)
5	4	0,63	0,55	1,01	0,73	0,06	0,25	33,67	0,14	19,44	95,13
5	6	0,62	0,86	0,82	0,77	0,02	0,13	16,70	0,07	9,64	94,89
5	8	0,65	0,72	0,79	0,72	0,00	0,07	9,72	0,04	5,61	95,2
5	9	0,96	0,61	0,59	0,72	0,04	0,21	28,90	0,12	16,69	95,2
5	10	0,47	0,51	0,91	0,63	0,06	0,24	38,62	0,14	22,30	95,8
10	4	0,47	0,48	0,64	0,53	0,01	0,10	18,00	0,06	10,39	96,47
10	6	0,55	0,64	0,58	0,59	0,00	0,05	7,77	0,03	4,48	96,07
10	8	0,29	0,41	0,37	0,36	0,00	0,06	16,97	0,04	9,80	97,62
10	9	0,59	0,47	0,46	0,51	0,01	0,07	14,18	0,04	8,19	96,62
10	10	0,39	0,32	1,02	0,58	0,15	0,39	66,47	0,22	38,38	96,16
20	4	0,28	0,29	0,32	0,3	0,00	0,02	6,94	0,01	4,01	98,02
20	6	0,45	0,41	0,44	0,43	0,00	0,02	4,84	0,01	2,80	97,11
20	8	0,22	0,29	0,26	0,26	0,00	0,04	13,51	0,02	7,80	98,29
20	9	0,39	0,24	0,29	0,31	0,01	0,08	24,64	0,04	14,22	97,96
20	10	0,27	0,19	0,41	0,29	0,01	0,11	38,40	0,06	22,17	98,07
30	4	0,24	0,26	0,21	0,24	0,00	0,03	10,49	0,01	6,05	98,42
30	6	0,28	0,22	0,33	0,28	0,00	0,06	19,67	0,03	11,36	98,16
30	8	0,17	0,21	0,11	0,16	0,00	0,05	31,46	0,03	18,16	98,91
30	9	0,24	0,16	0,09	0,16	0,01	0,08	46,91	0,04	27,08	98,91
30	10	0,21	0,21	0,29	0,24	0,00	0,05	19,25	0,03	11,11	98,42

Tabela 6. Dados das corridas experimentais para determinação da Força Iônica ideal para remoção de chumbo de um efluente sintético cuja concentração inicial de chumbo era de 15 ppm, pH=8, razão [metal]:[DSS] de 1:3, tempo de 20 minutos e 1,4 A.

Tempo (min)	pH	[Na ₂ SO ₄] (M)	F.I. (M)	[Pb] ₁ (ppm)	[Pb] ₂ (ppm)	[Pb] ₃ (ppm)	[Pb] _{média} (ppm)	Variância	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Erro Padrão	Erro Padrão (%)	η _{média} (%)
20	8	7,5.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻³	0,22	0,29	0,26	0,26	0,00	0,04	13,51	0,02	7,80	98,29
20	8	4,0.10 ⁻³	1,6.10 ⁻²	0,30	0,35	0,20	0,28	0,01	0,08	27,28	0,04	15,75	98,11
20	8	2,0.10 ⁻²	8,0.10 ⁻²	0,37	0,28	0,56	0,40	0,02	0,14	35,74	0,08	20,63	97,31

Tabela 7. Dados das corridas experimentais para determinação da corrente ideal para remoção de chumbo de um efluente sintético cuja concentração inicial de chumbo era de 15 ppm, pH=8, razão [metal]:[DSS] de 1:3, tempo de 20 minutos e força iônica de 3,2.10⁻³ M.

Tempo (min)	pH	i (A)	[Pb] ₁ (ppm)	[Pb] ₂ (ppm)	[Pb] ₃ (ppm)	[Pb] _{média} (ppm)	Variância	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Erro padrão	Erro padrão da média (%)	η _{média} (%)
20	8	0,3	1,13	1,04	1,10	1,09	0,00	0,05	4,20	0,03	2,43	92,73
20	8	0,6	0,75	0,94	0,86	0,85	0,01	0,10	11,22	0,06	6,48	94,33
20	8	1,0	0,78	0,71	0,75	0,75	0,04	0,04	4,68	0,02	2,70	95,02
20	8	1,4	0,22	0,29	0,26	0,26	0,04	0,04	13,51	0,02	7,80	98,29

Tabela 8. Dados das corridas experimentais para determinação da concentração de ferro gerado *in situ* na remoção de chumbo de um efluente sintético cuja concentração inicial de chumbo era de 15 ppm, razão [metal]:[DSS] de 1:3, 1,4 A e força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M.

Tempo (min)	pH	[Fe] ₁ (ppm)	[Fe] ₂ (ppm)	[Fe] ₃ (ppm)	[Fe] _{média} (ppm)	Variância	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Erro padrão	Erro padrão da média (%)
5	4	1,38	1,55	1,67	1,54	0,02	0,15	9,46	0,08	5,46
5	6	0,97	1,26	1,33	1,19	0,04	0,19	16,04	0,11	9,26
5	8	0,57	0,99	1,18	0,91	0,10	0,31	34,30	0,18	19,80
5	9	1,21	0,87	1,37	1,15	0,07	0,26	22,20	0,15	12,82
5	10	1,19	1,73	1,06	1,33	0,13	0,36	26,71	0,21	15,42
10	4	2,83	2,22	2,87	2,64	0,13	0,36	13,80	0,21	7,97
10	6	2,59	1,95	2,10	2,21	0,11	0,33	15,15	0,19	8,74
10	8	0,90	1,97	2,01	1,63	0,40	0,63	38,63	0,36	2,30
10	9	2,51	2,60	2,34	2,48	0,02	0,13	5,32	0,08	3,07
10	10	2,24	2,05	2,87	2,39	0,18	0,43	17,96	0,25	10,37
20	4	3,34	3,17	3,69	3,40	0,07	0,27	7,80	0,15	4,50
20	6	2,50	3,59	3,69	3,26	0,44	0,66	20,25	0,38	11,69
20	8	2,12	2,45	3,22	2,59	0,32	0,56	21,79	0,33	12,58
20	9	2,92	3,49	3,10	3,17	0,08	0,29	9,19	0,17	5,31
20	10	3,32	3,49	3,41	3,41	0,01	0,09	2,49	0,05	1,44
30	4	4,48	3,99	5,36	4,61	0,48	0,69	15,06	0,40	8,69
30	6	3,37	3,99	4,35	3,91	0,25	0,50	12,68	0,29	7,32
30	8	2,95	2,91	3,95	3,27	0,35	0,59	18,02	0,34	10,40
30	9	3,67	4,23	4,50	4,14	0,18	0,42	10,23	0,24	5,90
30	10	5,32	4,56	5,80	5,23	0,39	0,63	11,96	0,36	6,90

Tabela 9. Dados das corridas experimentais para determinação do pH ideal para remoção de bário de um efluente sintético cuja concentração inicial de bário era de 15 ppm, razão [metal]:[DSS] de 1:3, tempo de 20 minutos, 1,4 A e força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M.

Tempo (min)	pH	[Ba] ₁ (ppm)	[Ba] ₂ (ppm)	[Ba] ₃ (ppm)	[Ba] _{média} (ppm)	Variância	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Erro padrão	Erro padrão da média (%)	η média (%)
20	4	2,43	2,52	1,94	2,30	0,10	0,31	13,57	0,18	7,84	84,69
20	6	1,46	1,04	0,89	1,13	0,09	0,30	26,15	0,17	15,10	92,47
20	8	2,35	0,47	0,36	1,06	1,25	1,12	105,52	0,65	60,92	92,93
20	9	0,96	0,83	1,36	1,05	0,08	0,28	26,31	0,16	15,19	93,00
20	10	0,00	0,25	0,40	0,22	0,04	0,20	91,85	0,12	53,03	98,56

Tabela 10. Dados das corridas experimentais para determinação do pH ideal para remoção de chumbo e bário de um efluente sintético cuja concentração inicial de cada metal era de 15 ppm, razão [metal]:[DSS] de 1:3, 1,4 A, tempo de 20 minutos e força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M.

Tempo (min)	pH	[Pb] ₁ (ppm)	[Pb] ₂ (ppm)	[Pb] ₃ (ppm)	[Pb] _{média} (ppm)	Variância	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	η média (%)	[Ba] ₁ (ppm)	[Ba] ₂ (ppm)	[Ba] ₃ (ppm)	[Ba] _{média} (ppm)	Variância	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	η média (%)
20	4	0,67	0,25	0,49	0,47	0,04	0,21	44,83	96,87	1,86	1,98	1,62	1,82	0,03	0,18	10,07	87,87
20	6	0,38	0,46	0,24	0,36	0,01	0,11	30,93	97,60	1,68	1,58	1,64	1,63	0,00	0,05	3,09	89,11
20	8	0,00	0,23	0,23	0,15	0,02	0,13	88,53	98,98	1,58	1,43	1,60	1,54	0,01	0,09	6,03	89,76
20	9	0,08	0,1	0,43	0,20	0,04	0,20	98,29	98,64	2,31	1,66	2,18	2,05	0,12	0,34	16,78	86,33
20	10	0,45	0,13	0,30	0,29	0,03	0,16	55,21	98,04	1,48	1,63	1,67	1,59	0,01	0,10	6,30	89,38

Tabela 11. Dados das corridas experimentais para determinação do pH ideal para remoção de chumbo e bário de um efluente sintético cuja concentração inicial de cada metal era de 15 ppm, razão [metal]:[DSS] de 1:3, 1,4 A, tempo de 20 minutos, força iônica de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M e amido em razão molar.

Tempo (min)	pH	[Pb] ₁ (ppm)	[Pb] ₂ (ppm)	[Pb] ₃ (ppm)	[Pb] _{média} (ppm)	Variância	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	η média (%)	[Ba] ₁ (ppm)	[Ba] ₂ (ppm)	[Ba] ₃ (ppm)	[Ba] _{média} (ppm)	Variância	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	η média (%)
20	4	0,52	0,62	0,34	0,49	0,02	0,14	28,96	96,71	1,93	2,03	1,72	1,89	0,03	0,16	8,37	87,38
20	6	0,26	0,26	0,55	0,36	0,03	0,17	46,51	97,62	1,98	1,68	1,60	1,75	0,04	0,20	11,45	88,31
20	8	0,09	0,29	0,28	0,22	0,01	0,11	51,22	98,53	1,97	1,84	1,92	1,91	0,00	0,07	3,43	87,27
20	9	0,26	0,67	0,39	0,44	0,04	0,21	47,62	97,07	2,22	2,86	3,11	2,73	0,21	0,46	16,81	81,80
20	10	0,13	0,25	0,47	0,28	0,03	0,17	61,58	98,11	2,24	2,32	2,31	2,29	0,00	0,04	1,90	84,73

ANEXO II

CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO DODECIL SULFATO DE SÓDIO

A concentração micelar crítica (CMC) é definida como a concentração a partir da qual as propriedades da solução mudam consideravelmente (*apud* MARTINS, 2009).

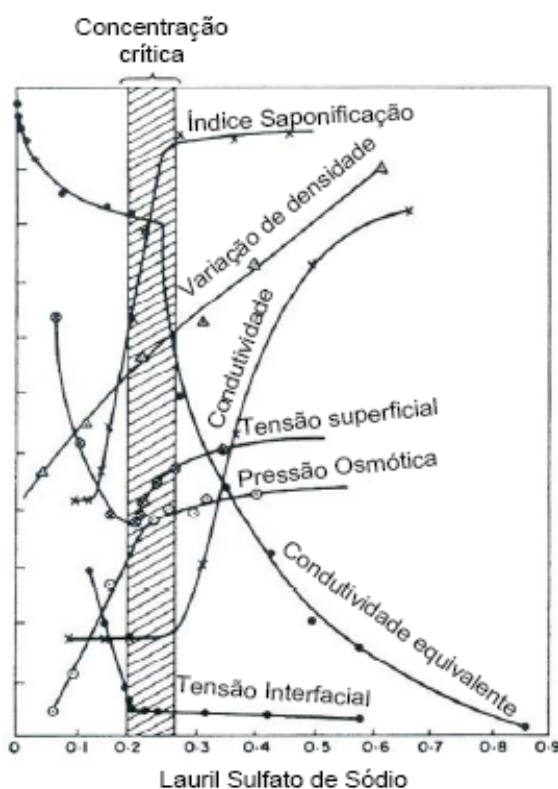


Figura 51. Relação entre as propriedades do surfactante dodecil sulfato de sódio e a concentração micelar crítica (CMC). (BECHER, 2001).

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

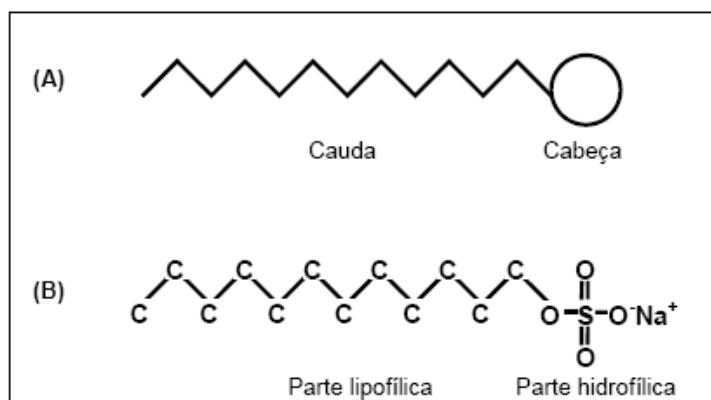


Figura 52. Esquema simplificado de uma molécula ativa de superfície. (B) Estrutura molecular do surfactante dodecil sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}SO_4 Na^+$). (BECHER, 2001).

Tabela 12. Propriedades Físico-químicas do dodecil sulfato de sódio (DSS). (*apud* MARTINS, 2009).

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

Tabela 13. Propriedades Físico-químicas do sulfato de chumbo (PbSO_4) e sulfato de bário (BaSO_4). (*apud* MARTINS, 2009).

	PbSO_4	BaSO_4
Massa Molecular	303,2	233,39
Solubilidade	$1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,05 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
Kps	$1,9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,1 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$
Densidade (25 °C)	6,2 g. L^{-1}	4,5 g.cm^{-3}