MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais-PPGEM

Remoção de Íons Cu, Zn e Ni por Sorção-Flotação de um Rejeito do Beneficiamento do Carvão – Processo FPS

Liliana Amaral Féris

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
1998

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais-PPGEM

Remoção de Íons Cu, Zn e Ni por Sorção-Flotação de um Rejeito do Beneficiamento do Carvão – Processo FPS

por

Liliana Amaral Féris
Engenheira Química

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Estudos Ambientais (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
1998

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Jorge Rubio, DIC, Ph.D.

Banca Examinadora:
Prof. Dr. Andrea Moura Bernardes
Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider
Prof. Ph.D. Luiz Olinto Monteggia

Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
Coordenador do PPGEM

Dedico aos meus pais, meu irmão e meu noivo, pois sem o seu carinho seria impossível viver.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às pessoas e instituições que, na forma de orientação, auxílio e estímulo foram fundamentais para a realização desta dissertação.

- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura oferecida e qualidade de recursos.
- Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação e apoio técnico.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.
- À empresa Micheletto pelas amostras de efluente fornecidas e ao Prof. Mautone.
- Á empresa Copelmi pelas amostras de rejeito de carvão coletadas.
- Ao Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS, em especial ao Químico Luis Antônio, pelas análises realizadas por espectroscopia de absorção atômica.
- Ao Laboratório de Geoquímica Ambiental da UFRGS pelas análises realizadas e ao pessoal do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (UFRGS) pelos valiosos esclarecimentos.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da UFRGS, seus professores e funcionários, especialmente à Eng. Carla Ten Caten e ao Prof. José Luis Duarte Ribeiro, pelo auxílio e disponibilidade.
- Aos colegas, professores e funcionários do Laboratório de Tecnologia Mineral e Estudos Ambientais pelas contribuições técnicas, companheirismo e ambiente de trabalho.

Um agradecimento especial a Paula Kipper, estagiária do LTM, pela dedicação na realização da parte experimental deste trabalho e, principalmente, pela amizade. E aos alunos Cláudio Müller, Fabiola Adam e Linda Grossi, pelo grande apoio e amizade.

Aos meus pais e meu irmão, meu profundo reconhecimento à compreensão e estímulo sempre demonstrados com carinho. Ao meu noivo, agradeço a atenção, amor e a dedicação de todos os momentos. Aos amigos, obrigada pela força.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS VIII
LISTA DE TABELAS X
RESUMO XII
ABSTRACT XIII

1 INTRODUÇÃO 1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
2.1 Metais pesados e o meio ambiente 3
2.1.1 Efeitos à saúde humana 3
2.1.2 Efeitos ao meio ambiente 5
2.2 Legislação ambiental 6
2.3 Técnicas de tratamento de efluentes líquidos 7
2.4 O processo de flotação no tratamento de efluentes 8
2.4.1 Remoção de íons por flotação 9
2.4.2 Flotação de partículas sorventes (FPS) 10
2.5 Flotação por ar dissolvido (FAD) 12
2.5.1 Dimensionamento da FAD 16
2.6 Flotação e sedimentação 18
3 EXPERIMENTAL 19
3.1 Materiais e reagentes 19
3.2 Métodos 19
3.2.1 Análises 19
3.2.2 Caracterização do sólido sorvente 20
3.2.3 Estudos de sorção 22
3.2.3.1 Planejamento do estudo experimental 22
3.2.4 Flotação por ar dissolvido 25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 27
4.1 Estudo de sorção 27
4.1.1 Modelo para a concentração de zinco (níveis codificados) 27

4.1.2 Modelo para a concentração de níquel (níveis codificados).....30
4.1.3 Modelo para concentração de cobre (níveis codificados) 31
4.1.4 Ajuste global.....33
4.2 Estudos comprobatórios 36
4.2.1 Efeito do pH 36
4.2.2 Efeito da concentração de rejeito piritoso 37
4.2.3 Efeito do tempo de sorção 38
4.3 Capacidade de sorção do rejeito piritoso.....40
4.4 Flotação por ar dissolvido (FAD).....43
4.4.1 Efeito dos parâmetros químicos 43
4.4.2 Influência de parâmetros operacionais 48
4.4.2.1 Taxa de reciclo.....48
4.4.2.2 Pressão de saturação 51
4.5 Efeito de íons cianeto no processo FPS 56
4.6 Estudos FPS em efluentes 63
4.7 Estudo de recirculação do RP.....67
CONCLUSÕES.....68
ANEXO 1 - PORTARIA N^{O} 01/89 SSMA.....71
ANEXO 2 - DETERMINAÇÃO DE CIANETO.....73
ANEXO 3 - TERMINOLOGIA.....77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas do processo FPS 11
Figura 2. Classificação de sistemas de flotação a ar dissolvido. 15
Figura 3. Histograma da distribuição granulométrica das partículas e curva das frações acumuladas. 21
Figura 4. Unidade laboratorial de flotação por ar dissolvido (FAD). 26
Figura 5. Curva tridimensional representando a variação da concentração residual de zinco em função dos fatores controláveis pH e concentração de rejeito piritoso 28
Figura 6. Efeito dos fatores controláveis pH e concentração de rejeito sobre a variável de resposta zinco. 28
Figura 7. Variação da concentração residual de zinco em função dos fatores controláveis pH e tempo de reação. 29
Figura 8. Curva tridimensional representando a variação da concentração residual de níquel em função dos fatores controláveis pH e concentração de rejeito piritoso 30
Figura 9. Efeito dos fatores controláveis pH e concentração de rejeito sobre a variável de resposta níquel. 31
Figura 10. Curva tridimensional representando a variável de resposta cobre em função dos fatores controláveis pH e concentração de rejeito piritoso 32
Figura 11. Variação da concentração residual de cobre em função dos fatores controláveis pH e tempo de reação. 32
Figura 12. Curvas de isovalores para a variável de resposta cobre. 33
Figura 13. Perda (Z) em função do fator controlável concentração de rejeito piritoso. 34
Figura 14. Perda (Z) em função do fator controlável pH. 34
Figura 15. Perda (Z) em função do fator controlável tempo de sorção. 34
Figura 16. Sorção dos metais dissolvidos em solução pelo rejeito piritoso em função do pH. .. 36
Figura 17. Efeito da concentração de rejeito piritoso na sorção de Cu, Zn e Ni. 38
Figura 18. Estudo cinético de sorção dos íons pelo rejeito piritoso 39
Figura 19. Isoterma de sorção dos metais Cu, Zn e Ni no RP. 40

Figura 20. Isoterma de sorção dos íons a 25°C pelo rejeito piritoso linearizada pelo modelo de Langmuir. 42
Figura 21. Isoterma de sorção dos íons a 25°C pelo rejeito piritoso linearizada pelo modelo de Freundlich. 42
Figura 22. Efeito da concentração de floculante na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS. 45
Figura 23. Comparação da concentração média de equilíbrio dos íons Cu, Zn e Ni em uma solução tratada pelo processo FPS com os valores permitidos pela FEPAM 46
Figura 24. Efeito da concentração de reagente coletor na turbidez da solução tratada pela técnica FPS 47
Figura 25. Efeito da concentração de floculante na turbidez média residual da solução após ensaios FPS 50
Figura 26. Efeito da adição de espumante Dowfroth 1012 na tensão superficial da água a 23°. 52
Figura 27. Efeito da tensão superficial na remoção dos íons por FPS 52
Figura 28. Efeito da adição de Dowfroth 1012 na remoção dos íons por FPS 55
Figura 29. Efeito do pH na taxa de oxidação dos cianetos 58
Figura 30. Efeito do volume de hipoclorito adicionado na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS. 61
Figura 31. Efeito do tempo de oxidação na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS..... 62
Figura 32. Efeito da concentração de floculante na remoção de Cu, Zn e Ni por FPS..... 64
Figura 33. Efeito da concentração de rejeito piritoso na remoção dos íons metálicos por FPS (lote 1). 65
Figura 34. Efeito da concentração de rejeito piritoso na remoção dos íons metálicos por FPS (lote 2). 66
Figura 35. Equipamento para destilação de amostras contendo cianeto. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais metais pesados e sua influência ao organismo humano. 4
Tabela 2. Diferentes técnicas de flotação e principais características..... 8
Tabela 3. Análises de enxofre, cinzas e umidade do rejeito do carvão..... 21
Tabela 4. Relação dos parâmetros de processo estudados e níveis de teste..... 23
Tabela 5. Níveis reais e codificados dos fatores controláveis..... 24
Tabela 6. Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta zinco. 29
Tabela 7. Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta níquel..... 31
Tabela 8. Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta cobre..... 33
Tabela 9. Ajuste global para os fatores controláveis..... 33
Tabela 10. Efeito do pH na sorção dos íons..... 36
Tabela 11. Efeito da concentração de rejeito piritoso na sorção dos íons cobre, zinco e níquel. Valores médios..... 37
Tabela 12. Teste de sorção variando o tempo de reação..... 38
Tabela 13. Efeito da concentração inicial de Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++}..... 40
Tabela 14. Testes FAD com diferentes concentrações de floculante Bufloc 606 e taxa de reciclo de 20%..... 44
Tabela 15. Concentrações residuais de Cu, Zn e Ni na solução tratada por FPS..... 45
Tabela 16. Efeito da concentração de coletor na remoção dos íon Cu, Zn e Ni por FPS. 46
Tabela 17. Estudos FPS com diferentes concentrações de floculante e taxa de reciclo de 15%. 49
Tabela 18. Estudos FPS com concentrações de 0,05 e 0,10 mg/L de floculante e taxa de reciclo de 10%..... 49
Tabela 19. Efeito da adição de reagentes à água do saturador na tensão superficial do líquido e na remoção dos íons por FPS. 51
Tabela 20. Testes realizados com 15 mg/L de Dowfroth 1012 na água do saturador. 54
Tabela 21. Testes FPS sem adição de espumante ao saturador..... 54
Tabela 22. Efeito da adição de cianeto em soluções sintéticas contendo Cu, Zn e Ni na remoção destes metais por FPS..... 59

Tabela 23. Efeito do volume de hipoclorito e do tempo de reação na oxidação do cianeto e remoção dos íons por FPS 60
Tabela 24. Efeito da concentração de floculante na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS no efluente 63
Tabela 25. Efeito da concentração de rejeito piritoso na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS no efluente (lote 1).. 63
Tabela 26. Efeito da concentração de rejeito piritoso na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS no efluente (lote 2). 65
Tabela 27. Ensaios de dessorção realizados com o produto flotado dos ensaios FPS.. 67

RESUMO

O trabalho desenvolvido analisou a sorção de íons Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++} por um rejeito do beneficiamento do carvão (rejeito piritoso) do Rio Grande do Sul e sua separação da solução por flotação por ar dissolvido (FAD). Esta técnica, denominada flotação de partículas sorventes (FPS), foi estudada como alternativa para a remoção-separação desses metais pesados dissolvidos em soluções sintéticas diluídas e efluentes industriais, em nível de laboratório.

A flotação de partículas sorventes envolve a remoção dos íons metálicos na forma sorvida em um sólido, que apresenta boas características sorventes (absorventes e adsorventes) e de flotação. As vantagens desta nova técnica são o baixo custo do material sorvente (basicamente manuseio e transporte) e a utilização do processo de separação com microbolhas, FAD, altamente consagrado. A alternativa em estudo visa à remoção de íons de metais pesados comumente encontrados em efluentes de galvanoplastias, em uma etapa de "polimento" anterior ao despejo final destes. Utilizando a técnica de projeto de experimentos (fatorial 2^3 (cubo), pontos externos (estrela) e quatro pontos centrais), foram estudados os parâmetros de processo pH, concentração de sólido sorvente e tempo de sorção. O ajuste ótimo para estes parâmetros foi identificado com o uso da função de perda quadrática multivariada. A eficiência do processo de remoção dos íons Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++} (2 mg/L cada) foi maior em pH 10,2, 500 mg/L de sólido sorvente e tempo de reação de 7 min e a separação do sistema particulado sorvente por FAD alcançou índices de remoção entre 90 e 100%. Os resultados obtidos permitiram diminuir os níveis iniciais dos íons dissolvidos em solução, normalmente a concentrações abaixo dos padrões de emissão controlados pela Fundação de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul (FEPAM). Foram estudados os parâmetros químicos (concentração de reagentes coletor e floculante) e operacionais (taxa de reciclo e pressão de saturação) da FAD, assim como o efeito dos íons cianeto como solutos interferentes no sistema e a recirculação do sorvente. Pressões de saturação acima de 3,5 atm e taxas de reciclo de 20% possibilitaram a remoção praticamente completa (>99%) dos íons metálicos, mostrando que a técnica de flotação de partículas sorventes atua de forma plenamente satisfatória como processo de polimento final de efluentes contendo metais pesados dissolvidos.

ABSTRACT

The removal of Cu, Zn and Ni ions from diluted solutions and industrial wastewaters, by the adsorptive particulate flotation process (APF), was studied at laboratory scale. This technique involves two stages: the sorption of ions onto a suitable sorbent material and flotation for the solid/liquid separation. The sorbent used in this work corresponded to a coal beneficiation tailing material (pyritic tailing) from coal industry of Rio Grande do Sul and the flotation process applied was dissolved air flotation (DAF). The advantages of the technique APF are the low cost of the sorbent (basically handling and transport) and the employment of DAF, method of separating particles with micro-bubbles that has been recognized since the early 1900s. The objective of this study was the removal of heavy metal ions commonly encountered in liquid effluents as a polishment stage treatment. The process efficiency was evaluated in terms of residual turbidity, separation rate and final ions concentrations after solution treatment. Using the technique of experimental design (2^3 factorial (cube), external points (star) and central points) , several process parameters such as pH, pyritic tailing concentration and reaction time were studied. The optimum set for these process parameters was identified using a multivariate loss function. The results showed that the best performance (maximum ions removal) was achieved when solution pH is greater that 10, with sorbent concentration of about 500 mg/L and a reaction time of 7 min. The study of process and operating parameters showed that the removal of heavy metals ions using 20 % of recycle ratio and saturator pressures above 3,5 atm was almost complete (> 99%). Finally, interference by cyanide ions in the metal sorption by the sorbent and the pyritic tailing recycle were studied in detail.

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas que visam minimizar os efeitos nocivos dos efluentes industriais. Indústrias do setor mineiro-metalúrgico, químico e metal-mecânico geram diariamente grandes volumes de resíduos aquosos, contendo elementos de toxicidade variada, como metais pesados, óleos, sólidos finos e produtos químicos provenientes do processo produtivo (Villas Bôas, 1996; Rubio, 1998; Singhal et al., 1992). A escassez dos recursos hídricos e a necessidade de redução da descarga de efluentes provenientes das operações industriais são as principais razões para a reutilização da água de processo (Zouboulis, 1993).

No que concerne aos metais pesados, o método convencional de remoção é a precipitação-sedimentação, seguido de filtração do lodo formado. Entretanto, esta técnica apresenta certas limitações, tais como a baixa eficiência na remoção de metais pesados em efluentes diluídos, baixa cinética de sedimentação, precipitação incompleta dos metais e o grande volume de lodo formado, com alto conteúdo de água .

Entre os diferentes processos que podem ser aplicados ao tratamento de efluentes contendo metais dissolvidos incluem-se a micro/nano/ultrafiltração, a osmose reversa, a troca iônica e outros processos baseados no fenômeno de sorção (absorção e/ou adsorção). Destes métodos, os baseados no uso de membranas e resinas apresentam desvantagens em relação ao alto custo de operação, tornando-se muitas vezes inviáveis economicamente.

Novas técnicas de remoção-separação de ânions e metais pesados dissolvidos têm sido desenvolvidas a fim de alcançar maior eficiência e menor custo. Neste contexto, a flotação de partículas sorventes (FPS) surge como uma alternativa de bom potencial. A FPS é aplicada em uma etapa posterior ao tratamento convencional do efluente, consistindo em um polimento, reduzindo as concentrações de metais remanescentes a índices insignificantes de toxicidade. Este método envolve a remoção de íons metálicos na forma sorvida em um sólido que age como partícula transportadora e a separação deste da solução por flotação a ar dissolvido (FAD). Este material sorvente pode ser formado por partículas minerais, resinas poliméricas, carvão ativado ou subprodutos e resíduos industriais, com boas características sorventes e de flotação (Zouboulis et al., 1992; Matis et al., 1989; Rubio e Tessele, 1997).

O processo de flotação por ar dissolvido (FAD) faz uso deste novo conceito de remoção, operando com uma cinética de separação superior à de sedimentação, além de fornecer melhor qualidade da água tratada. O processo FAD consiste na formação de microbolhas pela despressurização e passagem forçada de um volume de água saturada com ar através de uma constrição do tipo venturi (Solari, 1981; Bratby e Marais, 1977). A adesão das microbolhas às partículas em suspensão promove a levitação (flotação induzida) destas à superfície. As variáveis que determinam a eficiência do processo são: a dissolução de ar na água, que controla a disponibilidade de ar para a flotação ("hold-up"); a redução de pressão, que influi na formação das microbolhas (tamanho e número); e a colisão-adesão bolha-partícula, que determina a flotação (Bratby e Marais, 1975). Parâmetros fundamentais do processo são a pressão de saturação e a taxa de reciclo empregada.

Este trabalho visa apresentar a flotação de partículas sorventes (FPS) como uma alternativa técnicamente viável de polimento de efluentes da indústria química ou metalúrgica em termos de remoção de íons de metais pesados em efluentes líquidos com baixas concentrações de metais, com a aplicação da técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) após sorção dos metais em um sólido transportador. O sólido empregado foi um subproduto do processo de beneficiamento de carvão do Rio Grande do Sul, com boas características sorventes e de flotação, além de ser um material existente em abundância e atualmente sem reaproveitamento para quaisquer fins.

Os objetivos específicos do trabalho são:

1. Determinar as condições ótimas de pH, concentração de sólido sorvente e tempo de residência para a sorção dos íons cobre, zinco pelo rejeito piritoso, visando à obtenção de efluentes finais contendo concentração destes metais abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente;
2. Realizar um estudo experimental dos parâmetros químicos e operacionais da técnica FPS;
3. Estudo da interferência de íons cianeto no processo de sorção dos íons de metais pesados; e
4. Aplicação da técnica FPS em efluentes industriais de galvanoplastias.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais pesados e o meio ambiente

A questão ambiental representa papel relevante dentro do contexto atual de preservação da natureza e recursos hídricos, em que a proliferação das indústrias no país e no mundo é um dos fatores fortemente responsáveis pela contaminação destes recursos. A diminuição das espécies vivas (perda da biodiversidade), a degradação dos solos agriculturáveis, a destinação dos resíduos domésticos e industriais, a escassez, mau uso e poluição das águas são algumas das principais conseqüências da atividade industrial moderna.

Indústrias do setor mineiro-metalúrgico lidam diariamente com grandes volumes de efluentes contendo metais de toxicidade variada, entre os quais situam-se os metais pesados. Além destas empresas, indústrias químicas e o setor de produção do couro são exemplos concretos de fontes de emissão de resíduos aquosos contendo estes elementos (Schneider, 1995). Metais pesados referem-se a íons metálicos prejudiciais tanto a seres humanos, animais e solos quanto ao meio ambiente no geral.

2.1.1 Efeitos à saúde humana

Alguns metais pesados, em pequenas quantidades, são essenciais à vida (traços de elementos como ferro, cobre e zinco). Entretanto muitos não possuem função metabólica reconhecida e constituem-se em veneno a seres humanos, animais e plantas (como mercúrio e cádmio) caso sejam incorporados aos organismos em altas concentrações. Outros ainda, não causam efeito algum.

Muitos metais pesados, além de tóxicos, podem atuar como catalisadores, dando origem a radicais livres, já que um íon metálico pode catalisar um milhão de outros átomos ou moléculas. Quando as moléculas se separam, surgem novos radicais livres e mais compostos moleculares são quebrados, destruindo células e danificando ou alterando a informação genética nelas contida. Sob este ponto de vista, nenhuma quantidade destes metais presente no organismo seria desejada.

Assim, os níveis nos quais estes elementos podem exercer influência na saúde humana são:

- Físico (sintomático, níveis de toxicidade); e

- Atômico (produção de radicais livres);

A lista os principais metais pesados existentes e sua influência comprovada encontra-se na Tabela 1 (Kennish, 1992).

Tabela 1. Principais metais pesados e sua influência ao organismo humano.

Metal	Efeitos
Antimônio	A presença de antimônio na água origina-se da corrosão de tubulações e instalações contendo chumbo. Maiores índices de antimônio são encontrados na comida do que na água. Ingestão de altas concentrações deste metal pode causar danos à saúde humana.
Arsênio	A ingestão de arsênio através da comida ou da água pode acarretar séria intoxicação, causando vômito, diarréia e anomalias cardíacas.
Bário	Este elemento é quimicamente similar ao cálcio e ao magnésio, sendo geralmente encontrado em altas concentrações com elevado nível de toxicidade ao organismo.
Cádmio	Ocorre quase sempre em associação com o zinco, originando-se da corrosão de tubulações galvanizadas. É um elemento altamente tóxico e não apresenta nenhum caráter funcional ao corpo humano. Acumula-se no organismo, causando perda de cálcio nos ossos e intoxicações crônicas caracterizadas por distúrbios nas funções renais e dores generalizadas.
Chumbo	Devido à similaridade em tamanho e carga eletrônica em relação ao cálcio, o chumbo pode substituí-lo e ser envolvido pelos ossos. Seus efeitos incluem intoxicação aguda cujos sintomas são: inflamação gastro-intestinal, vômitos e diarréia.
Cobre	Da mesma forma que o zinco, o cobre possui papel essencial ao organismo. Apesar de sua deficiência provocar anemia, em altas dosagens é extremamente tóxico e, mesmo não apresentando efeito cumulativo, pode causar danos ao fígado.
Cromo	A presença abundante de cromo na água resulta da atividade industrial, sendo que o cromo hexavalente possui elevada toxicidade, provocando danos à saúde de caráter respiratório e dermatológico. O cromo trivalente, em contraste, ainda não tem toxicidade comprovada.
Mercúrio	O mercúrio é altamente tóxico e possui caráter cumulativo no organismo. O contato prolongado ou ingestão de altas doses deste elemento pode provocar sintomas como náuseas, vômito, dores intestinais, diarréia, colapso circulatório e até a morte.
Níquel	Nenhum caso revelando envenenamento causado por níquel teve grande destaque até agora. Entretanto, o contato deste elemento com a pele pode causar dermatites e possível efeito carcinogênico.
Zinco	O zinco tem fundamental importância para o corpo humano, já que dele depende a atividade enzimática. Não são conhecidos efeitos adversos provocados por sua ingestão, além do gosto desagradável que empresta à água.

2.1.2 Efeitos ao meio ambiente

Organismos aquáticos podem sofrer contaminação por metais pesados dissolvidos na água. Concentrações acima dos limites aceitáveis podem ser fonte de distintos efeitos em organismos aquáticos: 1) alterações histológicas ou morfológicas nos tecidos; 2) mudanças na fisiologia, como retardamento do crescimento e desenvolvimento nas espécies; 3) alterações bioquímicas, comportamentais e reprodutivas (Conell et al., 1984).

Os metais podem entrar em contato com organismos aquáticos sob três formas distintas:

a) Íons metálicos livres adsorvidos na superfície respiratória e rapidamente difundidos no fluxo sanguíneo;
b) Íons metálicos livres adsorvidos na superfície do corpo, passivamente difundidos no fluxo sanguíneo;
c) Metais sorvidos na comida, cujos particulados são ingeridos e metais dissolvidos na água.

Além dos efeitos nocivos que estes elementos tóxicos podem causar aos seres vivos, a sua presença em águas de irrigação pode contaminar solos agriculturáveis, já que a água de irrigação pode transportar metais pesados dissolvidos aos campos de cultura. Elementos de efeito cumulativo, como cádmio, podem gerar alto grau de toxicidade (De Voogt et al., 1980).

Baseando-se nesta situação, o controle ambiental afirma-se como fundamental e os órgãos governamentais exercem sua responsabilidade estabelecendo critérios para o lançamento de efluentes em águas superficiais. O gerenciamento dos recursos hídricos é essencial para a proteção e preservação dos recursos naturais.

2.2 Legislação ambiental

O Brasil é um país com extensa atividade mineral, onde a grande diversidade de terrenos e formações geológicas lhe conferem um grande potencial. O setor de mineração tem importância crescente no desenvolvimento econômico e social brasileiro, devido à sua participação no fornecimento de insumos básicos para o processo de expansão industrial e urbana. Segundo o Ministério do Meio Ambiente, 28% do Produto Interno Bruto (PIB) é proveniente da produção da indústria de transformação mineral no país (metalurgia, siderurgia, fertilizantes, cimento, petroquímica), além deste setor gerar cerca de 100.000 empregos diretos (MMA, 1998).

Observa-se assim que a dimensão ambiental deve ser incorporada ao setor, para que o desenvolvimento econômico seja compatível com a preservação do meio ambiente, até mesmo porque a tendência atual é que o tratamento correto dos problemas ambientais passem a ser uma exigência de mercado.

Dentro das perspectivas de crescimento das atividades industriais, e considerando os impactos que estas causam direta ou indiretamente aos meios físicos, biótico e sócio-cultural, a legislação torna-se cada vez mais restritiva, impondo limitações rigorosas à emissão de elementos poluentes ao meio ambiente.

No Brasil, o órgão responsável pela determinação dos critérios de lançamento de efluentes em corpos d'água é Ministério do Meio Ambiente (MMA), através do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na Resolução CONAMA n°20 de 18 de junho de 1986. No Rio Grande do Sul, esses critérios são definidos pela Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente (SSMA), através da Fundação de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roenler (FEPAM), apresentados na Norma Técnica SSMA n°1/89. O Anexo 1 apresenta os limites de emissão de efluentes líquidos em corpos d'água no Rio Grande do Sul, estabelecidos por esta entidade.

2.3 Técnicas de tratamento de efluentes líquidos

Diversas são as técnicas utilizadas para o tratamento de efluentes líquidos gerados por indústrias metal-mecânicas, onde processos físicos e físico-químicos responsabilizam-se pela redução dos efeitos nocivos destes resíduos ao meio ambiente.

Os processos físicos incluem métodos convencionais de separação sólido/líquido e sólido/sólido/líquido, entre os quais fazem parte o peneiramento, a classificação, o espessamento por sedimentação gravitacional ou centrífuga e o desaguamento por filtração a vácuo. Como tecnologia reconhecida destaca-se a micro/nano/ultrafiltração, baseada na separação-eliminação de sólidos coloidais e precipitados através da passagem seletiva por membranas. Desvantagens são os elevados custos de capital e operacionais, além das dificuldades em relação à remoção de sólidos grosseiros, microorganismos, óleos e graxas (Rubio, 1998).

O tratamento físico-químico envolve operações de separação sólido/líquido ou líquido/líquido com a remoção de íons, emulsões e sólidos. O processo convencional de remoção de íons é a precipitação-sedimentação seguido de filtração do lodo formado. Apesar da utilização de floculantes para acelerar a cinética de separação, este método apresenta limitações, como a precipitação incompleta dos metais e o alto volume de lodo formado com alta porcentagem de água. Técnicas como a osmose reversa, a adsorção em carvão ativado e a troca iônica em resinas também apresentam desvantagens: necessidade de um pré-tratamento da membrana para evitar entupimento dos poros, no caso da osmose reversa; problemas de deposição ou regeneração do carvão já utilizado, no caso da adsorção em carvão ativado; e os altos custos de capital e operação da resina, no processo de troca iônica. Outras alternativas existentes são a extração por solventes (extração com agentes quelantes em meios apolares), a sorção em leito fluidizado (adsorção em carvão ativado, biomassa ou resinas) e métodos eletroquímicos aplicados à remoção de elementos poluentes.

Além das técnicas mencionadas, processos fundamentados no fenômeno de sorção de íons têm sido amplamente estudados. Estas alternativas baseiam-se na seleção do sólido sorvente e se diferenciam pelo método de separação dos sólidos carreadores. A biossorção em colunas, em leito fluidizado e/ou filtros e a flotação de partículas sorventes (FPS) incluem-se nesta categoria (Rubio, 1998) e têm revelado excelentes resultados.

2.4 O processo de flotação no tratamento de efluentes

A flotação é um processo de separação gravitacional no qual bolhas de ar são agregadas a partículas sólidas. Os aglomerados bolha-partícula, possuindo densidade inferior à do líquido, sobem à superfície e se acumulam, formando o produto flotado.

O uso deste processo no tratamento de efluentes tem crescido significativamente em várias aplicações. Atualmente as indústrias do setor mineiro-metalúrgico empregam a flotação com os seguintes objetivos (Matis, 1995; Rubio, 1998):

a) remoção/ recuperação de íons, complexos, quelatos, macromoléculas e tensoativos;
b) separação de óleos emulsificados ou não e compostos orgânicos;
c) redução de DBO e DQO; e
d) separação de partículas coloidais, finas e ultrafinas.

As diversas técnicas diferenciam-se pela forma com a qual as bolhas são geradas no processo. A Tabela 2 apresenta os principais métodos e o diâmetros das bolhas originadas em cada um (Bratby e Marais, 1977; Rubio, 1997).

Tabela 2. Diferentes técnicas de flotação e principais características.

Técnica	Característica	Diâmetro de bolha (mm)
Flotação por ar disperso	Geração mecânica de bolhas por meio de um rotor.	0,5 - 1
Flotação por ar dissolvido (FAD)	A formação de bolhas é decorrente da cavitação de água saturada com ar pela despressurização desta através de constrições.	0,05 - 0,1
Eletroflotação	Soluções aquosas diluídas sofrem eletrólise, formando bolhas de H_2 e O_2.	0,01 - 0,04
Flotação em coluna	Aeração da suspensão através de meios porosos com a utilização ou não de tensoativos.	0,2 - 1
Flotação centrífuga	Injeção de ar ou sucção em uma célula cilíndrica originam as bolhas.	0,1 - 1
Flotação a jato	Aeração de um tubo descendente por sucção utilizando um sistema constritor de fluxo.	0,1 - 0,8

Entre estas técnicas, a flotação por ar dissolvido destaca-se por produzir bolhas de pequeno diâmetro e ser amplamente aplicada no meio industrial. Tal fato deve-se à sua alta capacidade, viabilidade econômica e excelente eficiência. Este tipo de tratamento é comumente empregado na recuperação de produtos, clarificação da água e espessamento de lodos, sendo adaptada a setores como: (a) indústrias de papel, no tratamento de efluentes e recuperação de fibras; (b) indústrias alimentícias, na recuperação de gorduras e graxas; (c) indústria petroquímica, para a remoção de óleos de plantas químicas e de resíduos de refinarias; (d) clarificação para tratamento de água potável; (e) espessamento de lodos em sistemas industriais (Solari, 1981).

2.4.1 Remoção de íons por flotação

A remoção de íons, metais pesados, elementos radioativos, metais preciosos e ânions tóxicos é possível através da flotação de distintos elementos (Rubio, 1998; Tessele et al., 1997; Lemlich, 1972):

a) **Flotação de precipitados**. Este processo é baseado na formação de precipitados com o uso de reagentes adequados e separação com microbolhas ou bolhas de tamanho intermediário. Dependendo do íon, a precipitação pode ser realizada na forma de sal insolúvel (sulfeto, carbonato) ou como hidróxido, no caso dos cátions de metais pesados (Stalidis et al., 1989).
b) **Flotação iônica**. Este método envolve a remoção de íons com o uso de surfactantes ou compostos orgânicos para formar unidades insolúveis.
c) **Separação em espuma (Foam separation).** Similar à anterior, porém emprega um excesso de surfactante para produzir uma espuma estável junto ao íon.
d) **Flotação de colóides sorventes**. Este método envolve a remoção do íon metálico na forma sorvida em um precipitado, ou coágulo, que age como partícula transportadora. Com o objetivo de aumentar a cinética de flotação, agentes coletores ou floculantes podem ser utilizados, a fim de hidrofobizar as partículas transportadoras e diminuir o número de partículas que flotam.
e) **Flotação de partículas sorventes**. Esta é uma variante do processo anterior que usa partículas como unidades transportadoras. Ainda estas unidades podem ser resinas

poliméricas, carvão ativado ou subprodutos industriais com boas características sorventes e de flotação.

2.4.2 Flotação de partículas sorventes (FPS)

Este método envolve a remoção de íons metálicos na forma sorvida em um sólido que age como partícula transportadora. A base do processo é a escolha de um bom sólido sorvente, ou seja, um material com elevada área superficial e alta reatividade com o elemento poluente. As partículas transportadoras podem ser, além de resinas poliméricas, carvão ativado, subprodutos industriais (Zouboulis, 1993), outros materiais de uso corrente em diferentes aplicações, tais como: bauxita, utilizada no tratamento de frações de petróleo, por percolação; argilas tratadas por ácidos, empregadas no refino de frações de petróleo; e carvão de ossos, no refino do açúcar (Gallas, 1995). Dentro deste contexto, as zeólitas também apresentam papel relevante. Ricas em Na^{++}, K^{++} e Ca^{++} , possuem propriedades únicas de sorção (Keith, 1993; Zouboulis, 1991), podendo ser aplicadas à adsorção e a reações de troca iônica (Keith, 1993; Jama, 1990). Estudos recentes (Rubio e Tessele, 1997; Zouboulis, 1991; Zouboulis, 1992) empregando zeólitas mostraram altos índices de remoção (>98%) de íons de metais pesados(Cu, Zn, Ni, As, Pb) presentes em efluentes líquidos (simulados).

A flotação de partículas sorventes inclui quatro etapas básicas (vide Figura 1):

a) **Sorção dos íons pelo sólido sorvente.** Nesta etapa ocorre a absorção e/ou adsorção do íon pela partícula transportadora. Para que haja alta reatividade, é fundamental o ajuste ótimo de parâmetros como pH, concentração de sólidos e tempo de reação.
b) **Floculação das partículas sólidas contendo os íons**. Neste estágio dá-se a agregação das partículas, com a formação de flocos e se necessário, a hidrofobização dos mesmos. Para isto, são adicionados floculantes e reagentes coletores.
c) **Colisão e adesão bolha-partícula**. Bolhas de ar ao serem introduzidas ao sistema aderem-se aos agregados de partículas e propiciam sua ascensão à superfície do líquido.
d) **Flotação**. Operação unitária responsável pela separação sólido líquido.

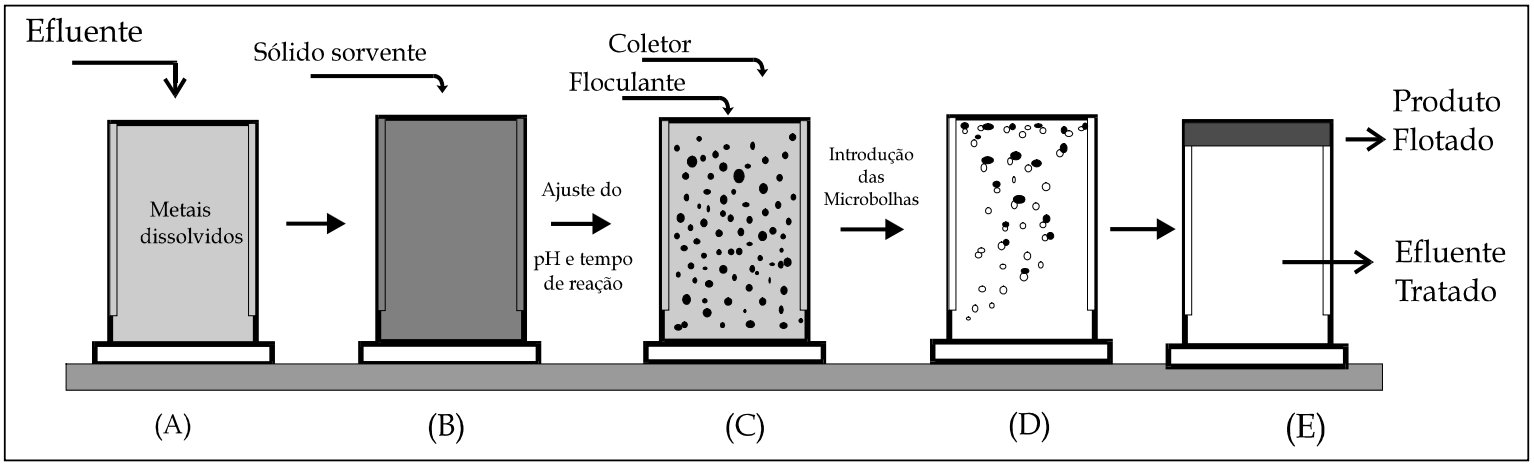

Figura 1. Etapas do processo FPS.(A) Efluente contendo metais pesados dissovidos; (B) Introdução do sólido sorvente e ajuste dos parâmetros ótimos de sorção; (C) Adição de reagentes floculante e coletor; (D) Introdução da água saturada com ar no sistema e (E) Separação total das fases sólido/ líquido.

2.5 Flotação por ar dissolvido (FAD)

No processo FAD microbolhas de diâmetro entre 50 e 100 μm são geradas através da dissolução de ar em água sob elevadas pressões (3-5 atm). A passagem forçada de um volume de água saturada com ar através de uma constrição do tipo venturi à célula de flotação promove a despressurização e liberação das bolhas. Estas aderem-se à fase em suspensão, que ascende à superfície (Bratby e Marais, 1975; Gallios et al., 1995; Solari, 1981). Diversos autores mostram a aplicação da FAD à remoção de metais pesados dissolvidos em efluentes com elevada eficiência (Cooper, 1994; Stalidis, 1989; Zouboulis, 1992).

Os sistemas de flotação a ar dissolvido podem ser classificados de acordo com o método de dissolução do ar utilizado (Gallios et al., 1995; Solari, 1981): sistemas de compressão total, parcial ou do efluente recirculado, como mostra a Figura 2.

O sistema de compressão total do efluente tem a vantagem de operar com pressões menores de saturação (Bratby e Marais, 1977), já que as chances de adesão bolha-partícula são máximas. A desvantagem deste método é que o tratamento de grandes volumes pode resultar em um tamanho excessivo do saturador. Além disso, havendo necessidade de uma etapa prévia de floculação, como ocorre no processo FPS, a compressão e o bombeamento dos flocos pode destruí-los. O sistema de compressão parcial apresenta a mesma desvantagem. Com isso, o sistema de compressão do efluente recirculado tem sido aplicado preferencialmente nos casos em que há etapas de pré-floculação, apesar da reciclagem aumentar a carga hidráulica total do sistema (Solari, 1981, Schneider, 1991).

As etapas fundamentais da FAD são a dissolução do ar na água, a formação das microbolhas e a adesão bolha-partícula.

a) Dissolução do ar

A quantidade teórica de ar que pode ser dissolvida na água é determinada pela Lei de Henry (Glasstone, 1960), postulada como: "a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão à qual está submetido o líquido". Assim, a quantidade teórica de ar disponível para a flotação é dada por:

$$V_a = k \cdot P_a$$

Onde V_a = volume teórico de ar dissolvido por litro de água (mL/L)

k = constante de Henry, que expressa a solubilidade de ar por litro de água à pressão atmosférica, em função da temperatura ($18{,}7.10^{-6}$ m^3/L a 20 °C)

P_s = pressão de saturação (Pa)

Na prática, porém, a quantidade de ar dissolvido depende da eficiência do sistema de dissolução de ar utilizado. Entre os mais comuns encontram-se: (a) injeção de ar na bomba centrífuga prévia ao saturador; (b) injeção de ar comprimido a pressão constante no saturador através de difusores de ar; (c) saturadores com leito nos quais água é percolada através do leito no saturador sob uma atmosfera de ar a pressão constante (Bratby e Marais, 1977).

b) Formação das microbolhas

A formação das microbolhas é o resultado da cavitação da água saturada com ar a altas pressões, quando ocorre uma queda de pressão brusca no momento em que esta passa através de constrições do tipo venturi, por exemplo, existentes entre o saturador e a célula de flotação. Os aparelhos redutores de pressão utilizados industrialmente em FAD são válvulas agulha, placas com orifícios simples e múltiplos e placas em série com orifícios alternados (Solari, 1981).

c) Adesão bolha-partícula

Segundo Vrablik (1959), citado por Schneider (1991), existem três mecanismos em que a adesão entre bolhas e partículas pode ocorrer: (a) adesão da bolha de ar ao floco ou partícula após a colisão entre elas, com a formação de um ângulo de contato; (b) aprisionamento de bolhas no interior dos flocos durante a ascensão das bolhas; (c) absorção de bolhas em um floco após sua formação.

No primeiro caso, a existência de um ângulo de contato implica em um caráter hidrofóbico da partícula. Os demais mecanismos, no entanto, independem das características superficiais da fase sólida, mas são dependentes das características físicas da estrutura dos flocos. A ocorrência dos demais mecanismos cresce com o aumento dos flocos e com a irregularidade destes.

O pequeno tamanho das bolhas em FAD é fundamental. Bolhas pequenas, propiciam a formação de ângulos de contato e são envolvidas com maior facilidade pelos flocos. Além disso, possuem menor velocidade de ascensão em comparação a bolhas maiores, o que torna superior o tempo de residência na unidade de flotação, aumentando a possibilidade de colisão entre bolhas e flocos. As bolhas com diâmetros maiores que 2 mm têm alta velocidade de ascensão, fazendo com que as forças de cisalhamento em aglomerados bolha-partícula sejam fortes ocasionando a quebra dos flocos (Sander, 1994).

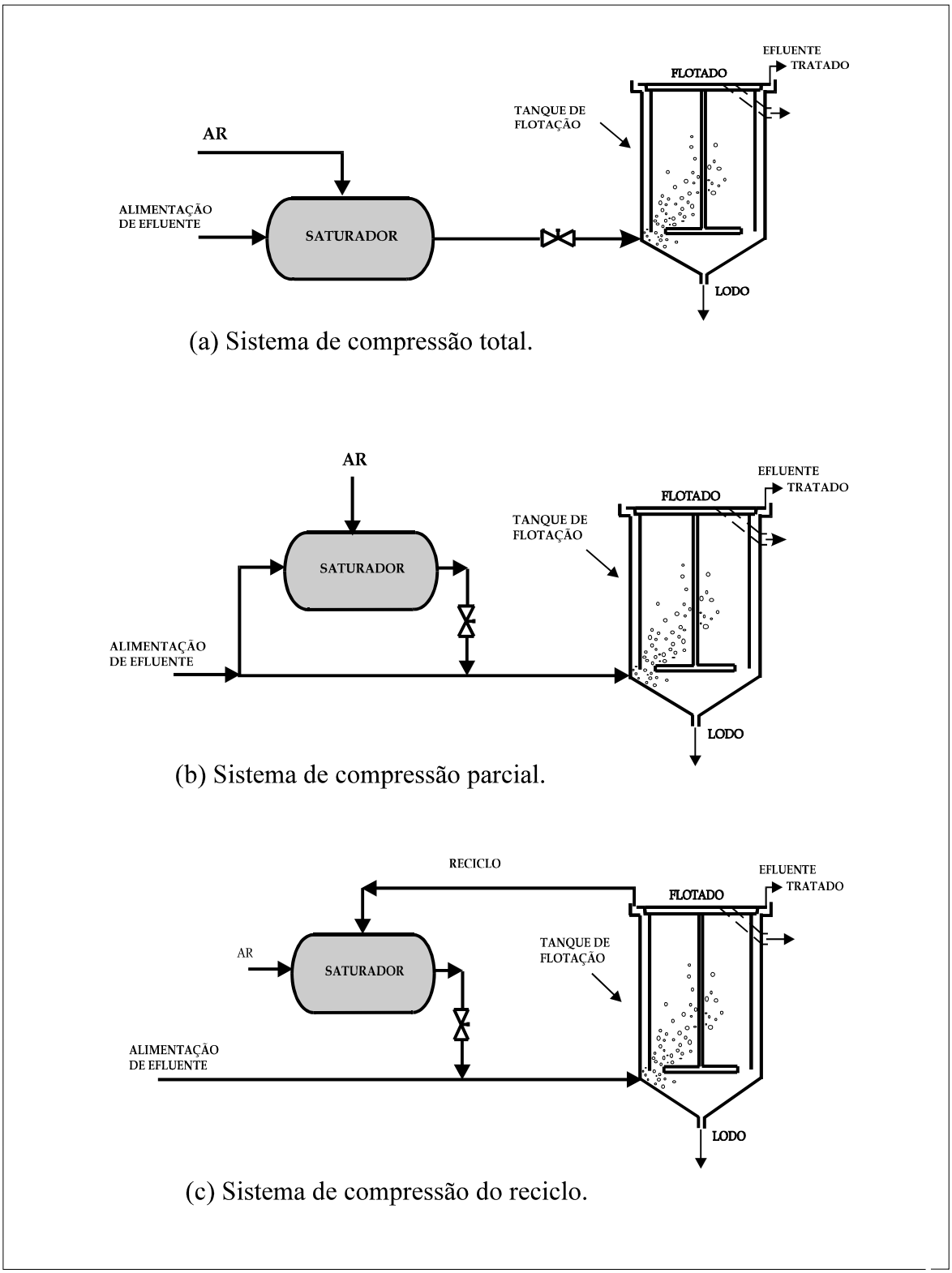

Figura 2. Classificação de sistemas de flotação a ar dissolvido.

2.5.1 Dimensionamento da FAD

O dimensionamento de uma unidade de flotação por ar dissolvido consiste em calcular as dimensões da célula de flotação e do saturador de capacidade compatível com o fluxo de água a tratar.

Um dos parâmetros de essencial importância é a razão ar/sólido (a_s), que governa a taxa de aglomeração bolha-partícula e pode ser obtida através da seguinte equação:

$$a_S = \left(\frac{Q_r \cdot k}{Q_a \cdot C_S} \right) \cdot \left[\left(f \cdot \left(P_S + 1 \right) - 1 \right) \right]$$

Onde Q_r = vazão de reciclo (m^3/h)

Q_a = vazão de alimentação (m^3/h)

k = solubilidade do ar a 1 kgf/cm^2 na temperatura de alimentação (mg/L)

P_S = pressão de operação, manométrica (kgf/cm^2)

f = eficiência de saturação

C_S = concentração de sólidos suspensos (mg/L)

Quando objetiva-se a clarificação do efluente, o cálculo baseia-se na velocidade superficial de flotação dos sistema. Este parâmetro corresponde à velocidade limite do líquido alimentado, na qual os aglomerados bolha-partícula são levados para junto do efluente clarificado (Kuajara, 1983) e é dado por:

$$V = \frac{Q_T}{A}$$

Onde Q_T = vazão total da célula ($Q_a + Q_r$)

A = área superficial da unidade de flotação (m^2)

O valor de V empregado não deve permitir que o sólido floculado agregado às bolhas seja arrastado junto com o efluente clarificado. Percebe-se assim que V e a_s encontram-se profundamente relacionados, já que a taxa de ascensão dos sólidos é função da quantidade de ar adsorvido por estes.

No que diz respeito à escolha de a_s, esta dependerá de uma otimização econômica das variáveis envolvidas no custo de operação (pressão e reciclo) e de capital (área da célula) do processo (Solari, 1981).

O bom dimensionamento do saturador é fundamental para a operação eficiente do sistema FAD, sendo este baseado na pressão de saturação e no fluxo volumétrico de ar requerido. Neste contexto, Bratby e Marais (1977) realizaram um estudo detalhado abrangendo os processos de clarificação e espessamento, através do qual analisaram sob o ponto de vista econômico estas duas alternativas. De acordo com estes autores, o sistema de dissolução de ar que apresenta maior eficiência é o que envolve a utilização de uma coluna empacotada em comparação ao borbulhamento e à injeção na bomba do saturador. Esse sistema pode ser aplicado ao tratamento de águas claras, sem sólidos em suspensão que possam causar obstrução do leito, já que seu rendimento depende da área por volume de leito (Solari, 1981).

Bratby e Marais encontraram que, para um sistema de dissolução empregando coluna empacotada com anéis Raschig, tem-se que a massa de ar precipitado na redução de pressão (a_p), por litro de alimentação do saturador, é dada por:

$$a_P = 19{,}5 \cdot P_S \qquad \text{(mg/L)}$$

Onde P_S = pressão de saturação em atm.

2.6 Flotação e sedimentação

O método convencional de remoção de íons é a precipitação-sedimentação, que baseia-se na adição de uma base para a formação do hidróxido precipitado com o uso de floculantes para acelerar a separação sólido/líquido. Apesar de amplamente utilizado, este método apresenta restrições quando comparado à flotação, tecnologia de uso cada vez mais freqüente.

O tratamento de diferentes efluentes por estes dois processos tem mostrado que ambos apresentam soluções clarificadas com boa qualidade. Apesar da FAD não ser aplicada ao tratamento de soluções com turbidez superior a 100 NTU (Edzwald e Malley, 1991), esta produz um efluente com menor turbidez residual que a sedimentação. A maior vantagem da FAD consiste em sua rápida cinética de tratamento, que permite a operação de instalações industriais compactas (Solari, 1981).

A sedimentação necessita de grandes tempos de residência (de 20 min a 4 horas), enquanto a flotação opera com tempos de 5 min (Edzwald e Malley, 1991). Além disso, no processo convencional, a precipitação dos íons é incompleta, não há estabilidade do precipitado e o teor de água na lama é alto (Rubio e Tessele, 1997). Para aumentar a velocidade de sedimentação dos sólidos, normalmente são adicionados reagentes floculantes. Na flotação, estes compostos nem sempre são necessários, dependendo do sólido a ser removido.

A flotação de precipitados, estudada por diversos autores (Cooper, 1994; Stalidis, 1989; Bencke, 1987), mostrou ser efetiva na remoção de metais pesados sob forma de hidróxidos e sulfetos. Estudos envolvendo a sorção de íons em sólidos reativos revelam resultados significativos e contribuem para o novo conceito de sorção-flotação da técnica FPS, que possui vantagens principalmente em relação à cinética de reação e à área física da unidade de tratamento.

Entretanto, é importante ressaltar que a aplicação em escala industrial da flotação por ar dissolvido requer um eficiente controle operacional, devido às seguintes desvantagens deste processo: variações na razão ar/ sólido; ineficiência do saturador em função do tempo (corrosão); problemas de desgaste dos constritores de fluxo (válvulas do tipo venturi ou agulha); variações na qualidade da água; efeito da temperatura na dissolução do gás na água; falha no processo de remoção dos sólidos e problemas na capacidade de carregamento de agregados muito volumosos.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e reagentes

Material sorvente. Uma amostra do rejeito de beneficiamento de carvão proveniente da Mina do Butiá do Leste (Copelmi), RS, foi coletada no lavador de Recreio e cominuída a 43 μm em laboratório, utilizando um moinho de bolas. Este material corresponde à uma fração rejeitada no processo de jigagem (jigue Baum) do tratamento de separação gravimétrica do carvão e seu destino final é a deposição nas cavas de mineração (10000 ton/mês). Em função de que o conteúdo de pirita é elevado neste material, o rejeito é chamado de rejeito piritoso (RP).

Reagentes. Os reagentes de pureza analítica empregados na preparação de soluções sintéticas contendo metais pesados foram: $CuSO_4.5H_2O$ (Reagen), $NiSO_4.6H_2O$ (Synth), $ZnSO_4.7H_2O$ (Synth), NaCN (Ecibra), NaOCl (Synth) e Oleato de Sódio (Reanal). Como floculante, utilizou-se Bufloc 606, polímero aniônico dos Laboratórios Buckman. A solução para ajuste do pH foi preparada com NaOH e água deionizada. As soluções sintéticas contendo os íons foram preparadas com água de abastecimento público de Porto Alegre. HNO_3 foi utilizado para conservação das amostras coletadas do efluente clarificado.

Filtros. Foram utilizados filtros qualitativos Fisherbrand de porosidade fina da Fisher Scientific.

Equipamentos. Balança analítica Sartorius, modelo BP2105. Medidor de pH Analion, modelo PM608. Agitador Marconi e bomba para o sistema de filtração a vácuo. Para os ensaios FAD, utilizou-se um turbidímetro HACH, modelo 2100, e uma unidade laboratorial FAD (vide Figura 4, pág. 26), composta por saturador (2,2 L capacidade) e célula de flotação (1,5 L capacidade).

3.2 Métodos

Os métodos de análises e procedimentos empregados na parte experimental são descritos a seguir.

3.2.1 Análises

As análises realizadas dos efluentes tratados foram: determinação de Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++}, íons cianeto e turbidez residual. As concentrações dos íons de metais pesados foram

determinadas por absorção atômica, no Laboratório de Solos da UFRGS. As análises de cianeto foram realizadas pelo método descrito no Standard Methods (1996), apresentado no Anexo 2.

3.2.2 Caracterização do sólido sorvente

As principais características do rejeito piritoso e suas propriedades físicas encontram-se relacionadas a seguir.

- Origem: Mina do Butiá do Leste - Camada Superior (Copelmi Mineração)
- Tipo de Material: Rejeito Primário de Jigagem do lavador de Recreio.
- Tratamento de separação gravimétrica utilizando água e pulsos de ar, em jigue Baum, com pH da água de jigagem entre 3 e 4.
- Quantidade mensal produzida : ≅ 10.000 ton
- Granulometria do rejeito produzido: 50 mm
- Granulometria do rejeito enviado para os testes, após moagem em laboratório: 248μm.
- A amostra enviada foi cominuída a < 0,043 mm em um moinho de bolas.
- Teor de cinzas (base seca): 61% (Copelmi); 64% (UFRGS)
- Massa específica aparente (d): 689 kg/m^3
- Massa específica real (ρ): 2327 kg/m^3
- Porosidade (ε): 0,7
- Área Superficial (S): 147,2 m^2/kg.

A área superficial foi determinada experimentalmente pelo método de Van Den Hul e Lyklema (1968), por absorção do corante azul de metileno. Os valores de densidade e porosidade foram determinados experimentalmente por métodos convencionais de medição. A distribuição granulométrica do rejeito foi realizada empregando-se um medidor de espalhamento da luz laser (Malvern modelo System 3601) e é mostrada na Figura 3**.** A análise de difração de raios-X detectou a presença de caulinita, calcita, quartzo, pirita e argilo minerais. A Tabela 3 apresenta a análise qualitativa realizada no Laboratório de Geoquímica Ambiental da UFRGS.

Tabela 3. Análises de enxofre, cinzas e umidade do rejeito do carvão.

Análise	Valor Percentual (%)
Teor de Enxofre	
Total bs	7,1
Pirítico bs	6,4
Sulfático bs	0,6
Orgânico bs	0,1
Cinzas bs	64,1
Umidade Total	2,6

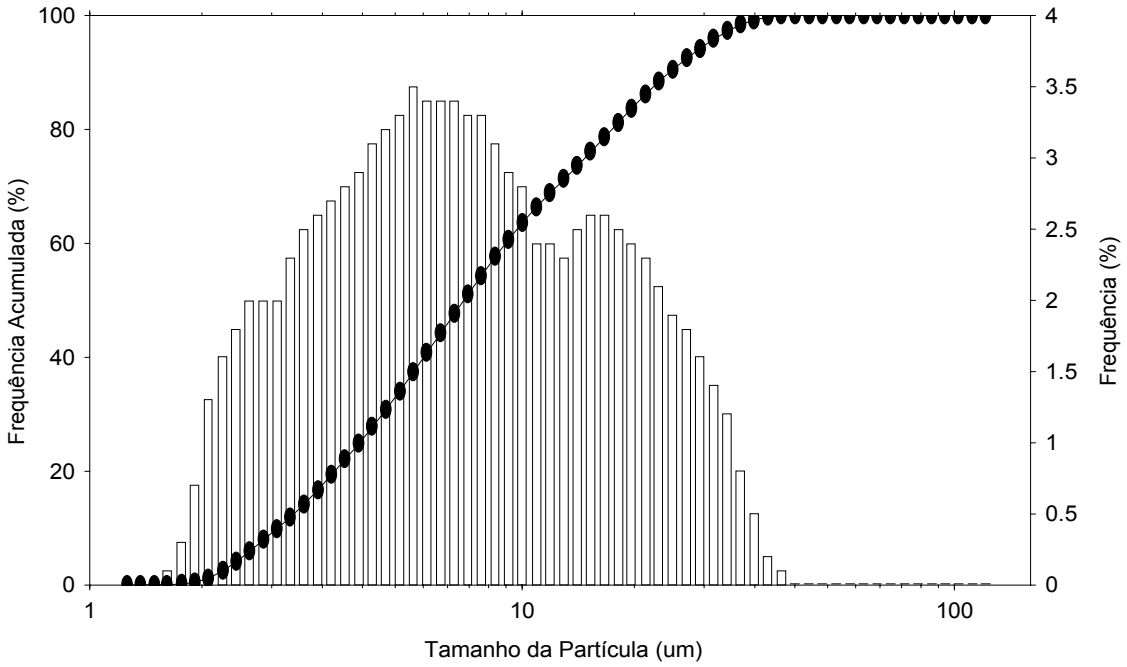

Figura 3. Histograma da distribuição granulométrica das partículas e curva das frações acumuladas.

3.2.3 Estudos de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados em frascos de vidro de 100 mL com soluções sintéticas contendo uma mistura dos íons Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++} (2 mg/L de cada) e concentrações variadas de rejeito piritoso (RP). O pH foi ajustado após adição do RP, com soluções de NaOH e a sorção dos íons pelo rejeito foi realizada nos frascos agitados durante o tempo de residência indicado para cada ensaio. Na filtração, utilizaram-se filtros que não retêm metais pesados. As alíquotas da solução tratada foram acidificadas com HNO_3 50% e analisadas por absorção atômica. A sorção de cada íon pelo sólido sorvente foi determinada pela diferença entre a concentração dos íons analisada em amostras recolhidas antes da adição do RP e depois de decorrido o tempo de reação.

3.2.3.1 Planejamento do estudo experimental

Em função dos objetivos do estudo definiram-se as variáveis de resposta como sendo as concentrações de Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++} no final do processo. Tal escolha priorizou os critérios e padrões de emissão da legislação do Rio Grande do Sul, que são: 0,5 mg/L de Cu^{++}, 1,0 mg/L de Zn^{++} e 1,0 mg/L de Ni^{++} (SSMA, 1989).

Uma vez conhecidas as variáveis de resposta de interesse, listou-se o conjunto dos parâmetros de processo que afetam as mesmas: pH, concentração de rejeito, tempo de reação, tipo de sólido sorvente, filtro, modo de agitação. Deste conjunto elegeram-se os fatores controláveis, que são ensaiados no experimento: pH, concentração de rejeito piritoso (CRP) e tempo de reação (t). A priorização dos fatores controláveis foi realizada com o uso de uma matriz de planejamento da otimização experimental (Echeveste e Ribeiro, 1995), que leva em consideração o efeito dos parâmetros do processo sobre as variáveis de resposta, as interações entre os parâmetros de processo e a interação entre os parâmetros de processo e os fatores de ruído. Os fatores mantidos constantes durante os ensaios foram: filtro, tipo de sólido e modo de agitação. O intervalo de estudo dos fatores controláveis foi definido com objetivo de permitir a investigação de toda a região de interesse. Esta escolha teve como base o conhecimento da amplitude operacional que pode ser atingida, os valores pesquisados em literatura e estudos preliminares (Rubio e Tessele, 1997; Tessele et al., 1997).

Em base à informação obtida do processo FAD (Matis, 1995; Zouboulis et al., 1992; Matis et al., 1989; Solari, 1981), e levando-se em consideração algumas restrições experimentais, os ensaios foram planejados segundo o método de Projeto de Experimentos. Este método permite estruturar uma seqüência de ensaios que atenda os objetivos pré-estabelecidos de maneira confiável, eficiente e econômica (Montgomery, 1984).

A matriz experimental ensaiada inicialmente foi um projeto composto de segunda ordem, formado por um fatorial 2^3 (cubo) e pontos externos (estrela), mais quatro pontos centrais, totalizando 18 ensaios. Esta matriz foi dividida em dois blocos equilibrados, a fim de tornar viável a realização dos ensaios em dois dias. As seqüências foram executadas com uma repetição completa, totalizando 36 ensaios. A ordem destes foi aleatorizada, de forma a distribuir o efeito dos fatores de ruído.

A Tabela 4 mostra os níveis estudados para cada fator controlável.

Tabela 4. Relação dos parâmetros de processo estudados e níveis de teste.

Parâmetro do Processo	Intervalo de Estudo	Níveis Testados				
		N1	N2	N3	N4	N5
pH	6,5 - 12,5	6,5	7,3	8,4	10,0	12,5
Concentração de rejeito piritoso (mg/L)	250 - 750	250	312	404	542	750
Tempo de sorção (min)	3 - 40	3	8	14	25	40

A divisão dos experimentos em blocos mostrou-se importante, pois a variável blocos apareceu como significativa. Apesar disso, em virtude do modelo estatístico escolhido, o efeito dos blocos pôde ser separado do erro experimental, possibilitando uma análise muito mais precisa do efeito dos diversos fatores. Também ocorreram algumas parcelas perdidas, mas como realizaram-se repetições, tal fato não prejudicou a análise dos resultados. Uma vez coletados os dados, foram utilizadas rotinas de regressão linear múltipla (Montgomery, 1984) para fazer a modelagem individual das variáveis de resposta em função dos fatores controláveis.

Na modelagem das variáveis de resposta em função dos fatores controláveis, trabalhou-se com níveis codificados dos fatores controláveis (vide Tabela 5), pois tal artifício facilita a análise estatística dos dados (Caten, 1995).

Os níveis reais (NR) dos fatores controláveis são convertidos em níveis codificados (NC), de acordo com a seguinte equação:

$$NC = \frac{NR - MI}{\left(LSI - LII/2\right)}$$

onde MI representa a média do intervalo investigado;

LSI representa o limite superior do intervalo investigado;

LII representa o limite inferior do intervalo investigado.

Tabela 5. Níveis reais e codificados dos fatores controláveis.

Fatores Controláveis	Níveis Reais	Níveis Codificados
pH	6,5 - 12,5	-1 - +1
Concentração de rejeito piritoso (mg/L)	250 - 750	-1 - +1
Tempo de sorção (min)	3 - 40	-1 - +1

Através da modelagem individual das variáveis de resposta foi possível quantificar o efeito dos fatores controláveis sobre cada uma destas. Com isso pôde-se identificar o ajuste ótimo dos fatores controláveis para cada variável de resposta separadamente.

A fim de se obter uma solução conciliatória para as três variáveis de resposta, foi utilizado um método de otimização global. Esse último busca encontrar o ajuste que representa o melhor compromisso, considerando todas as variáveis de resposta e ponderando as suas importâncias relativas.

Devido à imprecisão na análise do íon cobre, foram priorizadas as variáveis de resposta correspondentes ao zinco e ao níquel, que tiveram sua importância relativa dobrada em relação ao cobre.

Na realização da otimização global fez-se uso da Função de Perda Quadrática Multivariada (Ribeiro e Elsayed, 1994). Esta função de perda buscou avaliar a perda ocorrida no processo devido aos desvios dos valores considerados ideais, isto é, cada vez que um valor real desvia-se do seu alvo, ela provoca uma perda proporcional ao quadrado deste desvio. A Função de Perda Quadrática consiste em:

$$Z = \sum_{j=1}^{J} w_j \cdot \left(\hat{y}_j - T_j \right)^2$$

onde Z é a função a ser minimizada (para cada ajuste dos fatores controláveis pode-se obter um valor estimado de Z);

w_j são pesos que levam em conta a unidade e a importância relativa de cada variável de resposta;

T_j é o valor ideal para a variável de resposta j;

$\hat{y}_j$ é a estimativa da média da variável de resposta j (modelo de regressão múltipla).

A função de perda utilizada neste estudo refere-se a variáveis de resposta do tipo menor-é-melhor, quando o valor ideal para estas é zero. A partir da função de perda descrita utilizaram-se rotinas de programação linear para identificar o ajuste ótimo global. O ajuste ótimo global foi aquele que minimizou a função perda, ou seja, aquele que melhor atendeu simultaneamente o conjunto das variáveis de resposta.

3.2.4 Flotação por ar dissolvido

A Figura 4 apresenta o equipamento empregado nos estudos FAD. O saturador utilizado nos ensaios é provido de uma placa porosa que fica submersa no líquido e tem a função de dissolver o ar injetado sob pressão constante. A injeção de ar através desta placa por um tempo mínimo de 30 min permitiu atingir a dissolução de ar suficiente para a realização dos ensaios. A concentração de sólidos (500 mg/L), o pH (10,2) e o tempo de reação (7 min) foram definidos a partir do estudo de sorção descrito no item 3.2.3. Os ensaios foram realizados com soluções sintéticas contendo uma mistura dos íons Cu, Zn e Ni (concentração inicial de 2 mg/L de cada íon) e com o efluente da galvanoplastia Micheletto. A cada ensaio, o pH foi ajustado após a introdução do rejeito piritoso, para garantir a não precipitação dos íons como hidróxidos.

O floculante e o reagente coletor foram adicionados ao sistema após os 7 min de tempo de reação. Aplicaram-se 30 s de agitação rápida para homogeneização dos reagentes na solução e 40 s de agitação lenta, para possibilitar a formação dos flocos. A etapa subseqüente foi a injeção de um volume previamente definido de água saturada com ar (taxa de reciclo) na

célula de flotação, através da válvula do tipo venturi. Foram realizados testes com taxas de reciclo de 20, 15 e 10%; concentrações de floculante que variaram entre 0,05 e 0,50 mg/L; concentrações de oleato de sódio de 10^{-6}, 5.10^{-6} e 10^{-5} M e pressões de saturação entre 2 e 6 atm.

A eficiência do processo foi avaliada pela turbidez residual e pela análise da concentração dos íons em solução por absorção atômica antes e após o processo, considerando o volume de água saturada introduzido no reciclo. Antes de cada ensaio, 20 mL de solução foram coletados como branco, tendo como volume final alimentado 980 mL de efluente sintético para os testes FAD.

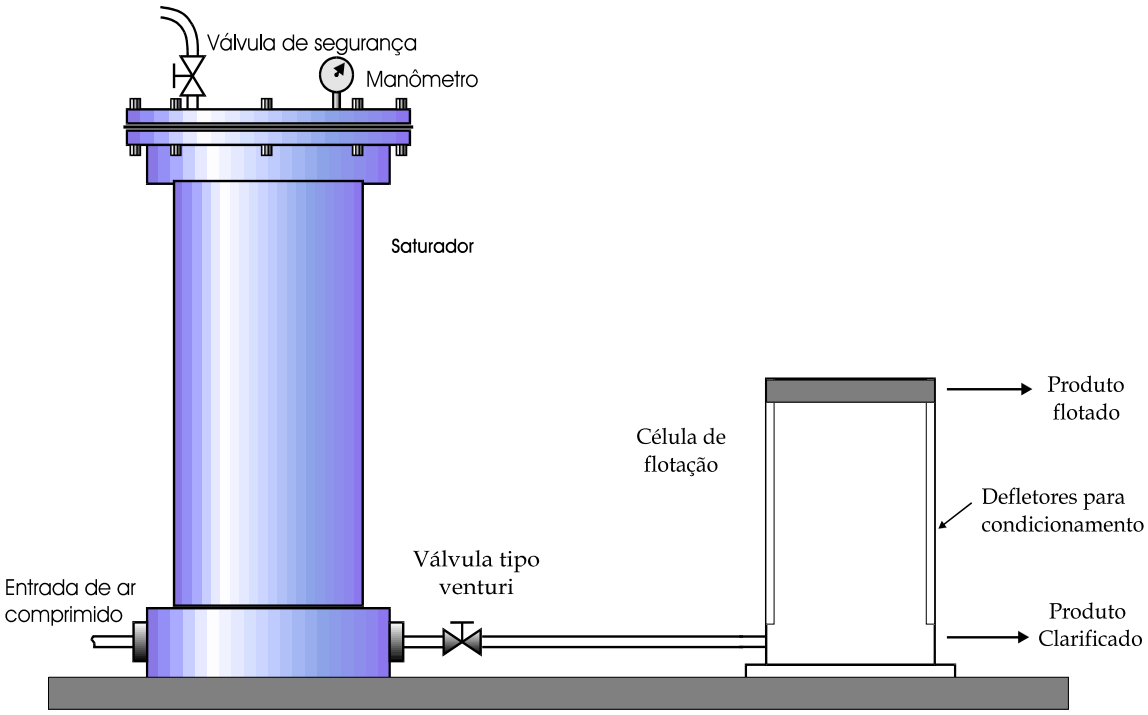

Figura 4. Unidade laboratorial de flotação por ar dissolvido (FAD).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente são apresentados os resultados do estudo experimental de sorção, incluindo os testes comprovatórios e as isotermas de sorção. Os resultados dos estudos de flotação a ar dissolvido (FAD) foram subdivididos da seguinte forma: estudo dos parâmetros químicos (concentração de reagentes floculante e coletor), parâmetros operacionais (taxa de reciclo e pressão de saturação), interferência de íons cianeto no processo sorção-flotação, estudos FPS com efluente real e de recirculação do rejeito de carvão.

4.1 Estudo de sorção

A seguir são apresentados os modelos de regressão que representam o comportamento da sorção dos íons em função dos fatores controláveis ensaiados no experimento. Os modelos de regressão foram gerados relacionando as variáveis de resposta com os níveis codificados dos fatores controláveis.

4.1.1 Modelo para a concentração de zinco (níveis codificados)

$$ZnC = 0{,}20819 - 0{,}270281 \cdot pHC + 0{,}194616 \cdot TRC + 0{,}630141 \cdot pHC^2 + 0{,}476554 \cdot pHC \cdot TRC$$

onde pHC e TRC são os valores codificados do pH e do tempo de reação. $R^2 = 0{,}7048$

O coeficiente de determinação R^2 do modelo de regressão indica que o modelo ajustado explica 70,5% da variabilidade da variável de resposta zinco. O restante da variabilidade é devido a fatores que não foram controlados durante o experimento mas que influenciaram a variável de resposta.

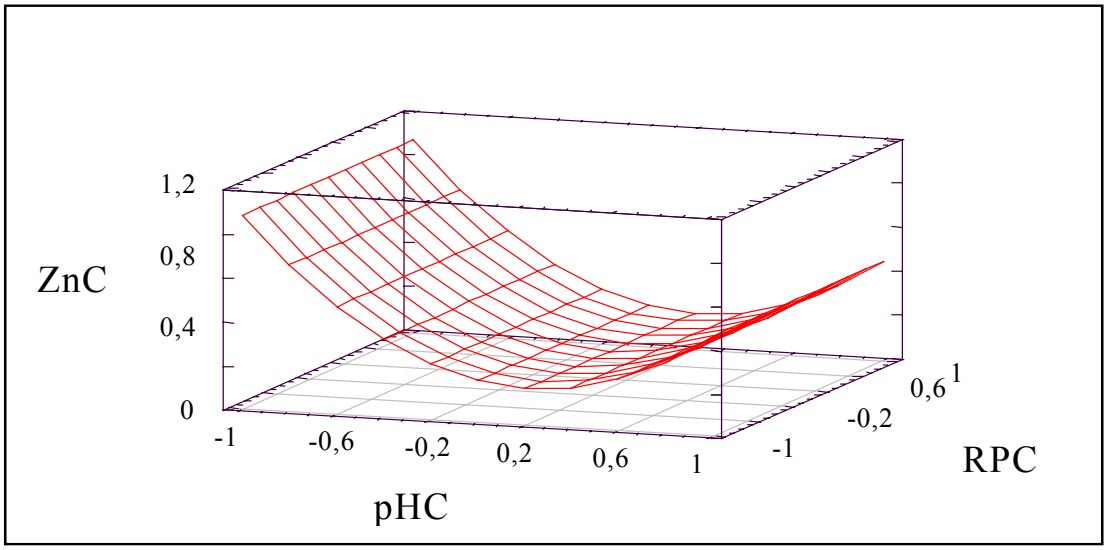

Figura 5. Curva tridimensional (de dois fatores) representando a variação da concentração residual de zinco (ZnC) em função dos fatores controláveis pH (pHC) e concentração de rejeito piritoso (RPC). Tempo de reação, 18 min.

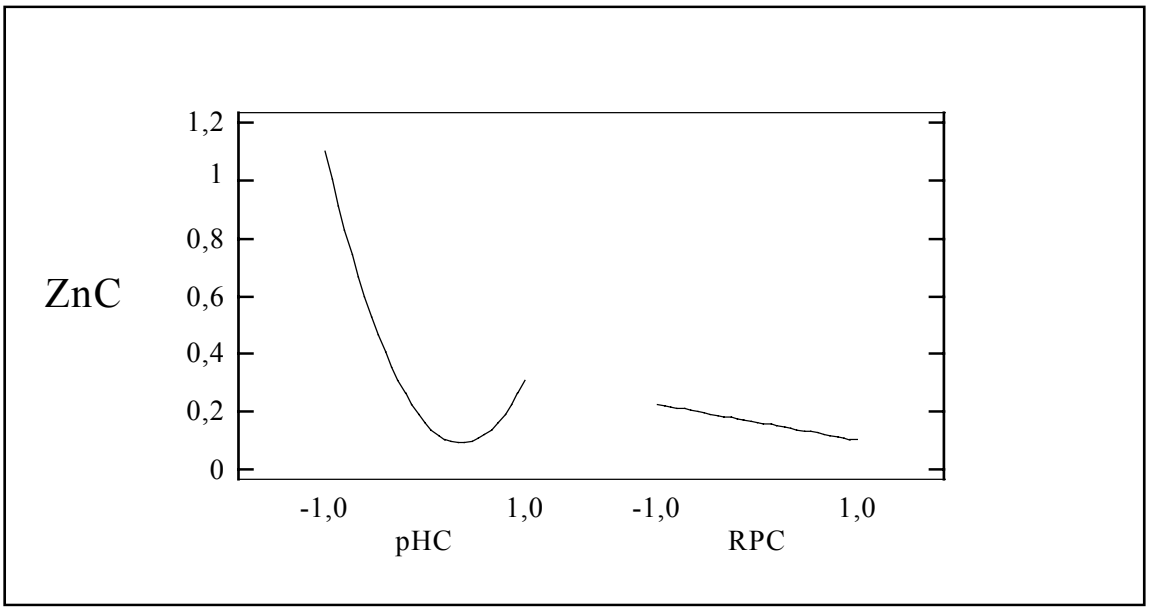

Figura 6. Efeito dos fatores controláveis pH e concentração de rejeito sobre a variável de resposta zinco (ZnC). Tempo de reação, 18 min.

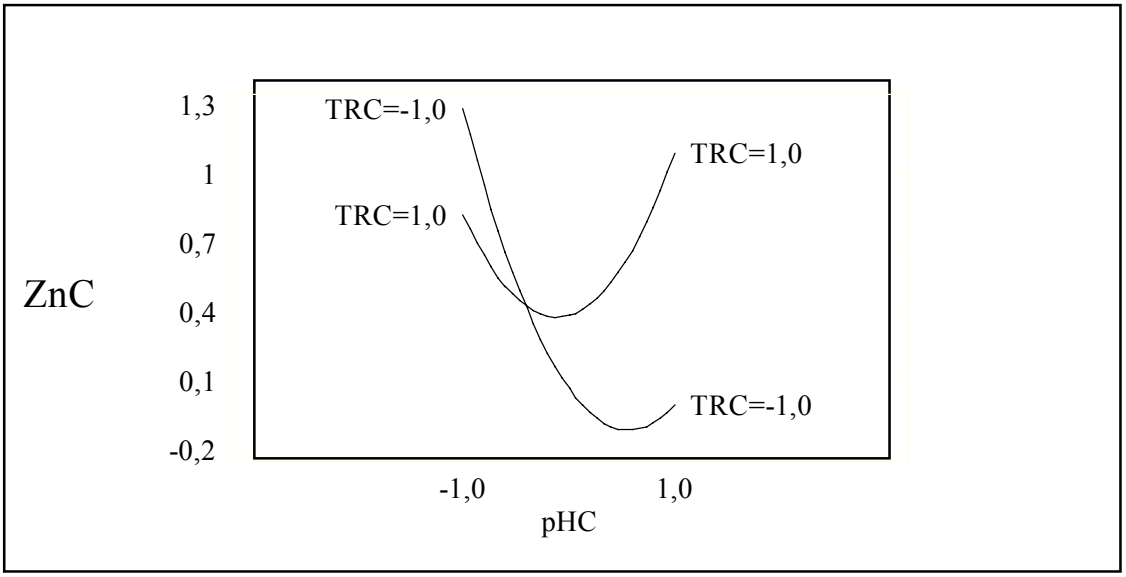

Figura 7. Variação da concentração residual de zinco em função dos fatores controláveis pH e tempo de reação. Concentração de rejeito piritoso, 452 mg/L.

A Figura 5 mostra que a concentração de rejeito piritoso não tem um efeito significativo na sorção, já que a variação da mesma não implica em uma diminuição acentuada na concentração final de zinco na solução. Entretanto, observa-se efeito contrário em relação ao pH, quando há variação considerável da concentração final deste íon metálico (vide Figura 6). De acordo com a Figura 7, o efeito do pH depende do nível em que se encontra o tempo de reação, confirmando a existência de uma interação entre os fatores controláveis pH e tempo de reação, como mostrado no modelo de regressão. A Tabela 6 mostra o ajuste ótimo encontrado para a variável de resposta zinco.

Tabela 6. Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta zinco.

Fator Controlável	Ajuste Ótimo	
	Número Codificado	Número Real
pH	0,4	10,14
Tempo de sorção (min)	-0,6	7

4.1.2 Modelo para a concentração de níquel (níveis codificados)

$$NiC = 0{,}341005 - 0{,}903495 \cdot pHC - 0{,}159994 \cdot RPC + 0{,}45257 \cdot pHC^2$$

onde pHC e RPC são os valores codificados do pH e da concentração de rejeito piritoso.

$R^2 = 0{,}9005$

Observa-se que a variável de resposta níquel diminui com o aumento dos níveis do fator controlável pH (vide Figura 8). Isto significa que melhores resultados são obtidos aplicando-se valores de pH elevados, como pode ser visualizado na Figura 9. Concentrações maiores de rejeito piritoso possibilitam o alcance de melhores índices de sorção da variável de resposta em estudo, isto é, menores valores da concentração final de níquel. Neste caso o efeito do tempo de reação não foi significativo, como pode ser observado no modelo de regressão. O ajuste ótimo dos fatores controláveis em função da concentração de níquel encontra-se na Tabela 7.

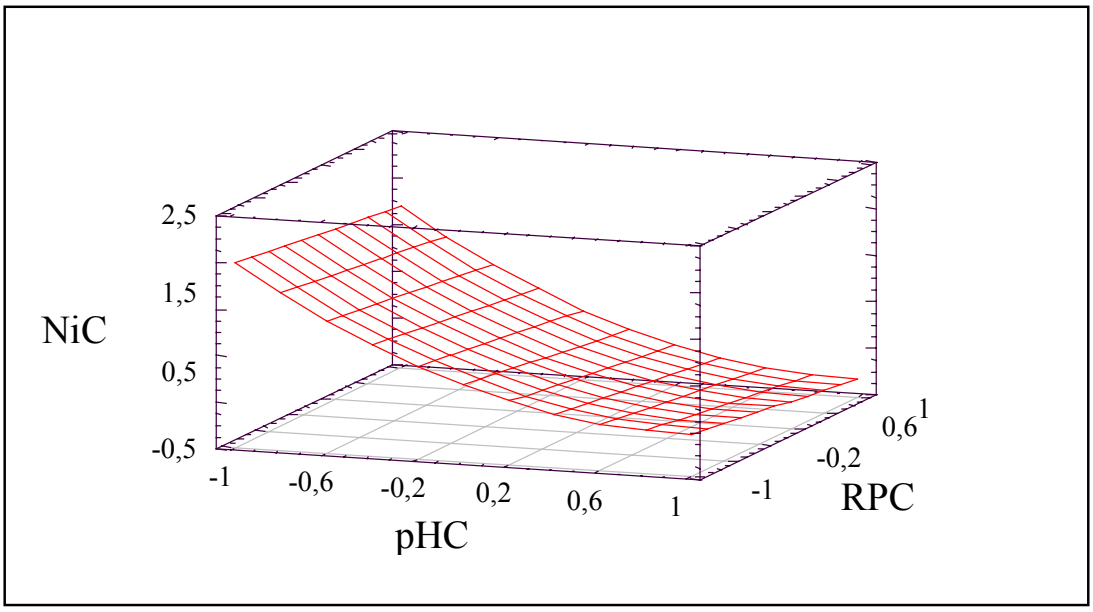

Figura 8. Curva tridimensional (de dois fatores) representando a variação da concentração residual de níquel (NiC) em função dos fatores controláveis pH (pHC) e concentração de rejeito piritoso (RPC). Tempo de reação, 18 min.

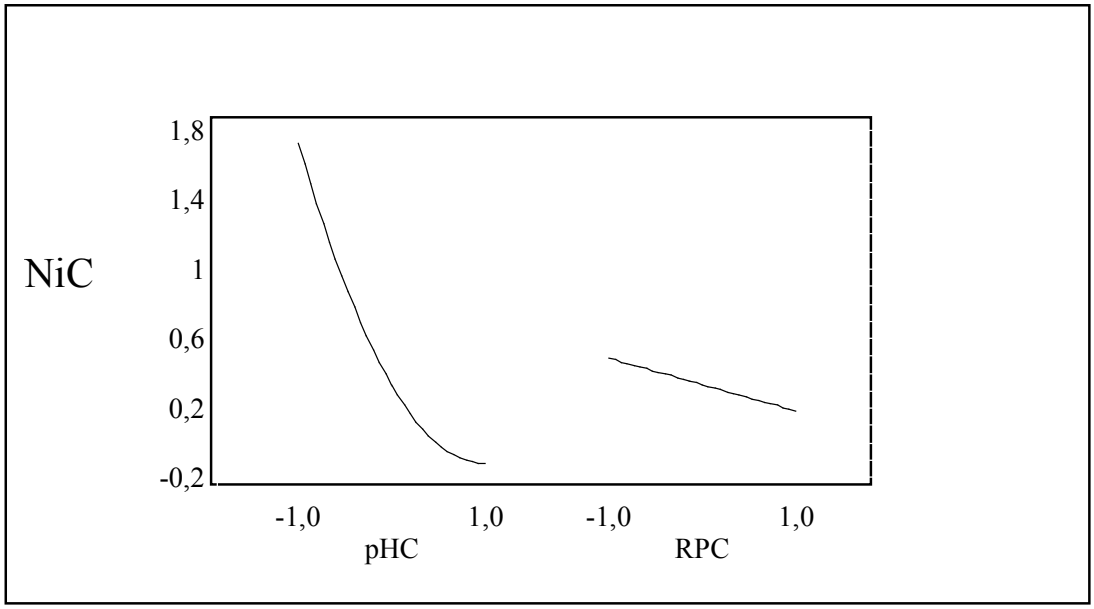

Figura 9. Efeito dos fatores controláveis pH e concentração de rejeito sobre a variável de resposta níquel (NiC). Tempo de reação, 18 min.

Tabela 7. Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta níquel.

Fator Controlável	Ajuste Ótimo	
	Número Codificado	Número Real
pH	0,4	10,14
Concentração de rejeito (mg/L)	0,4	550

4.1.3 Modelo para concentração de cobre (níveis codificados)

$$CuC = 0{,}179282 - 0{,}117348 \cdot pHC + 0{,}0887761 \cdot TRC - 0{,}173253 \cdot pHC \cdot RPC$$

onde pHC, TRC e RPC são os valores codificados do pH, do tempo de reação e da concentração de rejeito piritoso. $R^2 = 0{,}24$

O modelo de regressão encontrado mostra que os três fatores controláveis estudados são significativos no processo de sorção do íon cobre. Observa-se nas Figuras 10, 11 e 12 que melhores resultados são obtidos aplicando-se níveis elevados de pH e de concentração de rejeito piritoso e baixos níveis de tempo de sorção (vide Tabela 8).

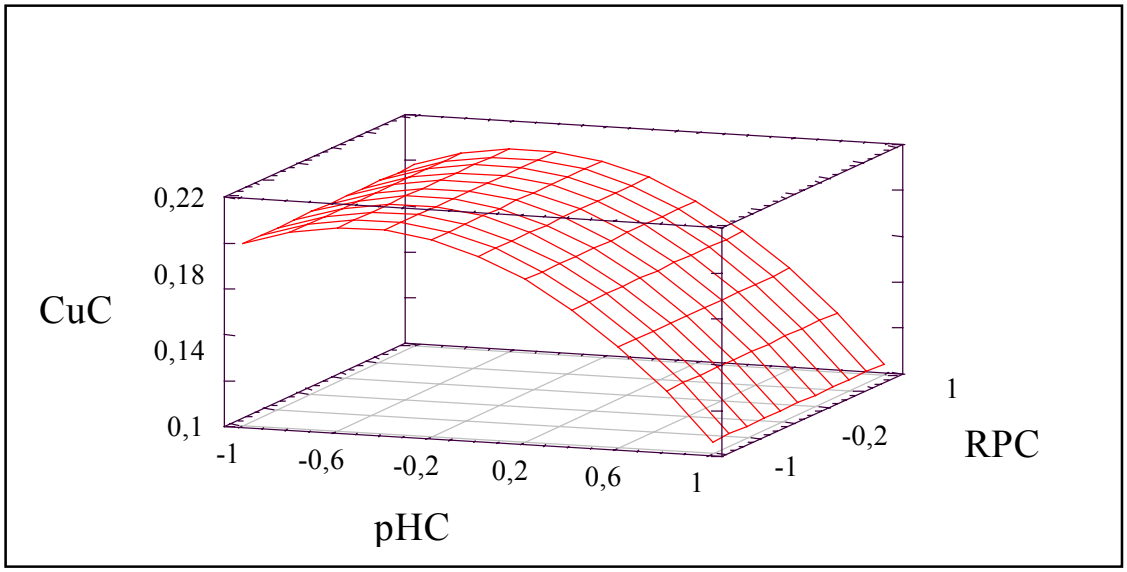

Figura 10. Curva tridimensional (de dois fatores) representando a variável de resposta cobre (CuC) em função dos fatores controláveis pH (pHC) e concentração de rejeito piritoso (RPC). Tempo de reação, 18 min.

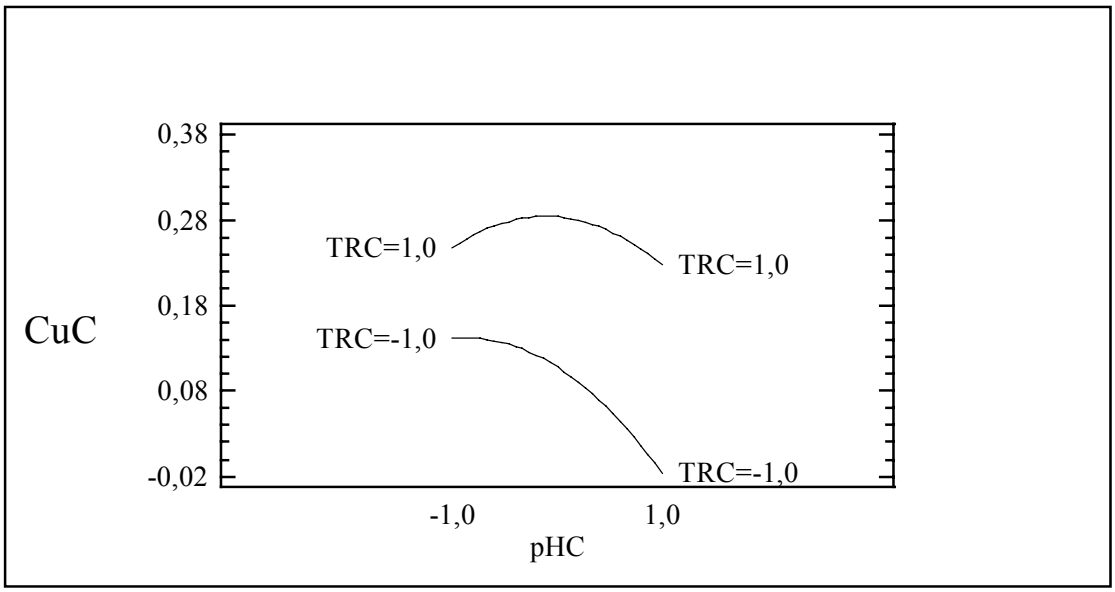

Figura 11. Variação da concentração residual de cobre (CuC) em função dos fatores controláveis pH (pHC) e tempo de reação (TRC). Concentração de rejeito piritoso, 452 mg/L.

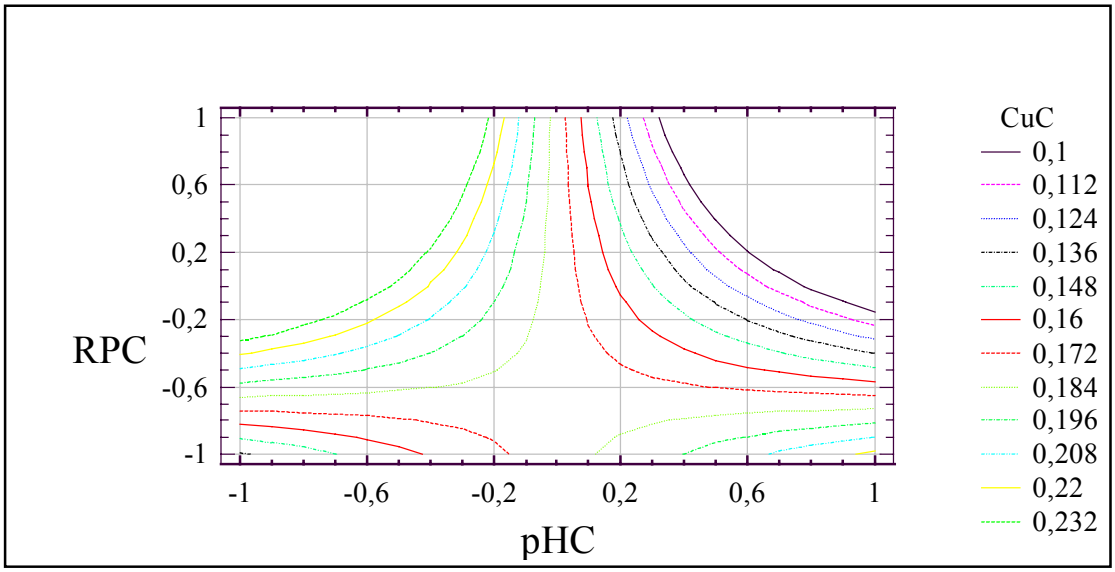

Figura 12. Curvas de isovalores para a variável de resposta cobre.

Tabela 8. Ajuste ótimo dos fatores controláveis para a variável de resposta cobre.

Fator Controlável	Ajuste Ótimo	
	Número Codificado	Número Real
pH	0,6	10,7
Tempo de residência (min)	-0,6	7
Concentração de rejeito (mg/L)	0,6	600

4.1.4 Ajuste global

Realizado o ajuste ótimo para cada variável de resposta separadamente, apresenta-se nesta etapa a otimização simultânea de todas as variáveis de resposta resultante da aplicação da função de Perda quadrática Multivariada aos dados (vide Tabela 9).

Tabela 9. Ajuste global para os fatores controláveis.

Fator Controlável	Ajuste Ótimo	
	Número Codificado	Número Real
pH	0,6	10,7
Tempo de residência (min)	-0,6	7
Concentração de rejeito (mg/L)	0,6	600

As Figuras 13, 14 e 15 apresentam Função de Perda Quadrática Multivariada em função de cada fator controlável.

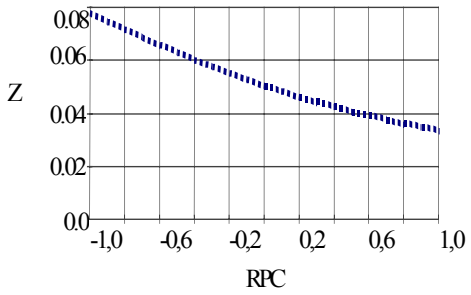

Figura 13. Perda (Z) em função do fator controlável concentração de rejeito piritoso. Condições: pH 10,7 ; tempo de reação 7 min.

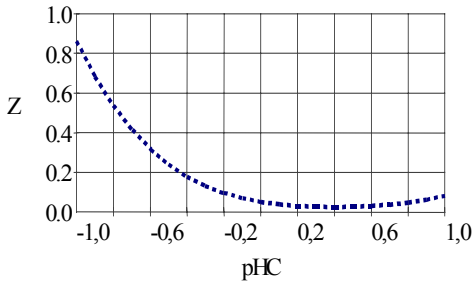

Figura 14. Perda (Z) em função do fator controlável pH. Condições: concentração de rejeito piritoso 600 mg/L ; tempo de reação 7 min.

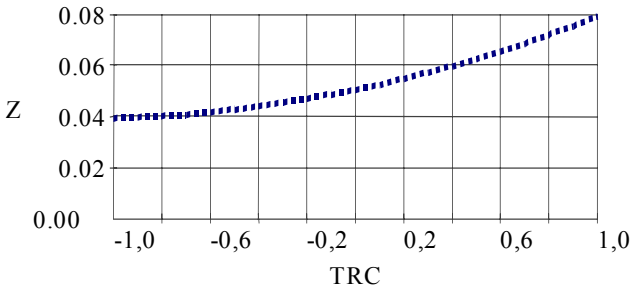

Figura 15. Perda (Z) em função do fator controlável tempo de sorção. Condições: concentração de rejeito piritoso 600 mg/L ; pH 10,7.

Considerando os resultados da otimização, foi possível conhecer e quantificar o efeito do pH, tempo de reação e concentração de rejeito piritoso sobre a concentração final de zinco, cobre e níquel. O ajuste ótimo destes parâmetros foi identificado priorizando tanto o estudo experimental de sorção apresentado, quanto a menor geração de resíduos e menor consumo de reagentes possível sem afetar a eficiência de remoção dos íons. A partir dos modelos de regressão das variáveis de resposta, observou-se que o emprego de 500 mg/L de sólido sorvente (ao invés de 600 mg/L) e de pH 10,2 (ao invés de 10,7) permite estimar concentrações finais de cobre em 0,05 mg/L, de zinco em 0,01 mg/L e de níquel em 0,02 mg/L. Estes valores encontram-se bem abaixo dos limites estipulados pela legislação ambiental, permitindo a aplicação dos parâmetros de processo descritos. Cabe lembrar que o modelo estatístico desenvolvido trabalhou com uma função de perda do tipo menor-é-melhor, visando obter concentração final zero dos metais na solução tratada. Dessa forma, os valores ótimos dos fatores controláveis mostrados na Tabela 9 podem sofrer uma leve alteração, já que o fundamental é respeitar o limite de emissão dos metais nos corpos d'água. Optou-se assim pela escolha dos seguintes níveis para os fatores controláveis: pH 10,2; concentração de rejeito piritoso 500 mg/L; tempo de reação de 7 min.

Os diversos mecanismos responsáveis pela adsorsão dos íons de metais pesados são os seguintes:

1. Atração eletrostática em meio ácido entre as espécies Me^{+2} e os sítios superficiais ionizados presentes nas distintas espécies mineralógicas (SiO^-, S^{-2}, COO^-);
2. Adsorção química entre as espécies hidrolisadas do tipo $Me(OH)^+$ e os sítios SiO^-, S^{-2} etc. (Fuerstenau, 1982; Zouboulis, 1992). Este mecanismo é válido no intervalo de pH onde estas espécies estão presentes (por exemplo, Cu entre pH 5 e 5,5);
3. Adsorção química entre as espécies Me^{+2} e os grupos superficiais S^{-2}, via precipitação superficial de sulfetos metálicos.

4.2 Estudos comprobatórios

Estes estudos foram realizados a fim de confirmar o efeito dos fatores controláveis sobre as variáveis de resposta. A cada ensaio foram fixados um nível de dois dos fatores controláveis e um fator foi variado a vários níveis. Os testes foram divididos em: efeito do pH, da concentração de rejeito piritoso e do tempo de sorção.

4.2.1 Efeito do pH

Neste teste foram fixados o tempo de agitação e a concentração de sólido sorvente. Foram testados diferentes valores de pH. A concentração de sólido foi fixada em 400 mg/L e o tempo de sorção foi estabelecido em 5 min. A Tabela 10 mostra os resultados.

Tabela 10. Efeito do pH na sorção dos íons (2 mg/L, concentração inicial de cada íon).

pH	Concentração (mg/L)			% Sorção		
	Cobre	Zinco	Níquel	Cobre	Zinco	Níquel
6,5	0,12	1,27	1,60	94	34	29
7,5	0,03	0,73	1,35	99	62	40
8,5	0,04	0,17	0,92	98	91	59
9,5	0,06	0,07	0,15	97	98	93
10,5	0,03	0,04	0,10	99	98	96

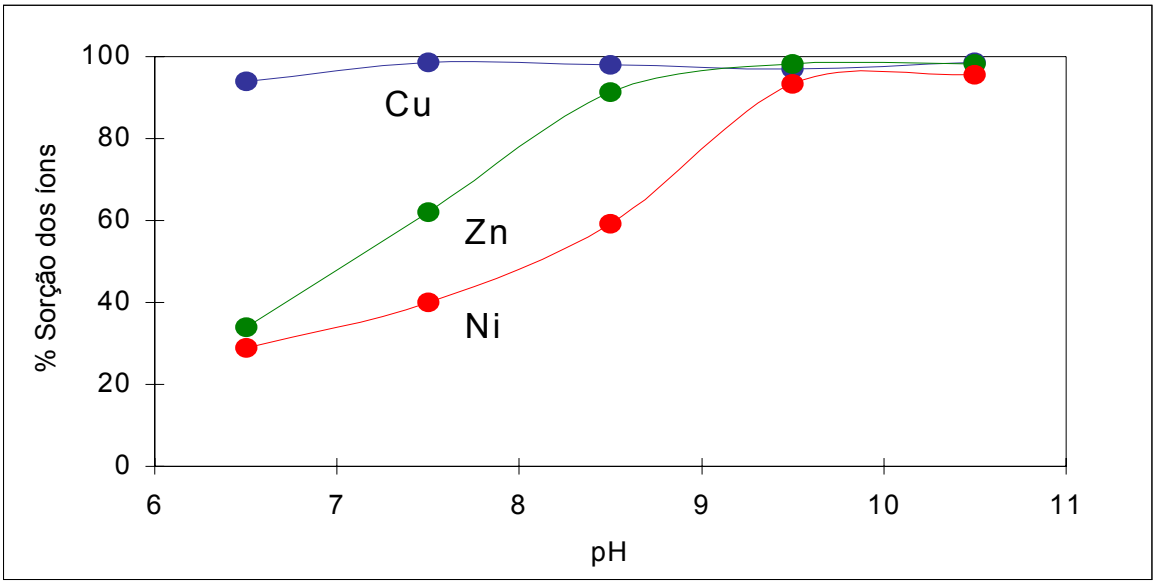

Figura 16. Sorção dos metais dissolvidos em solução pelo rejeito piritoso em função do pH. Condições: 400 ppm de sólidos, 2 mg/L de cada íon, tempo de sorção de 5 min.

A Figura 16 mostra que, para valores de pH superiores a 9,5, obtém-se eficiência acima de 90% no processo. Da mesma forma como anteriormente descrito, o uso de valores de pH superiores implica em um percentual de sorção maior.

4.2.2 Efeito da concentração de rejeito piritoso

Com o valor de pH e tempo de agitação fixados, a concentração de rejeito piritoso foi variada, a fim de obter-se a mínima concentração de sólidos com uma boa eficiência de sorção (vide Tabela 11 e **Figura 17**). O pH foi fixado em 10 e o tempo de sorção em 5 min.

Tabela 11. Efeito da concentração de rejeito piritoso na sorção dos íons cobre, zinco e níquel. Valores médios.

Concentração de Rejeito Piritoso (mg/L)	% Sorção		
	Cobre	Zinco	Níquel
50	93	93	91
150	96	96	96
200	97	97	98
250	98	98	99
300	98	98	98
350	98	98	98
400	99	99	98
500	99	99	98
600	97	97	98
700	97	97	96
750	99	99	99

Observa-se que concentrações de rejeito piritoso em torno de 500 mg/L contribuem para uma maior sorção dos íons.

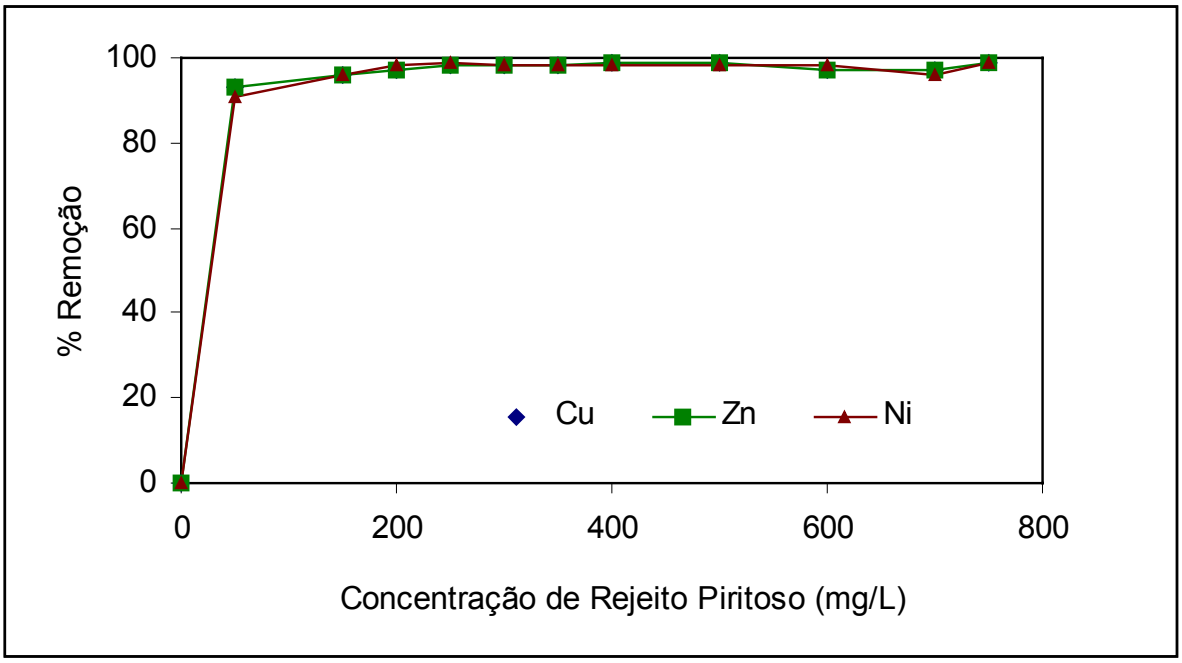

Figura 17. Efeito da concentração de rejeito piritoso na sorção de Cu, Zn e Ni. Condições: 2 mg/L de cada íon, pH 10, tempo de sorção 5 min.

4.2.3 Efeito do tempo de sorção

Neste teste foram fixados o pH e a concentração de rejeito piritoso. Foram testados diferentes tempos de residência, como mostra a Tabela 12. A concentração de sólido foi fixada em 500 mg/L e o pH em 10.

Tabela 12. Teste de sorção variando o tempo de reação. Condições: 2 mg/L de cada íon (Cu, Zn, Ni), 500 mg/L de rejeito piritoso, pH 10.

Tempo (min)	% Sorção		
	Cu	Zn	Ni
5	98	97	97
15	99	98	98
20	97	96	93
25	98	98	97
35	99	99	98
45	99	99	98

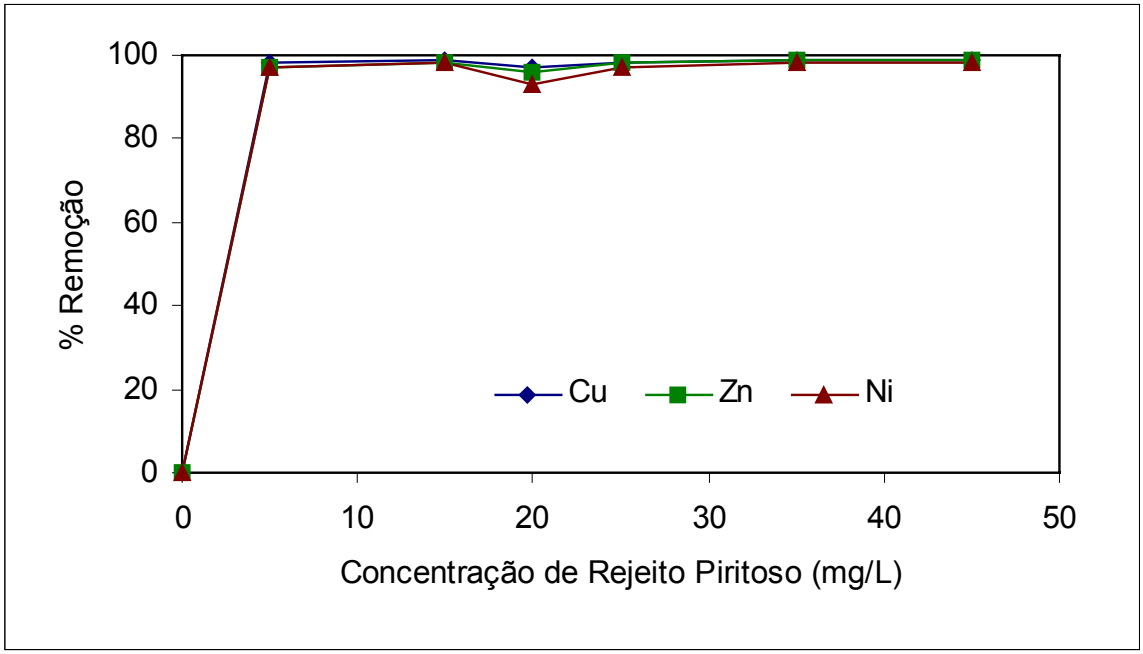

Figura 18. Estudo cinético de sorção dos íons pelo rejeito piritoso. Condições: 2 mg/L de cada íon, 500 mg/L de sólido, pH = 10.

Observa-se na Figura 18 que tempos de residência menores já permitem um melhor rendimento na sorção.

4.3 Capacidade de sorção do rejeito piritoso

Com o objetivo de verificar a capacidade de sorção do rejeito piritoso, foram realizados ensaios de sorção variando a concentração de Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++} presentes na solução sintética inicial, com uma concentração de 500 mg/L de rejeito piritoso e em pH 10,2. Os ensaios foram realizados em frascos de vidro de volume igual a 100 mL com concentrações iniciais de cada íon de 2, 4, 5, 6 e 9 mg/L. A Tabela 13 mostra os resultados.

Tabela 13. Efeito da concentração inicial de Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++}. Condições: ensaios realizados em 100 mL de solução, contendo 0,5 mg/mL de rejeito piritoso, pH 10,2, tempo de reação de 7 min.

Ci	Cf (mg/L)			% Sorção			Acumulação
(mg/L)	Cobre	Zinco	Níquel	Cobre	Zinco	Níquel	(mg metal sorvido/g rejeito)
6	0,03	0,01	0,05	99	99	98	11,8
12	0,16	0,36	0,34	96	92	92	23,2
15	0,19	0,39	0,28	96	92	93	29,5
18	0,54	0,77	0,57	91	88	90	32,5
27	1,20	1,93	1,68	86	78	81	43,0

- *Ci = concentração inicial de íons; Cf = concentração final de íons.*

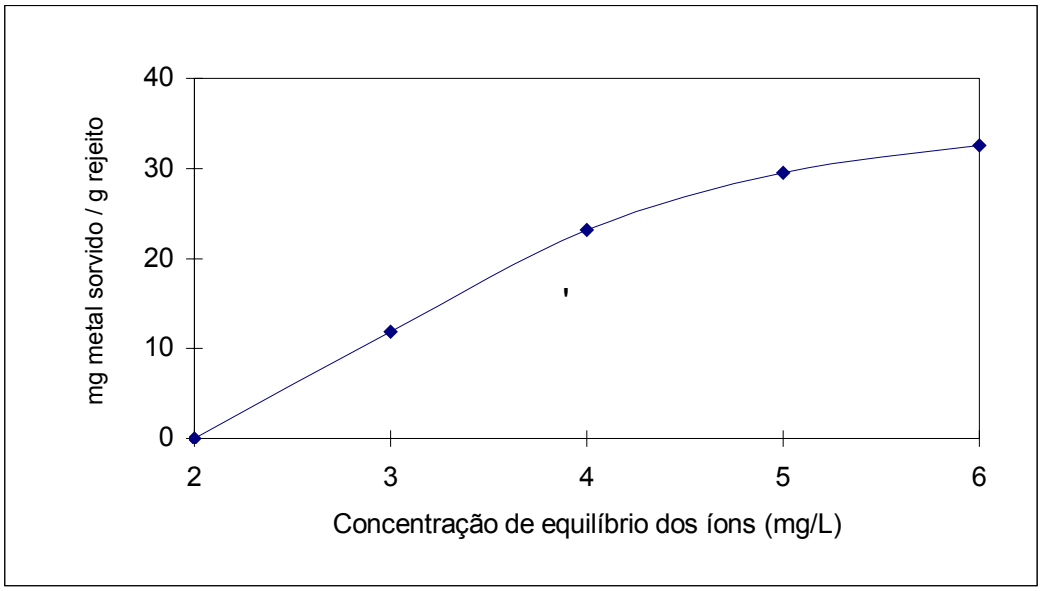

Figura 19. Isoterma de sorção dos metais Cu, Zn e Ni no RP. Condições na Tabela 13.

A Figura 19 mostra que o aumento da concentração dos íons na solução inicial implica em uma maior concentração residual de metais na solução. Pode-se concluir que os melhores resultados são obtidos no tratamento de soluções sintéticas diluídas, para as quais atinge-se perto de 100% de sorção. A diminuição da sorção com o aumento da concentração inicial dos íons sugere uma insuficiência de área superficial. Ou seja, soluções sintéticas concentradas necessitam concentrações de sólido sorvente superiores a 500 mg/L ou aplicação do processo de sorção em mais de uma etapa.

O equilíbrio de um íon entre as fases sólida e líquida pode ser descrito em termos de um dos convencionais modelos de isotermas. O modelo de Langmuir e a equação empírica de Freundlich, mostrados em detalhe por Schneider (1995) são os mais utilizados (Adamson, 1990). Estas equações na forma linearizada são mostradas a seguir.

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{(b \cdot M)} + \frac{C}{M} \qquad \textit{Modelo de Langmuir}$$

Onde C = concentração dos íons no equilíbrio (mg/L)

M = concentração de soluto para saturar todos os sítios ativos da superfície (mg/g)

M = acumulação (mg/g)

$$\log m = \log k + \frac{1}{n} \cdot \log C \qquad \textit{Equação empírica de Freundlich}$$

Onde k e n são constantes que dependem da temperatura e da natureza do adsorvente do soluto.

Os dados da Tabela 13 foram aplicados aos modelos apresentados, a fim de verificar qual dos dois descreve de maneira mais efetiva o fenômeno de sorção (vide Figuras 20 e 21).

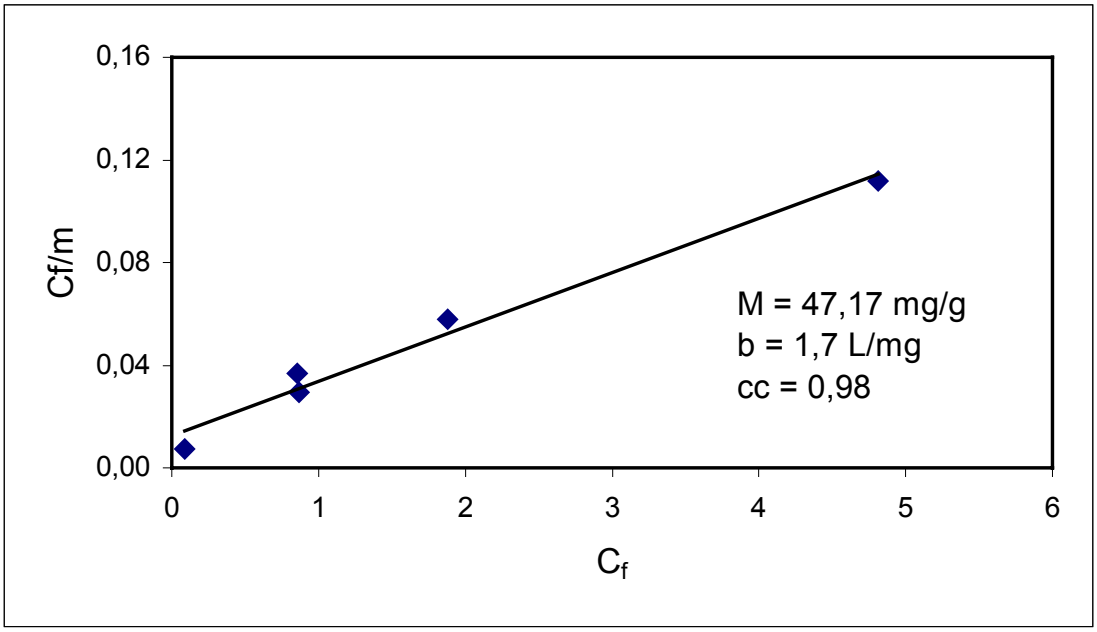

Figura 20. Isoterma de sorção dos íons a 25°C pelo rejeito piritoso linearizada pelo modelo de Langmuir.

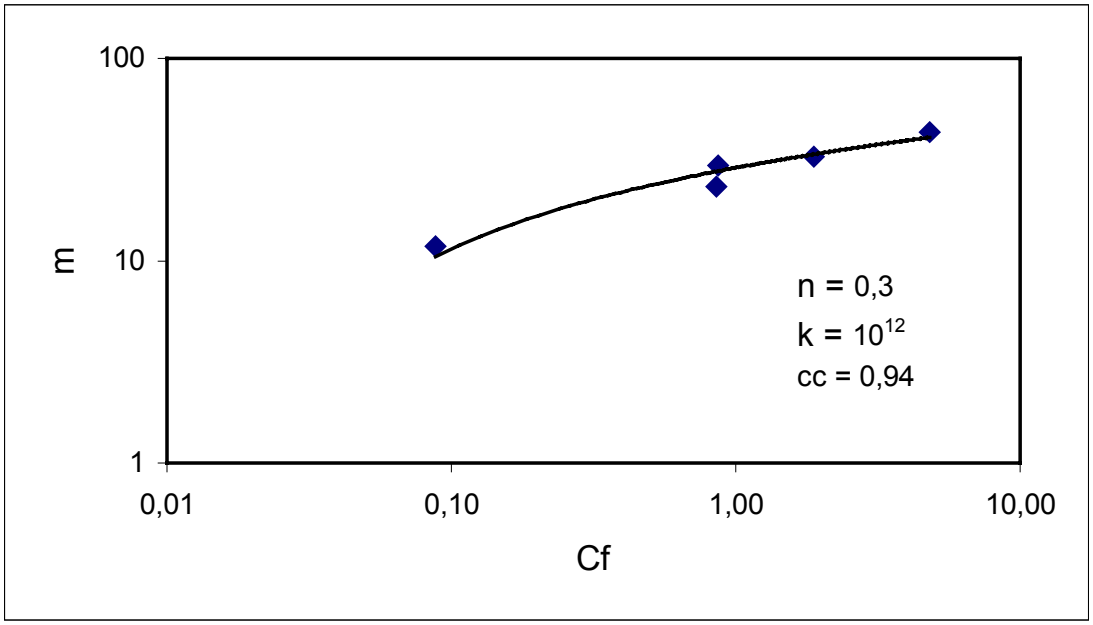

Figura 21. Isoterma de sorção dos íons a 25°C pelo rejeito piritoso linearizada pelo modelo de Freundlich.

Observa-se através da aplicação dos modelos que a equação de Langmuir melhor descreve o fenômeno de sorção do que a equação de Freundlich. Tal resultado indica que a sorção ocorre em uma monocamada, o que caracteriza a adsorção química, já que a fisiossorção envolve, quase sempre, mais de uma camada molecular.

O modelo de Langmuir supõe que a superfície do sólido é uniforme e constituída de sítios ou centros ativos idênticos e independentes entre si, de forma que a capacidade de sorção de um sítio não depende da proximidade de outros já ocupados.

4.4 Flotação por ar dissolvido (FAD)

4.4.1 Efeito dos parâmetros químicos

Primeiramente estudou-se o efeito da concentração de floculante na separação do sólido sorvente por FAD. Paralelamente a este estudo avaliou-se o efeito da concentração de reagente coletor no sistema. Sabe-se que a propriedade de um determinado reagente em tornar hidrofóbicas as partículas minerais deve-se à concentração desse reagente na superfície desses minerais (Klein, 1995). Logo, dependerá da quantidade de sólidos e do tamanho dos flocos formados após a etapa de floculação, a determinação da concentração necessária para tornar hidrofóbicas as partículas presentes no sistema.

Os testes com diferentes concentrações de floculante foram realizados dentro do intervalo de 0,05 e 0,50 mg/L de Bufloc 606. Foram testadas concentrações de oleato de sódio de 10^{-6} a 10^{-4} M, entre as quais 10^{-6} e 5.10^{-6} M apresentaram resultados plenamente satisfatórios à flotação. Os ensaios com concentrações de floculante entre 0,05 e 0,30 mg/L utilizaram 10^{-6} M de oleato de sódio sendo que, para concentrações superiores a 0,40 mg/L de floculante, a concentração mínima de coletor necessária para flotação dos flocos foi de 5.10^{-6} M. Neste caso, concentrações inferiores a este valor não foram suficientes para recobrir toda a superfície mineral existente e tornar todas as partículas hidrofóbicas, havendo sedimentação parcial dos flocos. O tempo de flotação nos ensaios foi observado como 35 s, apresentando uma velocidade de ascensão de 0,33 cm/s. A Tabela 14 apresenta os resultados dos ensaios realizados com 20% de taxa de reciclo.

Os estudos sobre flotação geralmente verificam através da utilização de diferentes coletores (aniônicos e catiônicos) qual o reagente que promove melhor eficiência de remoção

dos sólidos (Lazaridis, 1992; Zouboulis, 1991). Testes preliminares comumente aplicados revelam que o oleato de sódio em concentração próxima a 10^{-4} M apresenta resultados satisfatórios (Zouboulis, 1997). Na realidade, muitas vezes, apesar da obtenção de índices de remoção superiores a 80%, a eficiência de flotação é baixa. Estudos de sorção-flotação realizados mostram que o pH é um parâmetro crucial nas técnicas de flotação, onde o caráter básico se destaca a fim de que o coletor não altere suas propriedades (Zouboulis, 1991). No trabalho desenvolvido, o uso de 10^{-4} M de oleato de sódio proporcionou uma excelente separação sólido/líquido. Assim, o objetivo foi diminuir as concentrações adicionadas sem afetar os elevados níveis de separação.

Tabela 14. Testes FAD com diferentes concentrações de floculante Bufloc 606 e taxa de reciclo de 20%. Condições: 2 mg/L de cada íon (Cu, Zn e Ni), pH 10,2 , 500 mg/L de rejeito piritoso, tempo de reação de 7 min. Pressão de saturação de 3,5 atm, 10^{-6} M e 5.10^{-6} M de oleato de sódio.

Concentração de Floculante (mg/L)	% Remoção (valores médios)			Turbidez (NTU)
	Cobre	Zinco	Níquel	
0,05	98	99	96	2,4 - 3,4
Desvio Padrão	1,8	0,8	2,8	
0,10	99	98	96	2,3 - 3,5
Desvio Padrão	0,3	1,5	2,6	
0,20	99	99	97	2 - 2,6
Desvio Padrão	0,6	0,6	3,4	
0,30	99	99	96	2,3 - 3,0
Desvio Padrão	0,6	0,6	3,0	
0,50	99	98	99	4,4 - 6,4
Desvio Padrão	0,9	2,2	1,2	

∗ *Turbidez da solução inicial, 0,5 NTU.*

Os dados da Tabela 14 mostram que os índices de remoção sólido-líquido alcançados para o íon Cu^{++} são superiores a 98% para todas as concentrações de floculante testadas. O percentual de remoção do íon Zn^{++} foi superior a 98% e o do íon Ni^{++} ficou em torno de 96% nos ensaios realizados com concentrações de floculante entre 0,05 e 0,30 mg/L. Os índices de remoção dos íons Ni^{++}, nos testes com 0,50 mg/L de floculante, atingiram maiores percentuais. A Figura 22 ilustra os dados descritos nesta tabela.

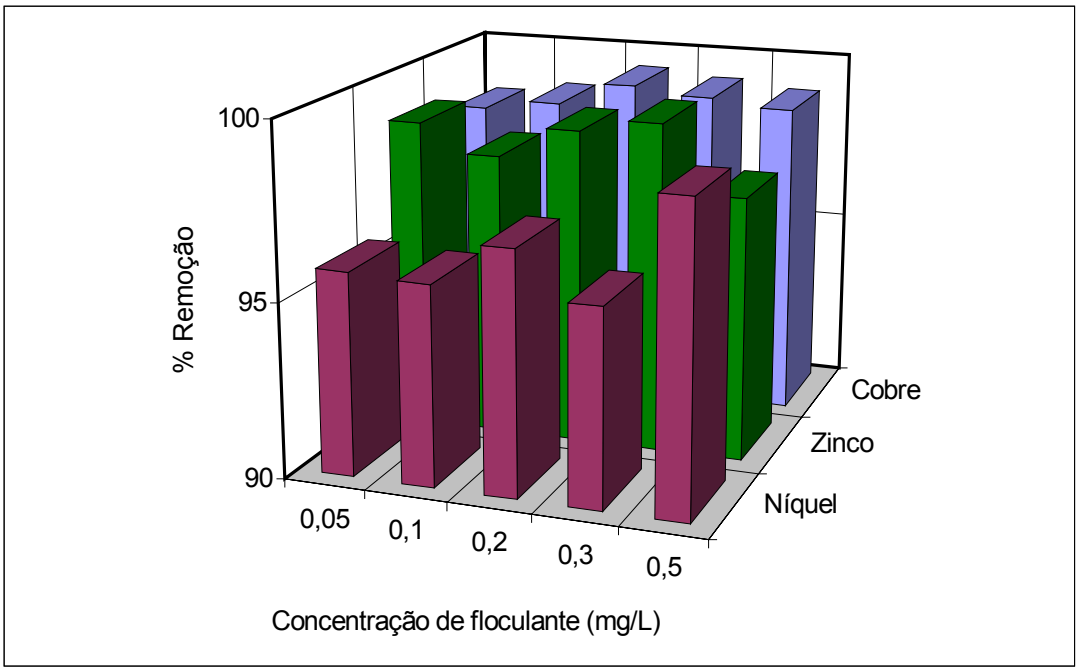

Figura 22. Efeito da concentração de floculante na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS. Condições: taxa de reciclo de 20%, 2 mg/L de cada íon, pH 10,2 , 500 mg/L de rejeito piritoso, 7 min de tempo de reação, 10^{-6} M de oleato de sódio, pressão saturação de 3,5 atm.

A Tabela 15 mostra as concentrações residuais dos íons metálicos presentes na solução clarificada após tratamento do efluente sintético e a Figura 23 apresenta a comparação entre a concentração média final alcançada com a técnica FPS e os padrões estipulados pela Secretaria do Meio Ambiente.

Tabela 15. Concentrações residuais de Cu, Zn e Ni na solução tratada por FPS (concentração inicial, 2 mg/L). Outras condições na Figura 22.

Concentração de Floculante (mg/L)	Concentração Final (mg/L)		
	Cobre	Zinco	Níquel
0,05	0,02	0,04	0,12
0,1	0,02	0,02	0,12
0,2	0,02	0,02	0,12
0,3	0,02	0,02	0,12
0,5	0,03	0,07	0,07

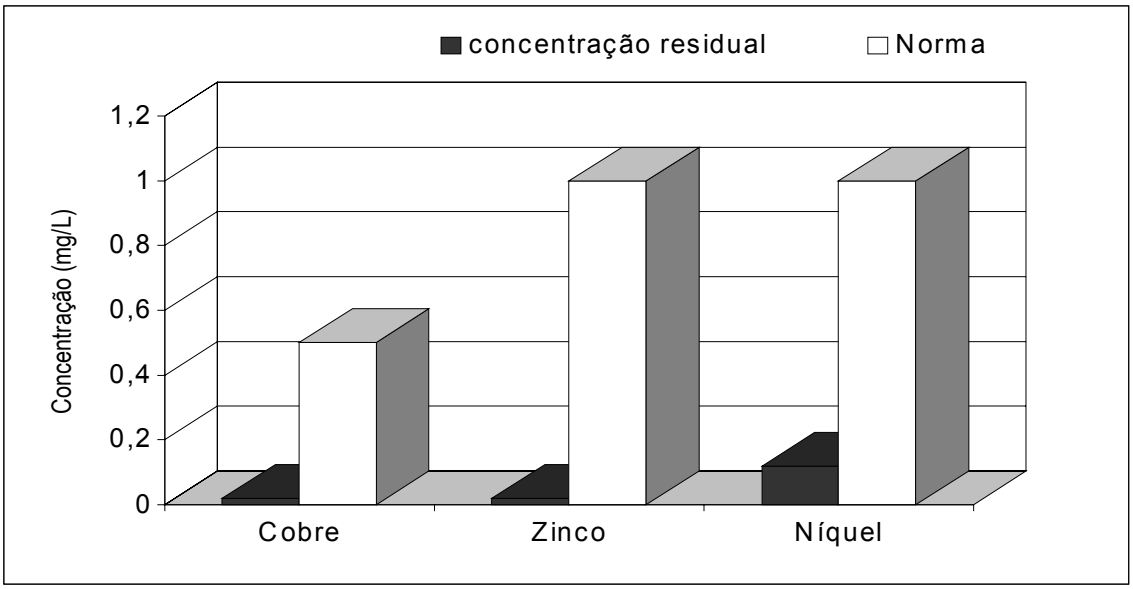

Figura 23. Comparação da concentração média de equilíbrio dos íons Cu, Zn e Ni em uma solução tratada pelo processo FPS com os valores permitidos pela FEPAM. Condições na Tabela 14.

Em relação à turbidez observa-se que os testes com a maior concentração de floculante apresentam valores superiores aos demais ensaios realizados. É importante destacar que a turbidez máxima adequada para lançamento de efluentes ao meio ambiente é de 5 NTU.

O efeito do aumento da concentração de reagente coletor na remoção dos íons e na turbidez da solução tratada foi analisado na presença de 0,10 mg/L de Bufloc 606, com concentrações de oleato de sódio 5.10^{-6} e 10^{-5} M e na presença de 0,20 mg/L de Bufloc 606, utilizando 5.10^{-6} M do reagente coletor (vide Tabela 16).

Tabela 16. Efeito da concentração de coletor na remoção dos íon Cu, Zn e Ni por FPS. Condições: 2 mg/L de cada íon, pH 10,2 , 500 mg/L de rejeito piritoso, pressão de saturação de 3,5 atm.

Concentração		Concentração Residual (mg/L)			% Remoção			Turbidez (NTU)
Floculante (mg/L)	Oleato de Sódio (M)	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	
0,10	5.10^{-6}	0,03	0,06	0,00	99	97	100	3 - 4,5
	10^{-5}	0,03	0,06	0,00	99	97	100	5,9
0,20	5.10^{-6}	0,03	0,07	0,00	99	97	100	4 - 4,3

∗ *Turbidez da solução inicial de 0,8 NTU.*

A Tabela 16 mostra que o aumento da dosagem de reagente coletor implica em um acréscimo nos valores de turbidez (vide Figura 24) provavelmente devido à formação de produtos insolúveis com metais (Ca, Fe, etc.). Apesar disso, os valores residuais dos íons na solução tratada permanecem muito baixos, de onde provêm os altos índices de sorção encontrados experimentalmente. Concentrações de oleato de sódio acima de 10^{-6} M possibilitam um aumento na velocidade de flotação, que passa de 0,33 cm/s para 0,37 cm/s. Dessa forma, considerando a cinética de flotação, a turbidez residual da solução tratada e a eficiência de remoção, conclui-se que a utilização de 5.10^{-6} M de reagente coletor nos ensaios consiste em um valor ótimo para a flotação nas condições apresentadas.

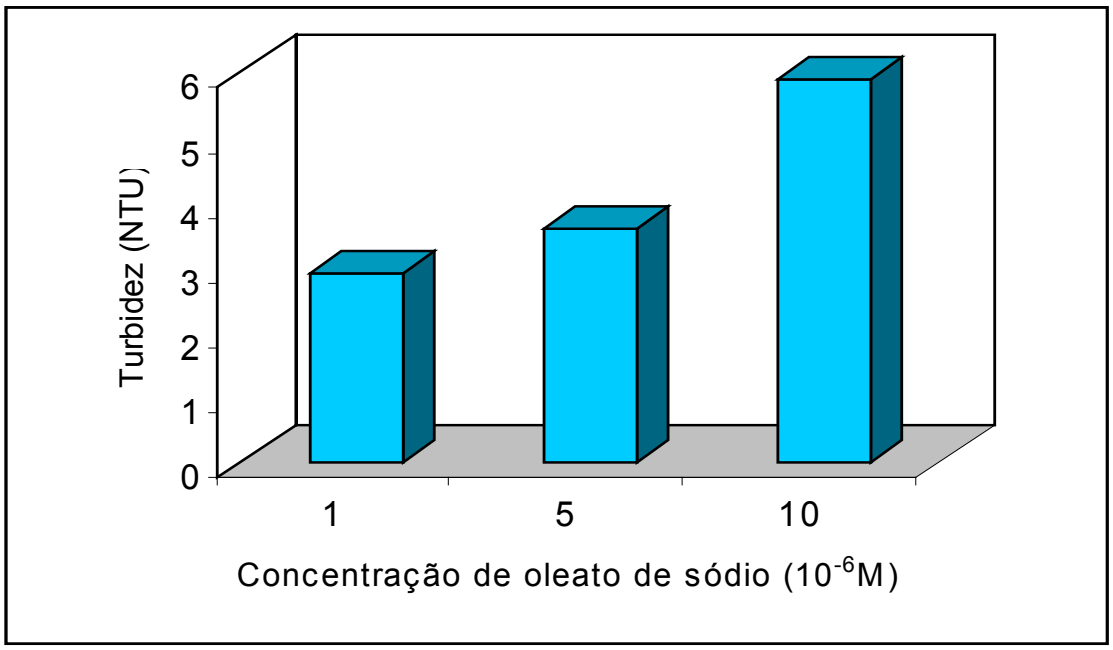

Figura 24. Efeito da concentração de reagente coletor na turbidez da solução tratada pela técnica FPS. Condições na Tabela 16.

Os resultados obtidos neste estudo revelaram que a adição de 0,10 - 0,20 mg/L de floculante e 5.10^{-6} M de oleato de sódio fornecem altos percentuais de remoção de metais pesados (concentrações residuais abaixo de 0,12 mg/L) e baixos índices de turbidez. O uso das dosagens mencionadas de reagentes permitem ótima floculação e flotação do sólido sorvente, formando flocos estáveis. Estes foram os melhores valores para os parâmetros estudados.

4.4.2 Influência de parâmetros operacionais

Os fatores reconhecidos como fundamentais na operação de um sistema FAD são: (a) a dissolução de ar na água, que controla a disponibilidade de ar para a flotação; (b) a redução de pressão, responsável pela formação das microbolhas e (c) a adesão bolha-partícula, que determina a flotação dos sólidos (Bratby e Marais, 1975; Solari, 1981).

O parâmetro que governa a eficiência de separação de unidades bolha-partícula é a razão ar/sólido e as variáveis que influenciam este parâmetro são: a pressão sob a qual o ar é dissolvido na água e a taxa de reciclo (alimentação de água saturada/ alimentação de efluente). A ineficiência da dissolução de ar no saturador, sob dada pressão, implica em um aumento da área da unidade de flotação a ser dimensionada, com o objetivo de atingir a razão ar/ sólido requerida para o processo. Tal fato gera maiores custos iniciais de investimento e manutenção, de onde conclui-se que trabalhar com um sistema de saturação eficiente, empregando taxas de reciclo apropriadas à vazão de efluente e à concentração de sólidos torna-se fundamental para a viabilidade econômica do processo (Bratby e Marais, 1977; Ruk et al., 1994). Dessa forma, estudou-se o efeito da variação da taxa de reciclo e da pressão de saturação no tratamento de efluentes sintéticos contendo Cu, Zn e Ni pela técnica FPS.

4.4.2.1 Taxa de reciclo

Foram realizados ensaios com concentrações de floculante que variaram entre 0,05 e 0,50 mg/L utilizando taxas de reciclo de 15 e 10%. Os testes empregando taxas de reciclo de 15 e 10% mostraram índices de remoção dos íons entre 97 e 99% e concentrações residuais abaixo de 0,10 mg/L (vide Tabela 17 e Tabela 18).

Tabela 17. Estudos FPS com diferentes concentrações de floculante e taxa de reciclo de 15%. Condições: 2 mg/L de cada íon (Cu, Zn e Ni), pH 10,2 , 500 mg/L de rejeito piritoso, tempo de reação de 7 min. Pressão de saturação de 3,5 atm, 10^{-6} M e 5.10^{-6} M de oleato de sódio.

Concentração de Floculante (mg/L)	Concentração Residual (mg/L)			% Remoção			Turbidez
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	(NTU)
0,05	0,02	0,04	0,03	99	98	99	4,2 - 6,2
0,10	0,02	0,03	0,03	99	98	99	2,8 - 4,5
0,20	0,03	0,04	0,03	99	99	99	4,1 - 5,1
0,30	0,05	0,05	0,03	98	98	98	3,6 - 4,2
0,50	0,07	0,04	0,03	98	99	98	4,3 - 6

∗ *Turbidez da solução inicial, 0,52 NTU.*

Tabela 18. Estudos FPS com concentrações de 0,05 e 0,10 mg/L de floculante e taxa de reciclo de 10%. Condições: 2 mg/L de cada íon (Cu, Zn e Ni), pH 10,2 , 500 mg/L de rejeito piritoso e 7 min de tempo de sorção. Pressão de saturação de 3,5 atm, concentração de oleato de sódio de 10^{-6} M.

Concentração de Floculante (mg/L)	Concentração Residual (mg/L)			% Remoção			Turbidez
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	(NTU)
0,05	0,03	0,03	0,07	98,5	98,6	97,1	3,6 - 6
0,10	0,03	0,03	0,07	98,3	97,6	98,0	4 - 6

∗ *Turbidez da solução inicial, 0,52 NTU.*

Apesar dos altos percentuais de remoção apresentados, observa-se um aumento na turbidez do efluente tratado com taxas de reciclo inferiores a 20%. Este acréscimo na turbidez residual do líquido clarificado deve-se à presença de partículas ultrafinas que permanecem em suspensão após a flotação. Isto significa que o volume de água saturada introduzido foi suficiente para separar os sólidos floculados de maior dimensão, porém a quantidade de bolhas formadas foi insuficiente para aderir-se às partículas mais finas existentes no sistema. A Figura 25 mostra a comparação entre os valores de turbidez nos ensaios realizados com 20, 15 e 10% de reciclo.

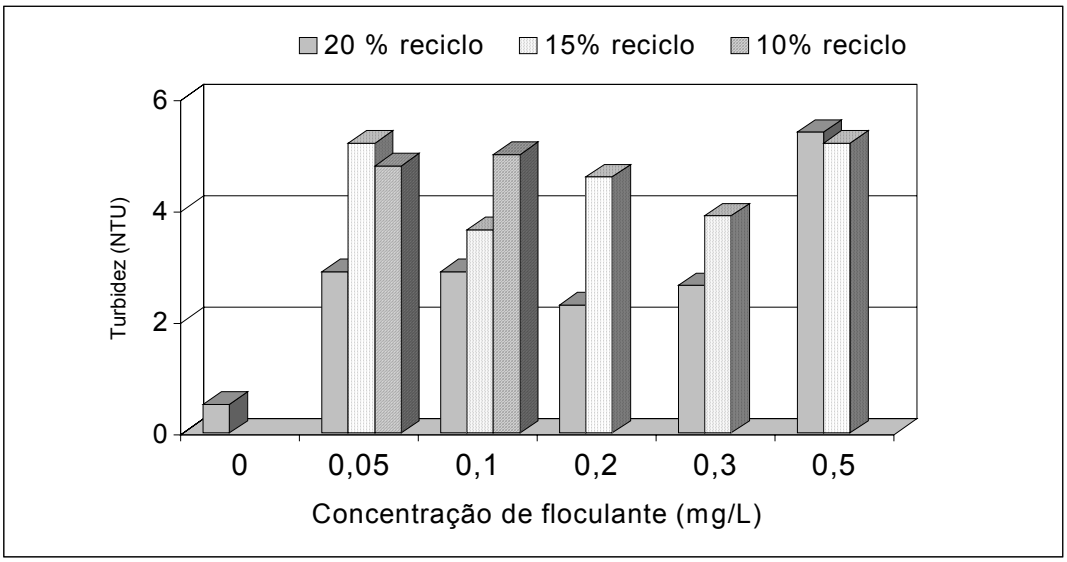

Figura 25. Efeito da concentração de floculante na turbidez média residual da solução após ensaios FPS. Condições na Tabela 17 e Tabela 18.

Os ensaios realizados com 10% de reciclo mostraram que este volume de água saturada foi suficiente para flotar apenas os flocos formados com concentrações de floculante de 0,05 e 0,10 mg/L. A taxa de reciclo para uma pressão de saturação ótima depende do volume de efluente a ser tratado e da concentração de sólidos em solução (Bratby e Marais, 1977). Dosagens acima de 0,10 mg/L de Bufloc 606 formam flocos maiores e, por conseqüência, de maior peso. Sendo assim, 100 mL de água saturada por litro de efluente não introduz ao sistema a quantidade de bolhas necessárias para a flotação destes, havendo sedimentação quase total do produto floculado.

Conclui-se que a introdução de 200 mL de água saturada sob 4 atm para tratamento de 1000 mL de solução com 500 mg/L de sólido floculado, consiste em uma ótima condição para o sistema estudado. A determinação da taxa de reciclo em 20% permite obter altos índices de remoção dos íons, baixas concentrações residuais e menores valores de turbidez.

4.4.2.2 Pressão de saturação

A operação da unidade FAD com pressões de saturação abaixo de 3,5 atm geralmente diminui a eficiência do sistema de saturação da mesma. Os diversos autores de estudos de FAD afirmam que a falta de eficiência na dissolução do ar na água deve ser compensada pelo aumento da taxa de reciclo, para que se possa atingir a razão ar/sólido requerida (Bratby e Marais, 1977).

Neste trabalho foram realizados estudos objetivando identificar o efeito da pressão de saturação na remoção dos metais por FAD. Verificou-se, com base nos testes já apresentados, que pressões inferiores a 3 atm não são suficientes na geração de microbolhas que permitam flotar totalmente os sólidos. Com o objetivo de melhorar a formação de bolhas foi estudado o efeito da variação da tensão superficial, com o uso de agentes tensoativos adicionados à água do saturador.

Inicialmente foi medida a tensão superficial de soluções do espumante Dowfroth 1012 (vide Tabela 19 e Figura 26) e, a partir destas informações, foram realizados ensaios FPS com a aplicação de pressões abaixo de 3 atm. Experimentos empregando 2 atm (vide Tabela 19) mostraram que 10 mg/L de espumante presentes no sistema possibilitam a flotação, com concentrações de equilíbrio dos íons abaixo de 0,08 mg/L, com percentuais de remoção acima de 98% (vide Figura 27). A turbidez residual das soluções foi inferior a 5 NTU em todos os casos.

Tabela 19. Efeito da adição de reagentes à água do saturador na tensão superficial do líquido e na remoção dos íons por FPS. Condições: $C_{inicial}$ = 2 mg/L de cada íon; 500 mg/L de RP; $pH_{sorção}$= 10,2; tempo de reação, 7 min; 0,10 mg/L de Bufloc 606; 10^{-5} M de oleato de sódio; taxa de reciclo, 20%. Pressão de saturação, 2 atm.

Concentração Downfroth (mg/L)	γ (mN/m)	% Remoção		
		Cobre	Zinco	Níquel
0	72,5	0	0	0
10	68,8	98,2	99,5	98,1
15	65,6	97,7	96,4	98,5
30	63,7	98,2	96,6	100
50	63,4	98,3	96,0	98,0
70	62,3	98,1	95,7	96,3
90	59,1	97,1	96,0	96,8
120	58,6	97,1	96,0	97,8

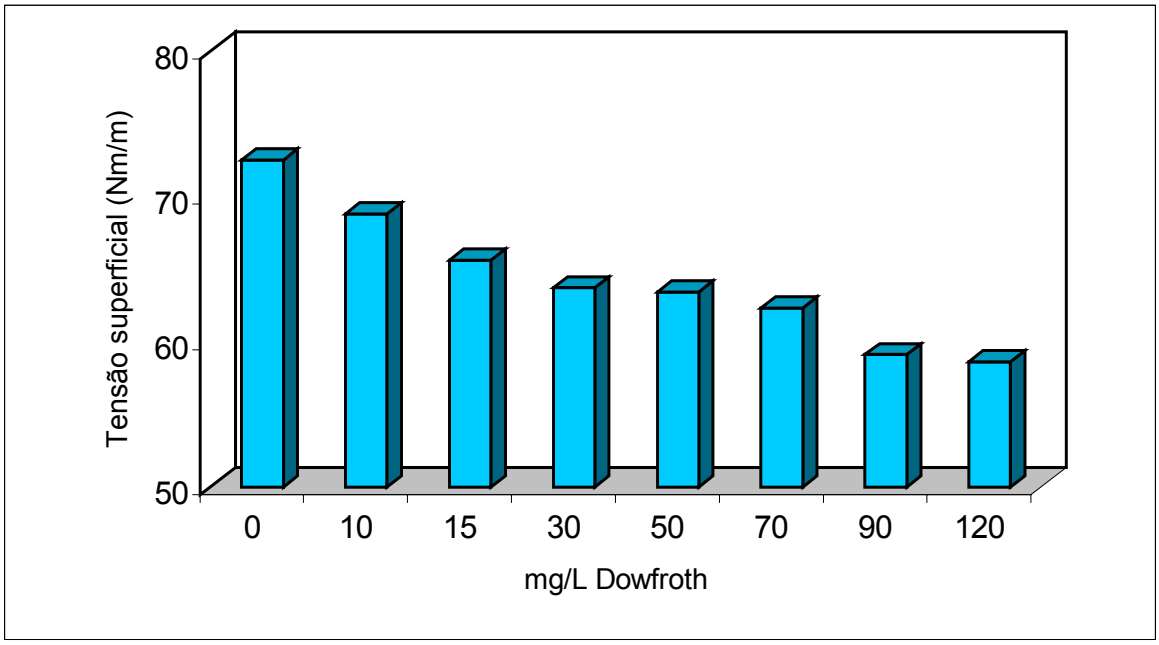

Figura 26. Efeito da adição de espumante Dowfroth 1012 na tensão superficial da água a 23°.

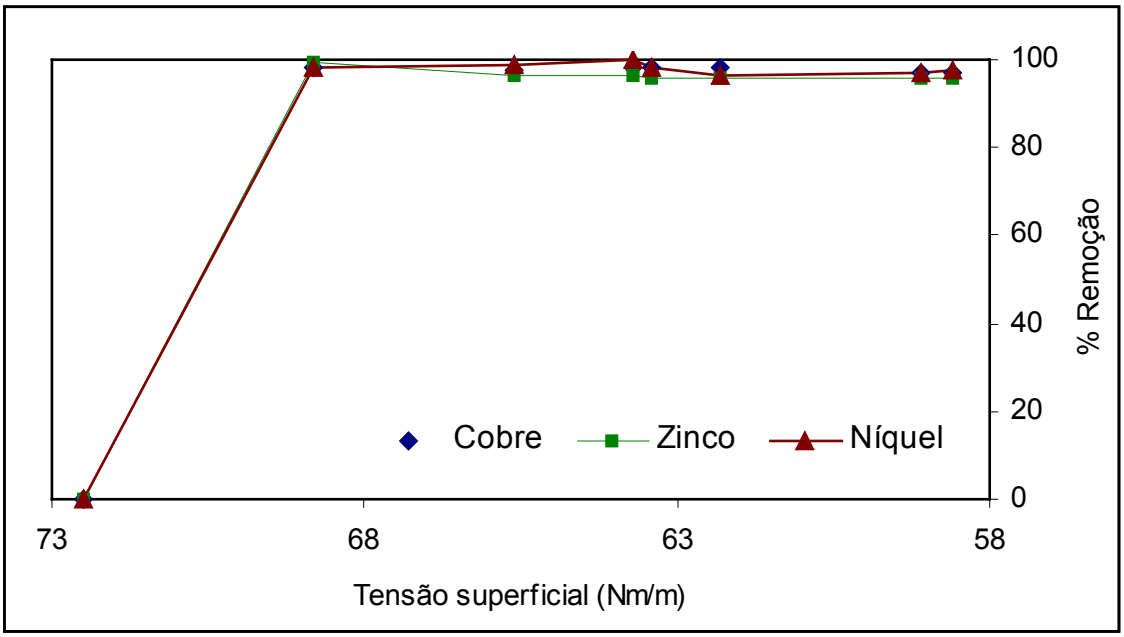

Figura 27. Efeito da tensão superficial na remoção dos íons por FPS. Condições experimentais na Tabela 19.

Na flotação por ar dissolvido as microbolhas são formadas no momento em que há queda de pressão devido à cavitação. A cavitação é o crescimento (explosão) de uma bolha como conseqüência da queda brusca de pressão, seguida pela implosão da bolha em dúzias de microbolhas (Ruk et al., 1994). Estudos sobre a nucleação e o crescimento de microbolhas realizados por Ward et. al. (1970) e Takahaschi et al. (1979) e citados por Lovett e Travers (1986) mostram que deve ser transmitida uma energia mínima ao líquido supersaturado com ar, em uma etapa prévia à formação das bolhas. Esta energia, chamada ΔF, é proveniente da turbulência do líquido e é dada pela equação abaixo.

$$\Delta F = \frac{16/3 \cdot \pi \cdot \gamma^3}{(P_o - P_a)^3} \qquad \text{(Joules)}$$

Onde γ = tensão superficial (Nm^{-1})

P_a = pressão atmosférica (Pa)

P_o = pressão aplicada (Pa)

Esta equação pode ser usada para deduzir o efeito da pressão e da tensão superficial em relação ao tamanho das bolhas. Ela mostra que a energia necessária para a formação das bolhas pode ser diminuída pelo decréscimo da tensão superficial ou pelo aumento da pressão aplicada. Para uma mesma concentração de ar dissolvido, é razoável assumir que um maior número de microbolhas serão geradas quanto menor o valor de ΔF (Lovett e Travers, 1986). Desta forma, os ensaios utilizando 2 atm de pressão revelam que a diminuição da tensão superficial causada pela adição do espumante Dowfroth 1012 tornou menor a energia requerida ΔF, acelerando o processo de nucleação e melhorando a cavitação no sistema.

A Tabela 20 apresenta os resultados de ensaios realizados com 15 mg/L de Dowfroth e diferentes pressões de saturação. Observa-se que o decréscimo de pressão implicou em um maior tempo de flotação, já que a velocidade de ascensão do sólido floculado foi mais lenta.

Tabela 20. Testes realizados com 15 mg/L de Dowfroth 1012 na água do saturador. Condições: 2 mg/L de cada íon (Cu, Zn, Ni), 500 mg/L de rejeito piritoso, 7 min de tempo de sorção; pH 10,2, 0,10 mg/L Bufloc, 10^{-5} M de oleato de sódio, 20% reciclo.

Pressão (atm)	Concentração de Equilíbrio (mg/L)			% Remoção		
	Cobre	Zinco	Níquel	Cobre	Zinco	Níquel
2,0	0,05	0,08	0,03	97,7	96,4	98,5
2,5	0,05	0,08	0,03	97,7	96,4	98,5
3,0	0,04	0,06	0,02	98,4	97,4	98,5
3,5	0,03	0,04	0,03	98,7	98,8	97,5
4,0	0	0,04	0	100	98,9	100
4,5	0	0,02	0	100	99,6	100
5,0	0	0,02	0	100	99,4	100

Ensaios em condições experimentais semelhantes, exceto sem a adição de espumante, foram realizados com o objetivo de comparar a eficiência de remoção obtida nos dois sistemas (vide Tabela 21).

Tabela 21. Testes FPS sem adição de espumante ao saturador. Condições: 2 mg/L de cada íon (Cu, Zn, Ni), 500 mg/L de rejeito piritoso, tempo de sorção de 7 min, pH 10,2, 0,10 mg/L Bufloc, 10^{-5} M de oleato de sódio, 20% reciclo.

Pressão (atm)	% Remoção		
	Cobre	Zinco	Níquel
2,0	0	0	0
2,5	0	0	0
3,0	98,3	97,5	98,1
3,5	98,6	97,8	98,2
4,0	99,1	98,3	98,4
4,5	99,2	98,5	98,5
5,0	99,3	98,6	98,6

A concentração de equilíbrio dos íons permaneceu abaixo de 0,06 mg/L, com exceção dos experimentos realizados com pressões de saturação inferiores a 3 atm, cujas bolhas formadas não foram suficientes para agregarem-se aos flocos e levitá-los. A Figura 28 apresenta a comparação entre os resultados de ensaios com adição de espumante e sem a adição destes.

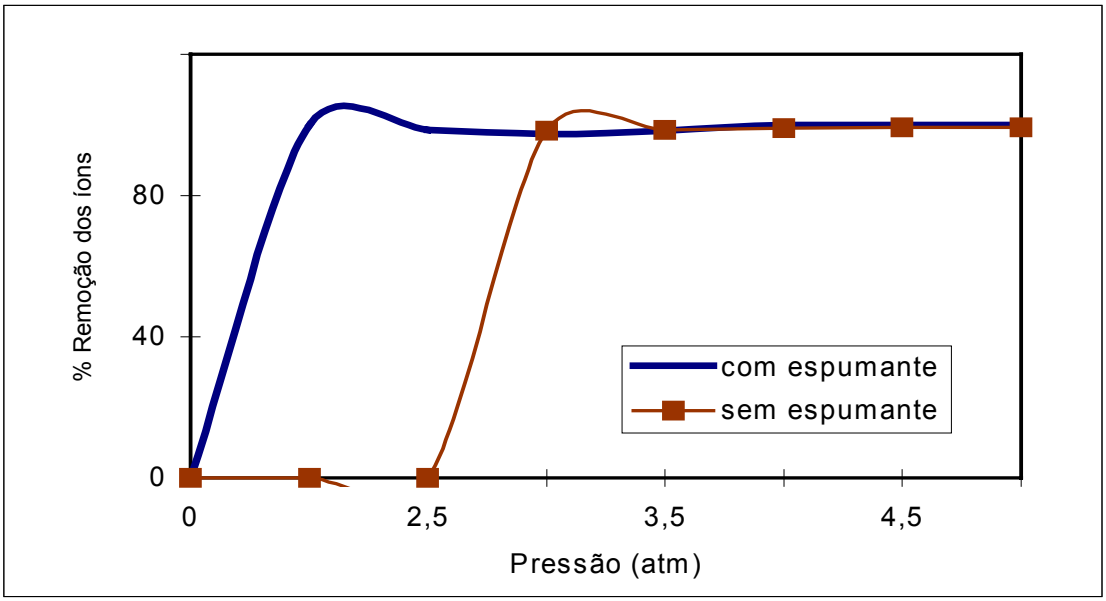

Figura 28. Efeito da adição de Dowfroth 1012 na remoção dos íons por FPS. As condições experimentais encontram-se nas Tabelas 20 e 21.

Estes resultados permitem comprovar o fato de que uma pequena diminuição na tensão superficial do líquido em saturação é suficiente para que a flotação ocorra obtendo-se índices de remoção superiores a 97%. Por outro lado, a cinética de ascensão dos agregados bolha-partícula aumenta com o emprego de maiores pressões de saturação e o uso de maiores concentrações de espumante.

4.5 Efeito de íons cianeto no processo FPS

Estudou-se o efeito da presença de cianeto como soluto no processo de sorção e flotação em soluções sintéticas contendo Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++}. Esses íons formam complexos com os íons em estudo e diminuem a sorção no RP. Esta "interferência" deve-se a alterações no mecanismo de adsorção das espécies hidrolisadas dos íons e as distintas superfícies minerais que compõem o RP. Verificou-se o efeito da formação dos complexos metálicos, a oxidação do cianeto com hipoclorito de sódio e conseqüente destruição dos complexos na remoção dos íons por FPS.

O termo cianeto refere-se a todos os grupos CN presentes em compostos de cianeto e que podem ser determinados pelo íon CN^- por métodos conhecidos. Estes compostos podem ser classificados como simples e complexos. Cianetos de sódio, potássio, cobre e zinco são oxidados a cianatos com rapidez e eficiência (Brown, 1982). Entretanto, cianetos de níquel, prata e ouro não se dissociam prontamente, necessitando de mais tempo e de um excesso significativo de reagente oxidante (Brown, 1982; Dodge e Zabban, 1951). A formação dos complexos estudados é descrita pelas reações 1, 2 e 3 (Aguilar et al., 1991).

$$Cu^{++} + 4CN^- = Cu(CN)_4^{-2} \qquad k = 10^{1,7} \qquad (1)$$

$$Zn^{++} + 4CN^- = Zn(CN)_4^{-2} \qquad k = 10^{5,9} \qquad (2)$$

$$Ni^{++} + 4CN^- = Ni(CN)_4^{-2} \qquad k = 10^{31,3} \qquad (3)$$

Em geral, a destruição dos cianetos é realizada pela oxidação destes a cianatos através de uma cloração alcalina. O reagente oxidante normalmente utilizado é o hipoclorito de sódio e esse método pode ser adaptado às necessidades de pequenas plantas industriais, devido à sua simplicidade e custo moderado. A oxidação de cianeto pelo íon hipoclorito processa-se de acordo com as etapas que seguem (Brown, 1982; Dodge e Zabban, 1951) :

$$\text{I.} \quad 2CN^- + 2OCl^- + 2H_2O = 2CNCl + 4OH^- \qquad (4)$$

$$\text{II.} \quad 2CNCL + 4OH^- = 2CNO^- + 2Cl^- + 2H_2O \qquad (5)$$

$$\text{I + II.} \quad 2CN^- + 2OCl^- = 2CNO^- + 2Cl^- \qquad (6)$$

Estas equações mostram como cianeto é oxidado inicialmente a cloreto cianogênico e então hidrolisado a cianato. As reações 7 e 8 mostram como o cianeto pode tanto ser oxidado quanto decomposto por hidrólise (Dodge e Zabban, 1951; Hartinger, 1994).

III. $2CNO^- + 3OCl^- + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^-$ (7)

IV. $CNO^- + 2H_2O \xrightarrow{OH^-} NH_3 + CO_3$ ou (8)

$CNO^- + 2H_2O \xrightarrow{H^+} NH_4^+ + HCO_3^-$

O cloreto cianogênico, formado na reação 4, é um gás altamente tóxico, mas se o pH for ajustado em 11, este composto é rapidamente hidrolisado a cianato (reação 5) (Brown, 1982; Dodge e Zabban, 1951). A reação de formação de cianato é muito lenta em valores de pH abaixo de 8 e sua taxa aumenta com a alcalinidade. Segundo Dodge e Zabban (1951), a hidrólise do ClCN em pH superior a 10 ocorre em menos de 2 min e em pH superior a 9, com um pequeno excesso de hipoclorito (1 a 2%), ocorre em 5 min. Embora a diminuição do pH provoque um decréscimo da taxa de reação, a hidrólise do ClCN é possível em menos de 5 min, adicionando um grande excesso de hipoclorito.

A reação 7 é a oxidação do cianato a nitrogênio e dióxido de carbono e também depende do pH, quando sua taxa é acelerada pela diminuição deste. Esta reação é muito lenta em pH>9, exigindo no mínimo 60 min e muitas horas em pH>11 (Brown, 1982; Bernardes, 1989). Entretanto, se hipoclorito em grande excesso é adicionado, a reação 7 ocorre poucos minutos, mesmo em um pH entre 8 e 9 (Brown, 1982; Aguilar et al., 1991). Se a reação ocorrer em pH<7, pode haver formação de nitrato (Brown, 1982). A hidrólise do cianato a amônia e dióxido de carbono, reação 8, é favorecida pelas mesmas condições que facilitam a reação 7 (Hartinger, 1994).

Estudos realizados por Dodge e Zabban (1951) mostram que a completa oxidação do cianeto ocorre em pH 8,5 com um tempo de reação de 60 min, e aplicação de um excesso de 10% de reagente oxidante (Brown, 1982; Dodge e Zabban, 1951). O efeito do pH na taxa de oxidação dos cianetos em solução aquosa a CO_2 e N_2 é mostrado na Figura 29.

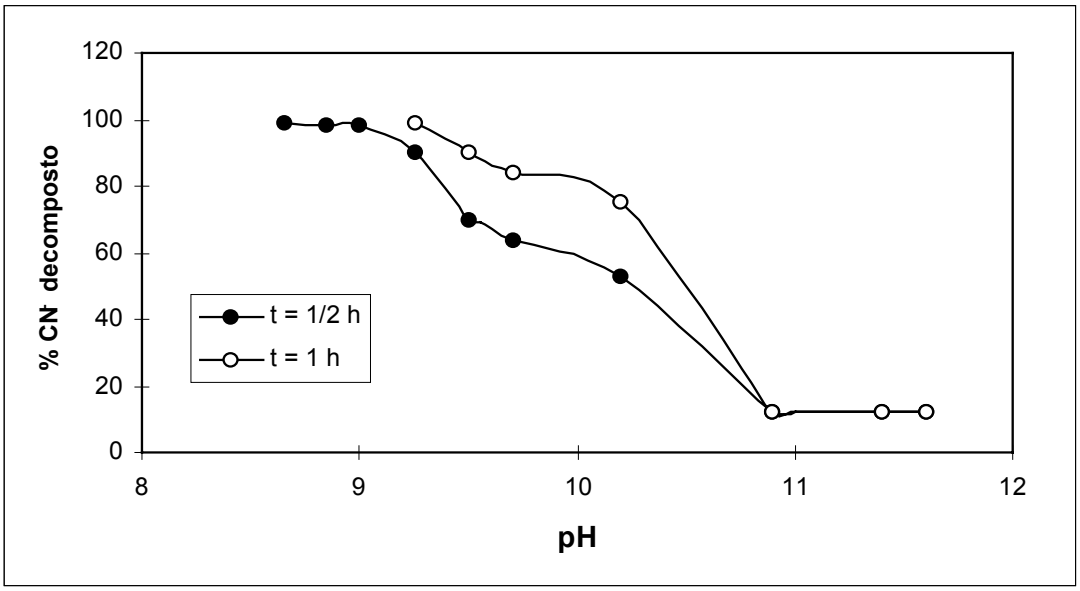

Figura 29. Efeito do pH na taxa de oxidação dos cianetos. O pH foi ajustado com H_3BO_3 - NaOH (Dodge e Zabban, 1951).

A Figura 29 mostra que é possível oxidar completamente cianeto a cianato com hipoclorito em 60 min com um pH em torno de 8,5. Na realidade, a oxidação ocorrerá durante a primeira meia hora. Além disso, a taxa de oxidação dos cianatos em pH>11 é muito lenta e praticamente constante para a mesma concentração de cianato. Para valores de pH entre 9 e 10,5 a taxa de reação cresce rapidamente com a diminuição do pH (Dodge e Zabban, 1951).

Considerando essas informações, foram realizados ensaios com soluções sintéticas contendo Cu^{++}, Zn^{++}, Ni^{++} e CN^-. A quantidade de cianeto adicionada ao sistema foi calculada de acordo com a estequiometria das reações de formação dos compostos, de forma suficiente para complexar todos os metais. Para tanto utilizou-se uma solução padronizada de KCN PA. Inicialmente executaram-se testes FPS a fim de verificar o efeito da formação de complexos no sistema trabalhado até então (sem adição de oxidante). Posteriormente, estudou-se o efeito da adição de hipoclorito às soluções sintéticas contendo os complexos de cianeto, sendo realizados diferentes ensaios, com diferentes razões molares cianeto/hipoclorito, tempos e valores de pH de oxidação.

Em relação ao procedimento experimental, é importante observar que primeiramente propiciou-se a formação dos complexos em pH 8 durante 6 min. O reagente oxidante (hipoclorito sódico) foi adicionado em seguida, favorecendo-se a oxidação dos complexos; o

RP foi adicionado após o tempo determinado para oxidação e o pH de sorção foi ajustado. Por último, foi realizada a FPS.

Tabela 22. Efeito da adição de cianeto em soluções sintéticas contendo Cu, Zn e Ni na remoção destes metais por FPS. Oxidação com NaOCl. Condições: 2 mg/L de cada íon, pH 8 de formação de complexos, pH 10,2 de sorção, 500 mg/L de rejeito piritoso, tempo de sorção de 7 min, 20% reciclo, 5.10^{-6} M de oleato de sódio, 0,10 mg/L de floculante.

Razão molar cianeto: hipoclorito	Tempo de oxidação (min)	pH oxidação	% Remoção (valores médios)		
			Cobre	Zinco	Níquel
1: 0	-	-	10	28	10,5
1: 0,52	5	10,7	100	94,7	35,0
1: 0,72	5	10,7	98,1	96,6	45,3
1: 1,2	5	10,7	98,6	94,9	40,9
1 : 2,1	10	10,7	100	94,2	80
1 : 2,1	60	11	100	94,6	96,8
1 : 2,1	5	7	98,5	97	72,3
1 : 2,1	10	6,4 - 7	94	95,6	86,4
1 : 2,1	15	7	98,2	93,8	100
1 : 2,1	20	7	97,4	93,1	96,9
1 : 2,1	60	7	99,1	98,8	98,0
1 : 2,1	60	8,5	100	90	90
1 : 2,6	30	6,5 - 6,8	96,9	96,7	93,8
1 : 2,6	40	6,5 - 6,8	100	99,4	100
1 : 2,6	60	6,5 - 6,8	100	99,0	100
1 : 2,1	5 5	10,8 6,7	100	94,5	91,7
1 : 2,1	10 10	10,7 7 - 7,8	98	91,1	90

Os ensaios realizados sem adição de hipoclorito mostram percentuais muito baixos de remoção dos íons, o que significa que o rejeito sorve, ainda que pouco, parte dos complexos formados (vide Tabela 22 e Tabela 23). Para tempos de oxidação de 5 min em pH 10,7 observam-se índices de remoção aceitáveis de cobre e zinco. O níquel, por formar complexos de maior estabilidade ($k = 10^{31}$) demanda maior tempo de reação. Quanto maior a eficiência do processo de oxidação, menores as concentrações residuais de Ni^{++} e maiores os índices de remoção. Segundo Dodge e Zabban (1951), a presença de metais não deve interferir na completa oxidação dos íons CN^- presentes em solução. Observa-se, contudo, que são

necessários no mínimo 30 min de tempo de reação e um excesso de 80% de hipoclorito para a destruição completa do cianeto. Os valores de pH de oxidação em torno de 7 mostraram altos índices de remoção dos metais, confirmando que o decréscimo do pH implica em uma maior taxa de oxidação.

Como a reação 4 é favorecida em pH>10 e a reação 7 é favorecida em pH<9 (Dodge e Zabban, 1951), foram realizados ensaios com tempos de oxidação diferenciados para cada uma das reações (vide Tabela 22). Estes ensaios apresentaram índices de remoção acima de 90% para todos os metais estudados.

Tabela 23. Efeito do volume de hipoclorito e do tempo de reação na oxidação do cianeto e remoção dos íons por FPS. Condições de ensaios na Tabela 14.

Tempo de oxidação (min)	Razão molar CN^-: OCl^-	Concentração Final (mg/L)			% Remoção			CN^- (mg/L) residual
		Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	
-	-	1,97	0,50	1,91	7	74	11	8,7
5	1:1,2	0,08	0,08	1,0	96	95	50	1,9
5	1:2,1	0,03	0,14	0,9	96	94	55	1,6
30	1:2,1	0,02	0,09	0,22	99	88	90	N.D.*

* N.D. = Não Detectado

A Tabela 23 apresenta os resultados da análise da concentração de cianeto residual nas soluções tratadas. A concentração inicial de CN^- é de 9,3 mg/L. A Figura 30 mostra que 5 min para oxidação de complexos de cobre e zinco são suficientes para eliminar quase que totalmente os íons CN^-. A oxidação de cianetos a cianatos é muito rápida para quase todo tipo de solução; uma exceção são soluções contendo níquel, devido à alta estabilidade destes complexos. Pesquisas realizadas por Dodge e Zabban (1951) mostram que, enquanto em outras soluções a quantidade requerida de cloro disponível é consumida rapidamente, em soluções alcalinas de Ni^{++} e CN^-, este processo é muito lento, necessitando de 90 min para completar a reação. A mesma reação, para cobre e zinco, é completada em menos de 5 min. Observa-se na Figura 31 que um tempo de oxidação de 60 min em pH 11 permite atingir altos índices de remoção dos íons, alcançando aproximadamente 95% de rendimento.

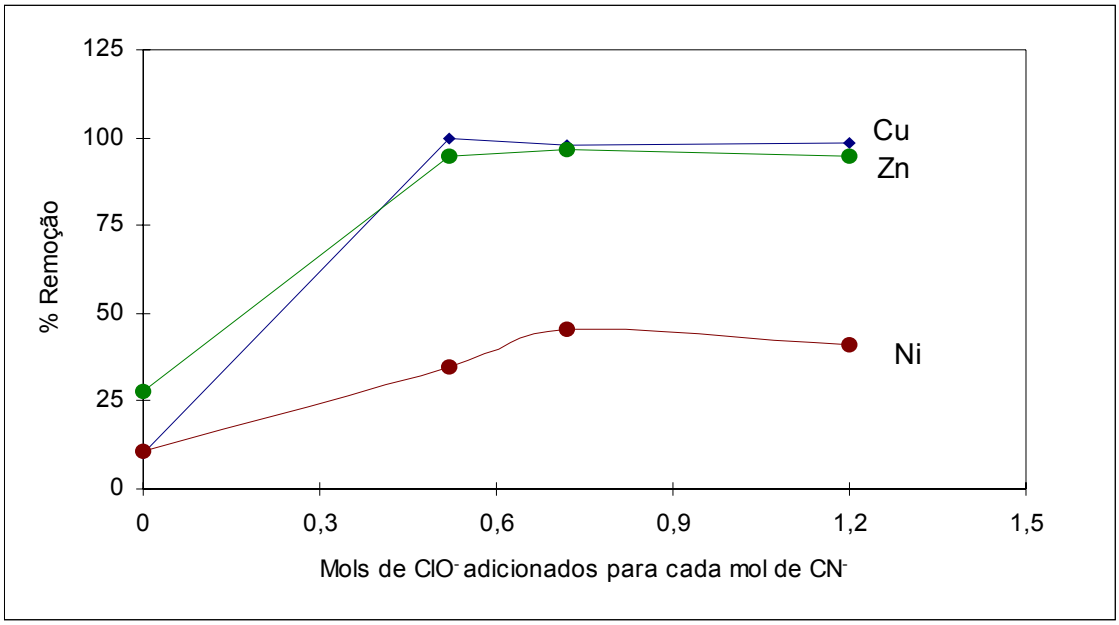

Figura 30. Efeito do volume de hipoclorito adicionado na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS. Oxidação: 5 min em pH 10,7. Outras condições na Tabela 22.

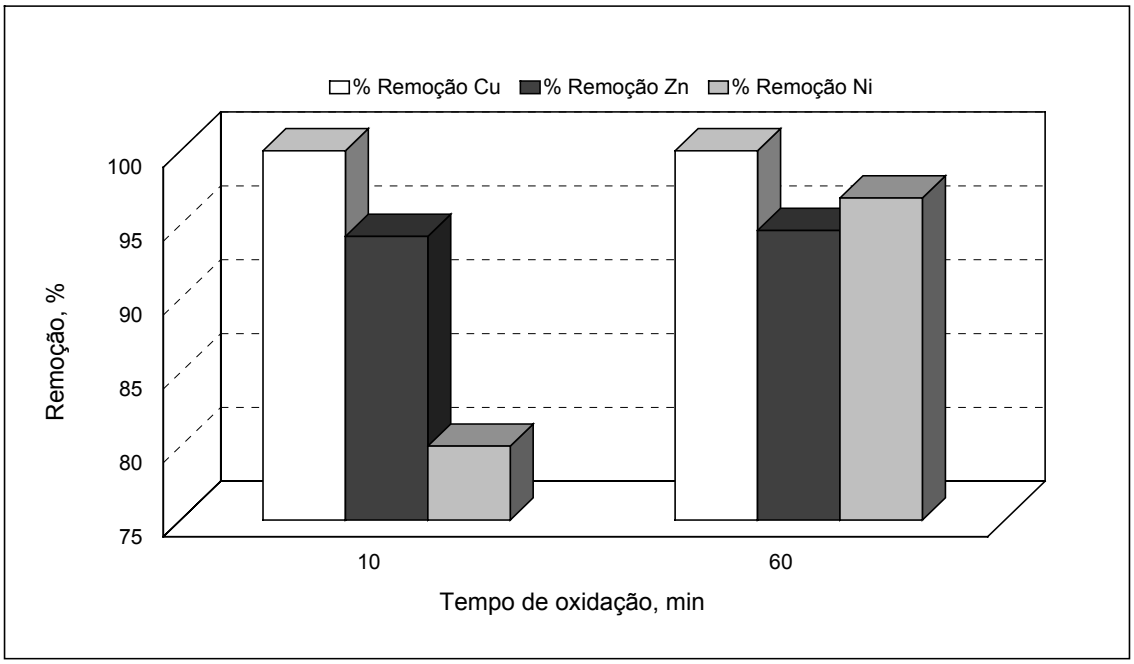

Figura 31. Efeito do tempo de oxidação na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS. Oxidação: 1 mol CN^-:2,1 móis NaOCl, pH de 10,7. Outras condições na Tabela 22.

Conclui-se, portanto, que 60 min em pH superior a 10 é suficiente para oxidar os complexos metálicos a cianato. Excesso acima de 70% de hipoclorito deve ser usado, ou a destruição dos cianetos será incompleta. Entretanto, como o cianato é muito menos tóxico que o cianeto, as duas primeiras etapas de oxidação podem ser considerados suficientes, não sendo necessária a posterior oxidação dos cianatos (Dodge e Zabban, 1951).

4.6 Estudos FPS em efluentes

Estudou-se a remoção dos íons cobre, zinco e níquel do efluente da galvanoplastia Micheletto, em função da concentração de floculante e taxas de reciclo aplicadas. As amostras recolhidas correspondem ao efluente final tratado por esta empresa. Foram realizados ensaios de flotação com lotes de efluentes em diferentes condições. A condição 1 corresponde ao efluente com maiores concentrações de metais pesados e os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 24 e 25 e nas Figuras 32 e 33. A condição 2 corresponde ao efluente gerado com o processo operando dentro de sua normalidade. Estes resultados são mostrados na Tabela 26 e Figura 34.

Tabela 24. Efeito da concentração de floculante na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS no efluente. Condições: 3,6 mg/L de cobre, 9,5 mg/L de zinco, 19,8 mg/L de níquel, 500 mg/L de rejeito piritoso, 7 min de tempo de reação, 20% de reciclo, 5.10-6 M oleato de sódio.

Concentração de Floculante (mg/L)	% Remoção			Turbidez (NTU)
	Cobre	Zinco	Níquel	
0,05	13,9	97,9	84,3	2,2
0,10	57,1	86,6	98,8	2,3
0,20	42,7	97,9	86,6	2,1
0,30	41,4	97,9	84,6	2,4
0,40	34,0	97,4	86,4	1,8
0,50	35,1	96,8	86,4	1,8

** Turbidez inicial, 0,65 NTU*

Tabela 25. Efeito da concentração de rejeito piritoso na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS no efluente (lote 1). Condições: 3,6 mg/L de cobre, 9,5 mg/L de zinco, 19,8 mg/L de níquel, 7 min de tempo de reação, 15% de reciclo,5.10^{-6} M oleato de sódio.

Concentração rejeito (g/L)	% Remoção		
	Cobre	Zinco	Níquel
1,0	68,5	99,1	90,4
1,2	67,0	99,0	90,6
1,6	70,7	99,0	91,5
2,0	73,2	99,2	90,8

** Turbidez inicial, 0,65 NTU.*

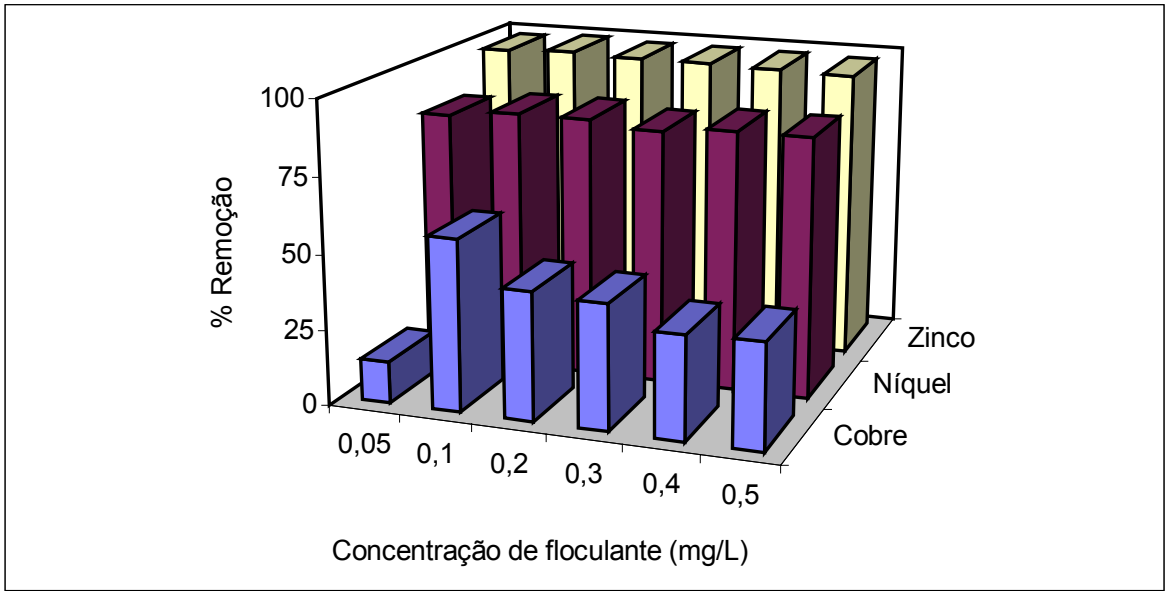

Figura 32. Efeito da concentração de floculante na remoção de Cu, Zn e Ni por FPS. 20% reciclo. Outras condições na Tabela 24.

Os índices de remoção dos íons metálicos provenientes dos ensaios com 500 mg/L de rejeito piritoso mostraram percentuais de remoção aceitáveis para o zinco e o níquel. Em relação ao cobre observou-se uma baixa eficiência, sugerindo a insuficiência de área superficial de sólido disponível para a sorção. Por esta razão foram realizados ensaios, utilizando concentrações de rejeito superiores a 500 mg/L (vide Tabela 25 e Figura 33).

Os resultados mostram que o aumento de área superficial provocou uma melhoria significativa na eficiência do processo, em que foram atingidos índices de remoção de Cu de 73% e níves superiores a 90% para o Zn e o Ni. É importante ressaltar que o efluente em estudo possui, além de Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++}, íons Fe^{+2}, Fe^{+3}, Cr^{+3}, Cr^{+6} e CN^{-}. A presença destes elementos pode alterar o comportamento de sorção dos íons em estudo, havendo possível formação de complexos e demais compostos, interferindo no processo de sorção-remoção. Além disso, as altas concentrações de metais encontradas no efluente amostrado correspondem a um lote cujas características desviam-se das condições normais de processo.

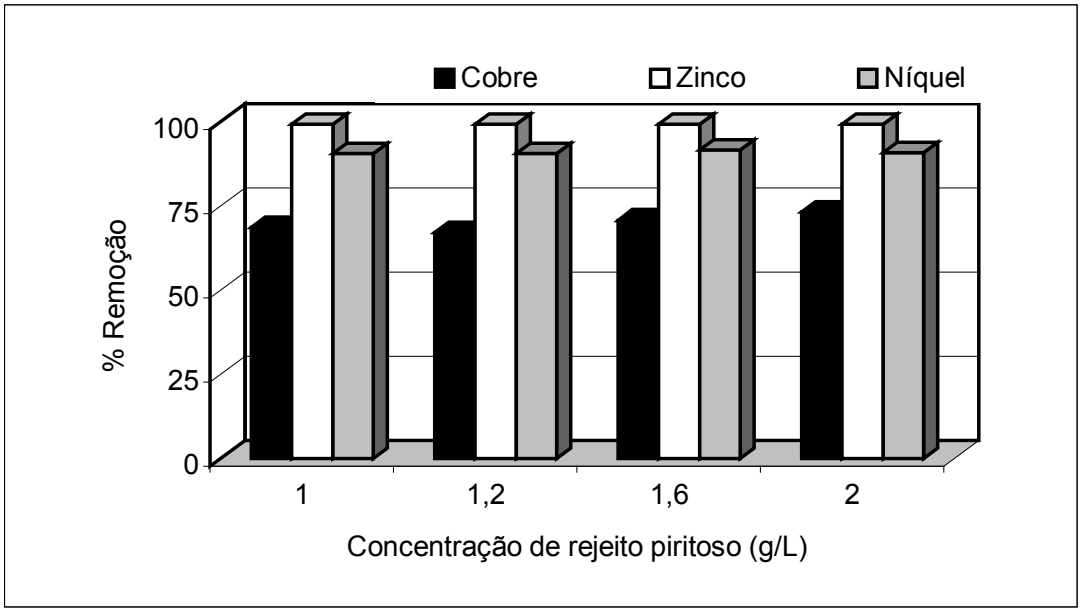

Figura 33. Efeito da concentração de rejeito piritoso na remoção dos íons metálicos por FPS (lote 1). Condições experimentais na Tabela 25.

Resultados de estudos realizados com um segundo lote de efluente contendo diferentes concentrações iniciais dos íons são apresentados a seguir.

Tabela 26. Efeito da concentração de rejeito piritoso na remoção dos íons Cu, Zn e Ni por FPS no efluente (lote 2). Condições: 5,3 mg/L de cobre, 5,2 mg/L de zinco, 3,1 mg/L de níquel, 7 min de tempo de reação, 20% de reciclo, 10^{-5} M oleato de sódio.

Concentração Rejeito (g/L)	Concentração Final (mg/L)			% Remoção		
	Cobre	Zinco	Níquel	Cobre	Zinco	Níquel
0,5	1,6	0,2	1,1	69	96	64
1,0	1,3	0,2	0,8	75	97	73
1,5	0,9	0,2	0,8	82	95	73

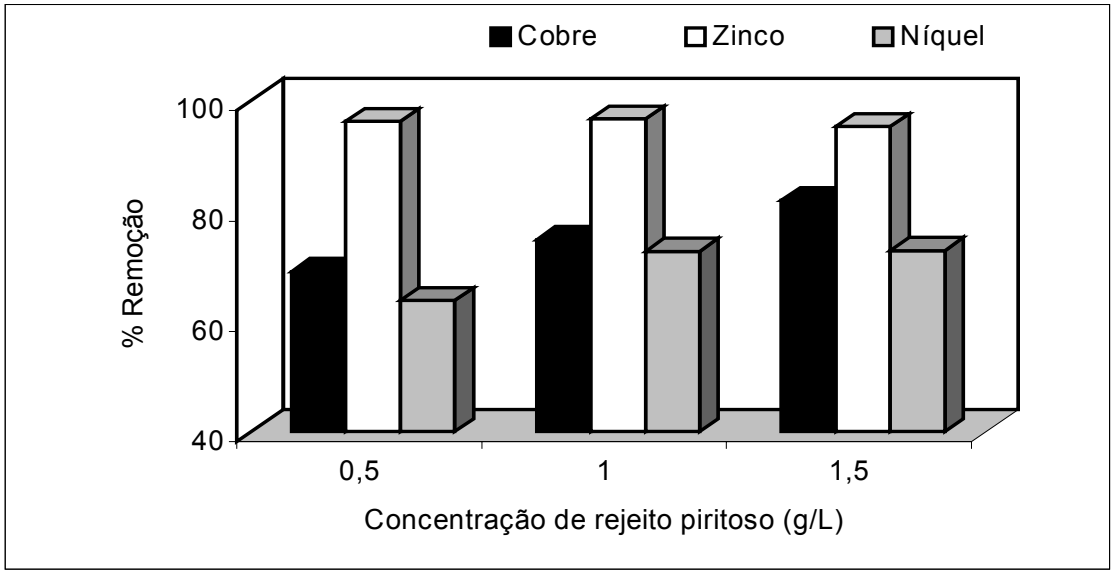

Figura 34. Efeito da concentração de rejeito piritoso na remoção dos íons metálicos por FPS (lote 2). Condições experimentais na Tabela 26.

Os ensaios realizados com o efluente em condições normais mostraram que a eficiência de remoção cresce com o aumento da concentração de rejeito de carvão adicionada. Isto é, quanto maior a área disponível para a sorção, maiores os índices de remoção de metais. Tal fato revela a inexistência de um número significativo de compostos interferentes no sistema, como os complexos formados com cianeto. O rendimento do processo é da ordem de 80% (remoção), caracterizando a viabilidade da técnica FPS como alternativa no tratamento em uma etapa de polimento final do efluente desta natureza. Observa-se que, dependendo da concentração dos íons no efluente a ser tratado, a técnica FPS pode ser aplicada em um ou mais estágios. A determinação do número de estágios tem por base a concentração residual dos íons que se deseja atingir na solução clarificada final. Para tal, torna-se necessário um monitoramento contínuo do efluente que chega na unidade de tratamento.

4.7 Estudo de recirculação do RP

Foram realizados experimentos a fim de verificar a irreversibilidade do processo de sorção dos íons pelo rejeito de carvão. Ensaios FPS foram realizados, nos quais o produto flotado foi submetido a um tratamento ácido com solução de ácido clorídrico 15% com o objetivo de induzir a dessorção dos íons de Cu, Zn e Ni. A Tabela 27 mostra os resultados encontrados.

Tabela 27. Ensaios de dessorção realizados com o produto flotado dos ensaios FPS. Condições: $C_{inicial\ íons} \cong 2{,}10$ mg/L de Cu e Zn e 1,95 mg/L de Ni; pH de dessorção entre 3 e 4; C_f dos íons após FPS = 0,07 mg/L. Condições de sorção encontram-se na Tabela 14, p. 43.

Tempo de dessorção (min)	Concentração de dessorção (mg/L)		
	Cobre	Zinco	Níquel
7	2,02	2,04	1,82
10	2,03	2,02	1,88
20	2,05	2,04	1,9
30	2,05	2,05	1,8
180	2,06	2,05	1,8

Os dados apresentados revelam que praticamente todos os íons sorvidos pelo RP são novamente dissolvidos em um tempo de 10 min, mostrando que o sólido empregado no processo FPS pode ser recirculado no processo, ao invés de ser depositado como resíduo perigoso. Além disso, a redissolução dos íons metálicos em um volume menor que o inicial possibilita a recuperação de metais de valor, implicando em um retorno econômico.

CONCLUSÕES

Os diversos resultados obtidos permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

1. A utilização do rejeito do beneficiamento do carvão como sólido sorvente permite a remoção eficiente dos íons metálicos com vantagens econômicas, pois trata-se de um subproduto industrial existente em abundância e sem qualquer reaproveitamento.

2. O estudo experimental de sorção de íons Cu, Zn e Ni (2 mg/L cada), pelo rejeito de carvão, permitiu definir as seguintes condições e parâmetros ótimos: pH = 10,2; concentração de sólidos = 500 mg/L e tempo de reação = 7 min. Os estudos de flotação de partículas sorventes (FPS) mostraram que os melhores resultados, remoção dos íons, são obtidos utilizando 500 mg/L de rejeito piritoso (RP), concentração de floculante (Bufloc 606) entre 0,10 e 0,20 mg/L e de reagente coletor (oleato de sódio) na ordem de 5.10^{-6} M, aplicando taxas de reciclo de 20% e pressão de saturação de 4 atm.

3. A diminuição da tensão superficial da água saturada com ar, empregando agentes espumantes, de 72,6 para 65,6 Nm/m, permitiu operar eficientemente a FPS com pressão de saturação de 2 atm. Sem a presença do espumante, a FPS e a FAD, de um modo geral, só são possíveis com pressões de saturação acima de 3 atm.

4. A formação de complexos metálicos com íons CN^- interfere diretamente no processo de sorção dos íons Cu, Zn e Ni, já que estes compostos permanecem em solução e não são sorvidos pelo rejeito. A destruição dos complexos por cloração alcalina, em um tempo de oxidação de 60 min em pH alcalino (9,5-10) permitiu recuperar a capacidade de sorção dos íons pelo rejeito sorvente.

5. Os estudos de remoção de íons de metais pesados em efluentes de galvanoplastias provaram a capacidade sorvente do rejeito piritoso. Entretanto, a menor eficiência observada deve-se à presença de outros íons além de Cu, Zn e Ni, que "co-sorvem" juntos e também pelo fato

de que o efluente real contém reagentes inorgânicos e orgânicos interferentes no processo de sorção.

6. A técnica FPS surge como uma forte alternativa para processos de remoção-separação de íons metálicos devido a sua alta capacidade e eficiência, eliminando quase que totalmente Cu^{++}, Zn^{++} e Ni^{++} dissolvidos em efluentes diluídos e atingindo concentrações residuais abaixo dos limites permitidos pela legislação vigente, atuando de forma excelente como processo de "polimento" final destes resíduos aquosos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudos de sorção considerando outros íons metálicos (Fe, Al, Cr) presentes nos efluentes mineiro metalúrgicos e da indústria metal-mecânica pelo rejeito do beneficiamento do carvão.

2. Estudo da relação pirita/carvão mineral para fins de comprovação do mecanismo de sorção dos íons pelo sólido sorvente.

3. Estudo do efeito de tensoativos como interferentes no processo de sorção-remoção (FPS).

4. Estudos da técnica de flotação a ar dissolvido (FAD) em sistema contínuo, com o objetivo de avaliar os parâmetros de processo e projeto.

5. Avaliação econômica do processo de flotação de partículas sorventes (FPS).

ANEXO 1 - PORTARIA N^{O} 01/89 SSMA

PADRÕES DE EMISSÃO

Os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente poderão ser lançados nos corpos d'água, direta ou indiretamente, desde que obedeça as seguintes condições:

a) Parâmetros Gerais

Temperatura ..... < 40°C

Cor ..... Não deve conferir mudança de coloração acentuada ao corpo receptor, no ponto de lançamento.

Odor ..... Livre de odor desagradável.

Espumas ..... Ausentes

Materiais flutuantes ..... Ausentes

Sólidos sedimentáveis ..... < 1 mL/L

pH ..... 6 - 8,5

Dureza ..... < 200 mg/L $CaCO_3$

b) Concentração máxima (mg/L)

Fenóis 0,1

Fluoretos 10

Fósforo total 1,0

Nitrogênio total 10

Sulfetos 0,2

Alumímio 10

Bário 5,0

Boro 5,0

Cobalto 0,5

Estanho 4,0

Ferro	10
Lítio	10
Manganês	2,0
Molibdênio	0,5
Vanádio	1,0
Arsênio	0,1
Cádmio	0,1
Chumbo	0,5
Cianetos	0,2
Cobre	0,5
Cromo hexavalente	0,1
Cromo total	0,5
Mercúrio	0,01
Níquel	1,0
Prata	0,1
Selênio	0,05
Zinco	1,0
Surfactantes	2,0

ANEXO 2 - DETERMINAÇÃO DE CIANETO

O Standard Methods apresenta tratamentos preliminares da amostra para remoção de interferentes e conversão de todos os compostos de cianeto para o íon simples CN^-. A destilação é um processo importante pois, além de isolar cianetos da maior parte dos interferentes, converte os cianetos complexos em CN^- simples. O íon cianeto simples pode ser determinado por titulação ou colorimetria. Caso a amostra contenha apenas cianetos simples, a etapa de destilação pode ser omitida, devido à ausência de interferentes. O método de titulação deve ser usado para amostras com $[CN^-] > 1$ mg/L e o colorimétrico para $[CN^-] < 1$ mg/L.

DESTILAÇÃO

A. Princípio

A destilação de amostras na presença de ácido sulfúrico converte cianetos simples em HCN. Cianetos complexos de ferro não são facilmente decompostos, mas cianetos complexos de cádmio, cobre, níquel, prata e zinco também são convertidos a HCN pela ebulição na presença de ácido. A conversão é acelerada na presença de sais de magnésio e mercúrio, os quais são rapidamente decompostos por ácido a HCN. O ácido cianídrico e o vapor d'água são liberados da amostra em ebulição e, através de refluxo e com o uso de uma corrente de ar, o vapor d'água retorna ao frasco destilador. O HCN é arrastado para uma solução cáustica, onde é convertido a cianeto de sódio simples para teste.

B. Interferências

Interferentes comuns na análise de cianeto incluem sulfetos, agentes oxidantes, carbonatos e substâncias que contribuam com cor ou turbidez. Os sulfetos são removidos tratando-se a amostra em pH 11 com pequenas adições de carbonato de chumbo ($PbCO_3$) em pó. Adiciona-se o regente até não haver mais precipitação de sulfeto de chumbo. Este precipitado deve então ser removido por filtração. Deve-se evitar excesso de carbonato, a fim de minimizar a inclusão de cianeto como material precipitado.

Os agentes oxidantes são removidos mediante adição de arsenito de sódio, tiossulfato de sódio ou ácido ascórbico. A adição deve ser repetida até que o teste com papel impregnado com amido e iodeto seja negativo.

As demais substâncias interferentes são removidas através da destilação.

C. Equipamento

A aparelhagem necessária para execução da técnica inclui o conjunto formado por um balão de destilação com tubo de alimentação e um condensador para refluxo; absorvedor de gases; frasco de sucção; manta de aquecimento e conecções de vidro e borracha. O equipamento é ilustrado na Figura 34.

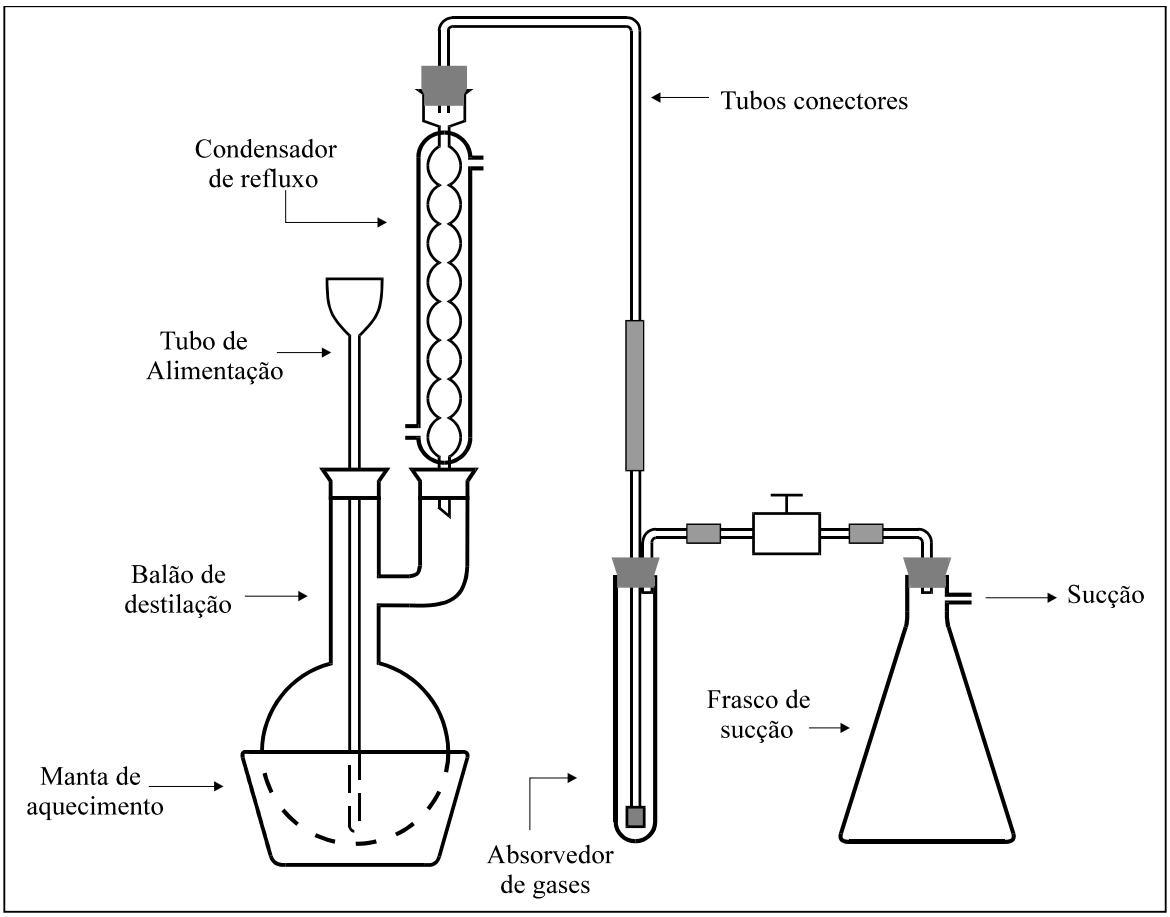

Figura 35. Equipamento para destilação de amostras contendo cianeto.

D. Reagentes

- Solução de hidróxido de sódio 1N;
- Solução de cloreto de magnésio (51g $MgCl_2.6H_2O$ diluídas em 1L de água);
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4, 1:1;
- Ácido sulfâmico, NH_2SO_3H.

E. Procedimento

- Inserir a amostra (contendo no máximo 500mg de CN^-) no balão de destilação e 50 mL de NaOH 1N no frasco absorvedor, diluindo este volume a 100mL com água deionizada;
- Conectar o equipamento;
- Ajustar a sucção de modo que entre uma bolha de ar por segundo no frasco de ebulição. Esta taxa de ar irá carregar o gás HCN do frasco de ebulição para o absorvedor e irá evitar um fluxo reverso de HCN através da entrada de ar. Caso esta taxa não evite o retorno de gás, passá-la a 2 bolhas por segundo;
- Adicionar 20 mL de cloreto de magnésio pelo tubo de alimentação, lavando com água destilada e permitindo a mistura por 3 minutos;
- Adicionar o volume de H_2SO_4 concentrado;
- Iniciar o aquecimento e manter 1 hora de refluxo. Deixar esfriar por 15 minutos, desligando o aquecimento e mantendo o fluxo de ar;
- Analisar o conteúdo de CN^- no líquido do frasco absorvedor de gases por titulação ou colorimetria;
- Repetir o processo. Caso cianetos complexos muito estáveis estejam presentes, o conteúdo total de cianeto só aparecerá após diversas destilações.

F. Titulação e colorimetria

A técnica de titulação envolve a adição de solução padrão de $AgNO_3$, com o objetivo de formar o complexo de cianeto solúvel $Ag(CN)_2^-$. No momento em que todo o cianeto for complexado e houver um pequeno excesso de Ag^+, este será detectado por um indicador sensível à prata. Há então mudança de cor da solução, que passa do amarelo para o salmão. O indicador p-dimetilaminorodamina é sensível a ,1 mg/L de Ag. Se a titulação mostrar $[CN^-] < 1$ mg/L, outra alíquota deve ser examinada colorimetricamente.

Na colorimetria, desenvolve-se uma cor azul-avermelhada proveniente da conversão de CN^- a CNCl, pela reação com cloramina-T a um pH menor que 8 (sem hidrólise a CNO^-).

A determinação de cianetos por titulação e colorimetria encontram-se descritas em detalhe no Standard Methods (1996).

ANEXO 3 - TERMINOLOGIA

- **Variáveis de Resposta:** Aspectos de um produto que podem ser medidos e que permitem quantificar as características de qualidade.

- **Parâmetros do Processo:** Todas os fatores do processo que podem ser alterados e que talvez tenham um efeito sobre as variáveis de resposta.

- **Fatores Controláveis:** São um subconjunto dos parâmetros de processo; são aqueles parâmetros do processo que foram eleitos para serem estudados em vários níveis do experimento.

- **Fatores Constantes:** São os parâmetros do processo que não entram no experimento e que são mantidos constantes durante o experimento.

- **Fatores Não Controláveis (ruído):** São as variáveis que não podem ser controladas pela equipe técnica. São responsáveis pelo erro experimental (variabilidade).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR, M. et al. In: Tablas de Constantes de Equilibrio. Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 1991.

ADAMSON, A. W. Physical Chemistry of surfaces. 5th Edition. New York: John Wiley & Sons Inc., 1990.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and waste water. 23 ed. Washington,1996.

BENCKE, S. G. Tratamento de soluções de cromo III por flotação a ar dissolvido. Porto Alegre, 1987. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.

BERNARDES, A. M. Processo simplificado de tratamento de efluentes líquidos de zincagem eletrolítica contendo soluções de cianeto. Porto Alegre, 1989. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. Water Research, v.18, n.12, p. 1501-1507, 1984.

BRATBY, J.; MARAIS, G. V. R. Flotation. In: D. B. Purchas (Editor). Solid/liquid separation equipment scale-up. Upland-Press, 1977, pp.155-198.

BRATBY, J.; MARAIS, G. V. R. Saturator performance in dissolved air (pressure) flotation. Water Research, v. 9, p. 929-936, 1975.

BROWN, C. J. Treatment of plating wastes. In: American Society for Metals. Metals Handbook. 9 ed. Metals Park, Ohio, v. 5, p. 310-9, 1982.

CATEN, C. S. Método de otimização de produtos e processos medidos por múltiplas características de qualidade. Porto Alegre, 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da UFRGS.

CHURCHILL, R. J.; TACCHI, K. J. A critical analysis of flotation performance. Water, v. 74, n.178, p. 290-299, 1977.

CONNELL, D.W., G.J. MILLER. Chemistry and Ecotoxicology of Pollution. John Wiley & Sons, NY, 1984.

COOPER, M. Remoção de íons cobre por flotação por ar dissolvido. Porto Alegre, 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.

DE VOOGT, P.; VAN HATTUM, B.; FEENSTRA, J.F.; COPIUS PEEREBOOM., J.W. Exposure and health effects of cadmium. Toxicol. Environ. Chem. Rev. v.3, p.9-109, 1980.

DODGE, B. F.; ZABBAN, W. Disposal of plating room wastes. East Orange. N. J. , American Electroplater's Society, p.82. (AES. Research Report, 22) 1951.

ECHEVESTE, M. E.; RIBEIRO, J. L. D. Planejando a Otimização de Processos. In: Encontro NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 15, 1995, São Carlos, SP. Anais do XV ENEGEP. v.1, p. 523 - 529.

FUERSTENAU, D. W.; FUERSTENAU, M. C. The flotation of oxide and silicate minerals In: Principles of flotation. King, R. P. (Eds) South African Institute of Mining and Metallurgy, p. 109-158, Johannesburg, 1982.

GALLAS, J. P. Apostila Operações Unitárias. Departamento de Engenharia Química, UFRGS, 1995.

GALLIOS et al. Dissolved-Air Flotation of Fine Particles of Salt-Type Minerals Flotation Science and Engineering, Matis, K. A. (Editor), p. 493-515, M. Dekker, New York, 1995.

GLASSTONE, A. Tratado de química física. Aguilar, p.1179, 1960.

HARTINGER, L. Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry, Finishing Publications LTD, ASTM International, v.1, 1994.

JAMA, M.A.; YUCEL, H. Equilibrium studies of sodium-amonium and calcium-amonium exchanges on clinoptilolite zeolite. Separation Science and Technology, v.24, n.15, p. 1393-1416, 1990.

KEITH T.E.C. BARGAR, K.E. Properties and utilization of natural zeolites. In: PROC. ZEOLITE'93, 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE Idaho, p.41, 1993.

KLEIN, S. L. Recuperação de ouro por aglomerados de óleo/carvão. Porto Alegre, 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.

KENNISH, M.J Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL., 1992.

KUAJARA, O. D. P. Remoção de óleos emulsificados por FAD. Porto Alegre, 1983. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.

LAZARISIS, N. K. et al. Dissolved-Air Flotation of Metal Ions Separation Science and Technology, v. 27, n. 13, p. 1743-1758, 1992.

LEMLICH, R. (Editores) Bubble separation techniques. Academic Press, 1972.

LOVETT, D. A.; TRAVERS, S. M. Dissolved air flotation for abbatoir wastewater. Water Research, v.20, n. 4, p. 421-426, 1986.

MALLEY JR., J. P , EDZWALD, K. J. Laboratory Comparison of DAF with Conventional Treatment. Research & Technology, v. 83, p. 56-61, 1991. Management of Waste in Energy and Mineral Production. Proceedings v.1-2.

MATIS, K. A. (Editor). Flotation Science and Engineering. Marcel dekker, N. York, 1995.

MATIS, K. A.; GALLIOS, G. P.; ZOUBOULIS, A I. Adsorption of fatty acids on fine mineral particles as a purification method of industrial wastewaters. Toxic Environmental. Chemistry, v.20, p. 425-436, 1989.

MONTGOMERY, D.C. Design and Analysis of Experiment*s*, John Wiley, New York, 1984.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE Proposta de diretrizes ambientais para o setor mineral, 1998.

RESOLUÇÃO CONAMA Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Secretaria Especial do Meio Ambiente. Brasília, DF, 1986.

RIBEIRO, J. L.; ELSAYED, E. A. A gradient loss function for process otimization. IE Working Paper, p. 1-23, Department of Industrial Engineering, Rutgers University, USA, 1994.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente, Norma Técnica – SSMA nº 01/89, de 16/03/89. Publicado no Diário Oficial de Estado em 29/03/89, referente aos critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos.

RUBIO, J.; TESSELE, F. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. Minerals Engineering, v.10, n. 7, pp. 671-679, 1997.

RUBIO, J. Aspectos ambientais no setor mineiro-metalúrgico. Tecnologia Mineral: Livro a ser editado pelo CETEM-CNPq, 1998.

RUK, S. E.; VAN DER GRAAF, J. H.M.; BLANKEN, J. G. Bubble size in flotation thickening. Water Research, v. 28, n. 2, p. 465-473, 1994.

SANDER, E. R.; JAAP, H. J. M.; JAN, G. D. B. Bubble size in flotation thickening. Water Research, v.28, n.2, p. 465-473, 1994.

SCHNEIDER, I. A H. Biossorção de metais pesados com a biomassa da macrófilos aquáticos. Porto Alegre, 1995. Tese de Doutorado em Engenharia - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.

SCHNEIDER, I. A H. Tratamento primário de um efluente contendo proteínas de soja por flotação por ar dissolvido e sedimentação. Porto Alegre, 1991. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.

SINGHAL et al. 2th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL ISSUES AND MANAGEMENT OF WASTE IN ENERGY E MINERAL PRODUCTION. Proceedings, v.1-2.

SILVA, M. C.; GAZZI SALUM, M. J.; ARAUJO, A. C. Precipitate flotation for the removal of heavy metals and cyanide from metallurgical effluents. In: PROC. XVIII INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, Sydney, p. 1429-1438, 1993.

SOLARI SAAVEDRA, J. A. Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação por ar dissolvido. Engenharia Sanitária, Rio de Janeiro, v. 30, n. 3, p. 332-335, 1981.

STALIDIS, G. A. et al. Continuous precipitate flotation of CuS/ZnS. Separation Science and Technology, Tessaloniki, v.24, n.12-13, p.1033-1046, 1989.

STALIDIS, G. A. et al. Dissolved air flotation of metal ions. Separation Science and Technology, Tessaloniki, v.27, n.13, p.1743-1758, 1992.

STALIDIS, G. A.; MATIS, K. A.; LAZARIDIS, N. K. Selective separation of Cu, Zn and As from solution by flotation techniques. Separation Science and Technology, v.24, n.1-2, p. 97-109, 1989.

TAKAHASHI, T.; MIYAHARA, T.; MOCHIZUKI, H. Fundamental study of dissolved air pressure flotation. J. Chem. Engng. Japan, v.12, p. 275-280, 1979.

TESSELE, F.; RUBIO, J.; MISRA, M. Removal of mercury from gold cyanide leach solutions by dissolved air flotation. Minerals Engineering, v.10, n.10, p.1-8, 1997.

VAN DEN HUL, H. J.; LYKLEMA, J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. Journal of the American Chemical Society, v. 9, n. 12, p. 3010-3015, 1968.

VILLAS BÔAS, R.C. ; BARRETO, M.L. Clean technologies for the mineral industries: the need of P^2 solutions. Clean technologies for the mining industry, Santiago-Chile. Sanchez, M. Vergara, F. e Castro, S. (Editores.), p.43, 1996.

VRABLIK, E. R. Fundamental principles of dissolved air flotation of industrial wastes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, Proceedings of the 14th Industrial waste Conference, Lafayette, Indiana: Purdue University, p.743-779, 1959.

WARD, C. A.; BALAKRISHMAN, A.; HOOPER, F. C. On the thermodynamics of nucleation in weak gas liquid solutions. J. Basic Engng, p. 695-701, 1970.

ZOUBOULIS, A I.; KYDROS, K. A.; MATIS, K. A. Adsorbing flotation of copper hydroxo precipitates by pyrite fines. Separation Science and Technology, v. 27, n.15, p. 2143-2155, 1992.

ZOUBOULIS, A I.; KYDROS, K. A.; MATIS, K. A. Removal of toxic metal ions from solutions using industrial solid byproducts. Separation Science and Technology, v. 27, n.10, p. 83-93, 1993.

ZOUBOULIS, A I.; KYDROS, K. A.; STALIDIS, G. A. Flotation techniques in water treatment. In: Innovations in Flotation Technology, Mavros, P.; Matis, K. A. (Editores.), Netherlands., p. 475-496, 1992.

ZOUBOLIS, A. I.; MATIS, K. A.; LANARA, B. G. Removal of cadmium from dilute solutions by hidroxyapatite II. Flotation studies Separation Science and Technology, v.32, n.10, p. 1755-1767, 1997.

ZOUBOULIS, A. I.; ZAMBOULIS, D.; MATIS, K. A. Floam flotation of zeolites: application for zinc ion removal. Separation Science and Technology, v.26, n.3, p. 355-365, 1991.