

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**MECANISMOS DE FLOCULAÇÃO COM POLÍMEROS HIDROSSOLÚVEIS,
GERAÇÃO DE FLOCOS AERADOS, FLOCULAÇÃO EM NÚCLEOS DE BOLHAS
FLOCULANTES E APLICAÇÕES NA SEPARAÇÃO DE PARTÍCULAS MODELOS
POR FLOTAÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

Cristiane Oliveira Rodrigues

Dezembro de 2010

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**MECANISMOS DE FLOCULAÇÃO COM POLÍMEROS HIDROSSOLÚVEIS,
GERAÇÃO DE FLOCOS AERADOS, FLOCULAÇÃO EM NÚCLEOS DE BOLHAS
FLOCULANTES E APLICAÇÕES NA SEPARAÇÃO DE PARTÍCULAS MODELOS
POR FLOTAÇÃO**

por

Cristiane Oliveira Rodrigues

Engenheira Química, Mestre em Engenharia

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

Área de Concentração: Tecnologia Mineral/Metalurgia Extrativa

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Tecnologia Mineral/Metalurgia Extrativa e aprovada com louvor em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª Maria Madalena de Camargo Forte (PPGEM/UFRGS)

Prof^ª. Dr^ª. Liliana Amaral Féris (DEQUI/UFRGS)

Prof. Dr. Elvis Carissimi (ULBRA)

**Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM/UFRGS**

Para cada esforço disciplinado há uma retribuição múltipla.
Jim Rohn

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que colaboraram no estímulo, compreensão, auxílio e orientação para a realização deste trabalho.

- Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação, dedicação, apoio técnico e empenho que fundamentalmente contribuíram para meu amadurecimento pessoal e profissional ao longo deste período;
- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura e qualidade dos recursos imprescindíveis para realização deste trabalho, ao PPGEM e ao DEMIN;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro;
- À Professora Nádyá Pesce da Silveira pela valiosa transferência de conhecimento e apoio técnico no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM-UFRGS).
- Às empresas Cadam[®] e Carbomafra[®] pelo fornecimento das amostras de caulim e carvão ativado e às empresas Floerger[®], Nalco[®] e Cytec-Kemira[®] com especial agradecimento ao Dr. D.R. Nagaraj (Cytec[®]) e Ricardo Capanema (Nalco[®]) pelas informações técnicas e fornecimento das amostras de polímeros.
- Aos colegas pesquisadores do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM-UFRGS), pelas contribuições, auxílios técnicos e ambiente de trabalho;
- Ao meu esposo com amor e admiração por sua compreensão, amor, presença e apoio incansável ao longo deste trabalho;
- Aos meus pais pela compreensão, estímulo aos estudos e amor dedicados durante toda a minha vida.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica. | 28 |
| Figura 2. Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes: conformação do polímero em trens, caudas e laços depois da adsorção na interface partícula/solução. (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos (Kitchener, 1972). | 32 |
| Figura 3. Esquema do mecanismo de interação eletrostática “ <i>patch</i> ” (Hunter, 2001). | 33 |
| Figura 4. Esquema das etapas do mecanismo <i>dual flocculation</i> ou <i>dual system</i> | 34 |
| Figura 5. Mecanismo de formação do <i>Symplex</i> e floculação na <i>dual flocculation</i> | 36 |
| Figura 6. Estágios do mecanismo de <i>depletion flocculation</i> entre duas partículas. | 37 |
| Figura 7. Esquema das etapas do mecanismo de sensitização (coagulação-floculação). | 39 |
| Figura 8. Esquema do mecanismo estérico entre duas partículas com camadas de cadeias poliméricas adsorvidas. | 41 |
| Figura 9. Esquema representativo dos tipos de estrutura das cadeias poliméricas dos floculantes. (a) cadeia linear; (b) cadeia com ramificações primárias; (c) cadeia com ramificações primárias e secundárias (Mc Cormick, 1991). | 43 |
| Figura 10. Representação de segmentos de cadeias poliméricas de copolímeros conforme o tipo de combinação de monômeros. (a) copolímero aleatório; (b) copolímero alternado; (c) copolímero em bloco; (d) copolímero <i>graft</i> | 43 |
| Figura 11. Representação da estrutura química de uma poliacrilamida (PAM). | 44 |
| Figura 12. Estruturas químicas de poliacrilamidas. (a) aniônica parcialmente hidrolisada, (b) catiônica a base de cloreto de propiltrimetilamonio. | 44 |
| Figura 13. Representação esquemática da conformação de uma cadeia polimérica em solução. (a) configuração enovelada (<i>random coil</i>) com distância entre extremidades <i>end-to-end</i> (r_{ee}); (b) enovelada devido à alta força iônica da solução, (c) estendida devido a baixa força iônica da solução. | 45 |
| Figura 14. Representação gráfica dos regimes de concentração de uma solução polimérica. (a) diluído; (b) semi-diluído; (c) concentrado. | 46 |
| Figura 15. Representação esquemática dos raios de giro (R_g) e hidrodinâmico (R_h) de uma macromolécula em solução. (a) macromolécula <i>random coil</i> ; (b) vetor resultante do raio de giro (R_g); (c) vetor resultante do raio hidrodinâmico (R_h). | 48 |
| Figura 16. Adsorção de um polímero catiônico sobre uma superfície negativa em distintos pH. (a) forte adsorção do polímero em pH 4; (b) configuração mais estendida do polímero em pH 8; (c) ionização dos sítios catiônicos com reversão da carga superficial da partícula, após o retorno ao pH 4. | 52 |
| Figura 17. Esquema da captura (colisão + adesão) de partículas por bolhas de ar. | 58 |
| Figura 18. Mecanismos de colisão, adesão, nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas de ar na flotação por ar dissolvido (FAD). | 59 |
| Figura 19. Alguns avanços nas técnicas e tecnologias na área de flotação por ar dissolvido (FAD) citadas por Edzwald (2010). | 64 |
| Figura 20. Floculadores hidráulicos que constituem o processo FF [®] com injeção de ar e soluções poliméricas na linha de fluxo do efluente. (a) serpentina; (b) misturador estático. | 65 |

| | |
|---|-----|
| Figura 21. Esquema do Reator Gerador de Flocos (RGF [®]) com detalhe para a formação de flocos aerados. | 66 |
| Figura 22. Tubo de ascensão da técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos (CFA) em processos de floculação-flotação. (a) orifícios de entradas de flocos. | 79 |
| Figura 23. Esquema do sistema experimental de floculação-flotação desenvolvido para caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos. | 81 |
| Figura 24. Principais etapas do tratamento e análise das imagens para caracterização dos flocos em ascensão gerados nos sistemas de floculação-flotação. (a) conversão dos quadros isolados para escala de cinza; (b) reconhecimento dos objetos presentes nos quadros; (c) sobreposição dos quadros isolados e análise dos objetos. | 82 |
| Figura 25. Aparato experimental utilizado nos estudos de caracterização microscópica dos flocos gerados nos estudos de floculação de partículas de caulim e de carvão ativado. | 89 |
| Figura 26. Tratamento de imagens capturadas das microbolhas de ar geradas pela depressurização de ar saturado em água. (a) conversão da imagem para escala de cinza; (b) tratamento threshold para reconhecimento e análise dos objetos. | 90 |
| Figura 27. Aparato experimental utilizado para determinação do potencial zeta de microbolhas de ar. | 91 |
| Figura 28. Fotografia da célula eletroforética modificada com dois tubos de vidro – Detalhe para as direções dos fluxos de microbolhas de ar e para a posição dos eletrodos. | 92 |
| Figura 29. (a) célula eletroforética com eletrodos de platina e conexões laterais para entrada e saída de fluxos de microbolhas de ar; (b) conexão entre a coluna de ascensão de bolhas e a célula eletroforética para amostragem de um fluxo. | 94 |
| Figura 30. Aparato experimental utilizado nos estudos de nucleação de bolhas de ar sobre partículas hidrofílicas de quartzo. | 96 |
| Figura 31. Aparato experimental utilizado nos estudos de floculação-flotação em batelada. | 99 |
| Figura 32. Aparato experimental utilizado nos estudos de floculação-flotação em sistema de fluxo contínuo. | 101 |
| Figura 33. Fotografias dos principais componentes da técnica CFA. | 104 |
| Figura 34. Fotografias do tubo de ascensão da técnica CFA. (a) Seção superior para captura de imagens do sistema multifásico; (b) Seção de entrada do tubo imerso na célula de flotação. | 104 |
| Figura 35. Dependência de $\Lambda (d_a/d_t)$ sobre o número de <i>Reynolds</i> dos flocos de carvão ativado. Condições experimentais: diâmetro do orifício de entrada: 2 cm; [carvão ativado]: 1,25 g.L ⁻¹ ; [920SH]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; P_s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ | 105 |
| Figura 36. Dependência de $\Lambda (d_a/d_t)$ sobre o número de <i>Reynolds</i> dos flocos de caulim. Condições experimentais: diâmetro do orifício de entrada: 2 cm; [caulim]: 2 g.L ⁻¹ ; [Al ⁺³]: 2,5x10 ⁻⁵ mol _{Al3+} .g ⁻¹ ; [920SH]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; P_s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ | 105 |
| Figura 37. Exemplo de imagens fotográficas obtidas do fluxo de flocos de carvão ativado em ascensão em um intervalo de tempo de dois segundos. | 106 |
| Figura 38. Distribuição granulométrica das partículas de caulim e de carvão ativado. | 107 |
| Figura 39. Difratoograma de raios-X de partículas de caulim. | 108 |
| Figura 40. Potencial zeta das partículas de caulim e carvão ativado em função do pH. [KNO ₃]: 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ | 109 |
| Figura 41. Turbidez residual e potencial zeta das partículas de caulim em função da concentração do coagulante Al ₂ (SO ₄) ₃ . Condições experimentais: [caulim]: 2 g.L ⁻¹ ; V: 0,5 L; pH _i : 7,0; pH _f : 4,9. | 110 |

| | |
|---|-----|
| Figura 42. Dados de espalhamento de luz estático (<i>SLS</i>) e dinâmico (<i>DLS</i>) da solução de polímero aniônico (A100) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de <i>Zimm</i> , (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas. | 111 |
| Figura 43. Dados de espalhamento de luz estático (<i>SLS</i>) e dinâmico (<i>DLS</i>) da solução de polímero não-iônico (920SH) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de <i>Zimm</i> , (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas. | 112 |
| Figura 44. Dados de espalhamento de luz estático (<i>SLS</i>) e dinâmico (<i>DLS</i>) da solução de polímero catiônico (C448) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de <i>Zimm</i> , (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas. | 113 |
| Figura 45. Dados de espalhamento de luz estático (<i>SLS</i>) e dinâmico (<i>DLS</i>) da solução de polímero anfótero (ANF8170) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de <i>Zimm</i> , (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas. | 114 |
| Figura 46. Dados de espalhamento de luz estático (<i>SLS</i>) e dinâmico (<i>DLS</i>) da solução de polímero aniônico (A110) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de <i>Zimm</i> , (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas. | 115 |
| Figura 47. Dados de espalhamento de luz estático (<i>SLS</i>) e dinâmico (<i>DLS</i>) da solução de polímero aniônico (A150) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de <i>Zimm</i> , (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas. | 116 |
| Figura 48. Potencial zeta de macromoléculas poliméricas aniônicas (A100, A150 e A110) em função do pH da solução. Condições experimentais: [A100]: 10 mg.L ⁻¹ ; [A110]: 10 mg.L ⁻¹ ; [A150]: 10 mg.L ⁻¹ ; T: 25 °C; [NaCl]: 1x10 ⁻² M. | 119 |
| Figura 49. Potencial zeta de macromoléculas poliméricas catiônicas (C448 e C498) em função do pH da solução. Condições experimentais: [C448]: 10 mg.L ⁻¹ ; [C498]: 10 mg.L ⁻¹ ; T: 25 °C; [NaCl]: 1x10 ⁻² M. | 120 |
| Figura 50. Potencial zeta de macromoléculas poliméricas não-iônica (920SH) e anfótera (ANF8170) em função do pH da solução. Condições experimentais: [920SH]: 10 mg.L ⁻¹ ; [ANF8170]: 10 mg.L ⁻¹ ; T: 25 °C; [NaCl]: 1x10 ⁻² M. | 121 |
| Figura 51. Efeito da concentração de polímeros aniônico (A100), não-iônico (920SH), anfótero (ANF8170) e catiônico (C448) sobre a tensão superficial das soluções. Condições experimentais: T: 25 °C; pH: 7,0. | 122 |
| Figura 52. Ângulo de contato dinâmico ar/sólido/solução polimérica em função do tempo de deposição da gota utilizando polímeros aniônico (A100), catiônico (C448), anfótero (ANF8170) e não-iônico (920SH). Condições experimentais: [polímeros]: 500 mg.L ⁻¹ ; T: 25 °C; V _{gota} : 5 µL - 10 µL; substrato sólido: teflon. | 123 |
| Figura 53. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de carvão ativado em função do tipo de polímero. Condições experimentais: T _i : 627 NTU ; [carvão ativado]: 2 g.L ⁻¹ ; [polímeros]: 5 mg.L ⁻¹ ; V: 0,5 L; T: 24 °C; pH: 7,0. | 124 |
| Figura 54. Fotomicrografias comparativas de flocos de carvão ativado gerados por dois polímeros catiônicos e um aniônico. (a) catiônico (C448); (b) catiônico (C498); (c e d) aniônico (A110). | 125 |
| Figura 55. Fotomicrografias comparativas de flocos de carvão ativado formados por diferentes polímeros aniônicos. (a) A100; (b) A150; (c e d) A110. | 126 |
| Figura 56. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de caulim em função de determinados polímeros. Condições experimentais: T _i : 2180 NTU; [caulim]: 2 g.L ⁻¹ ; [polímeros]: 5 mg.L ⁻¹ ; [Al ³⁺]: 5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ ; V: 0,5 L; T: 24 °C, pH: 5,0. | 127 |

| | |
|--|-----|
| Figura 57. Fotomicrografias de flocos compactos de caulim formados por diferentes polímeros. (a) catiônico (C498); (b) anfótero (ANF8170); (c) não-iônico (920SH); (d) aniônico (A100)..... | 128 |
| Figura 58. Fotomicrografias de flocos de caulim formados por diferentes polímeros aniônicos. (a e b) polímero aniônico (A110); (c) polímero aniônico (A100); (d) polímero aniônico (A150)..... | 129 |
| Figura 59. Turbidez residual da suspensão e velocidade de sedimentação dos flocos de carvão ativado em função da concentração dos polímeros aniônico (A100), catiônico (C448), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170). Condições experimentais: T_i : 623 NTU ; [carvão ativado]: 2 g.L ⁻¹ ; V: 0,5 L; T: 24 °C; pH: 7,0..... | 130 |
| Figura 60. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de caulim em função da concentração dos polímeros aniônico (A100), catiônico (C448), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170). Condições experimentais: T_i : 2265 NTU; [caulim]: 2 g.L ⁻¹ ; V: 0,5 L; [Al ³⁺]: 2,5x10 ⁻⁵ mol _{Al3+} .g ⁻¹ ; T: 24 °C; pH: 5,0. | 131 |
| Figura 61. Fotografias de flocos de caulim formados pela adição do polímero aniônico (A100) em distintas concentrações. (a) 0,5 mg.L ⁻¹ ; (b) 2,5 mg.L ⁻¹ | 132 |
| Figura 62. Turbidez residual da suspensão e remoção de partículas de carvão ativado em função do pH. Condições experimentais: [carvão ativado]: 1 g.L ⁻¹ ; [polímeros]: 5 mg.L ⁻¹ ; V: 0,5 L; T: 24 °C; pH _i : 7,2..... | 133 |
| Figura 63. Distribuição de tamanhos de bolhas geradas na flotação por ar dissolvido (FAD). Condições experimentais: V: 2 L; P_s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ . Dados estatísticos: média: 73 µm; mínimo: 8 µm e máximo: 222 µm. | 134 |
| Figura 64. Distribuição de potencial zeta de partículas esférica de vidro ao longo da profundidade da célula eletroforética para determinação do nível estacionário. | 135 |
| Figura 65. Potencial zeta de bolhas de ar em função do pH da água, obtidas por diferentes autores. [NaCl]: 1x10 ⁻² M..... | 136 |
| Figura 66. Potencial zeta de bolhas de ar em água e em solução de polímero aniônico (A100). [A100]: 10 mg.L ⁻¹ ; [NaCl]: 1x10 ⁻² M; T: 25° C..... | 137 |
| Figura 67. Potencial zeta de bolhas de ar em água e em solução de polímero não-iônico (920SH). [920SH]: 10 mg.L ⁻¹ ; [NaCl]: 1x10 ⁻² M; T: 25° C..... | 138 |
| Figura 68. Potencial zeta de bolhas de ar em água e em solução de polímero anfótero (ANF8170). [ANF8170]: 10 mg.L ⁻¹ ; [NaCl]: 1x10 ⁻² M; T: 25° C..... | 139 |
| Figura 69. Potencial zeta de bolhas de ar em água e em solução de polímero catiônico (C448). [C448]: 10 mg.L ⁻¹ ; [NaCl]: 1x10 ⁻² M; T: 25° C..... | 139 |
| Figura 70. Diâmetro de bolhas de ar em função do tempo de crescimento após nucleação sobre a superfície hidrofílica de quartzo em diferentes fases líquidas. [polímero não-iônico 920SH]: 10 mg.L ⁻¹ ; [surfactante DF250]: 30 mg.L ⁻¹ ; [amina Flotigan EDA]: 50 mg.L ⁻¹ | 140 |
| Figura 71. Imagens de nucleação seguida de crescimento e desprendimento das bolhas de ar (água e solução de tensoativo DF250; 30 mg.L ⁻¹)..... | 142 |
| Figura 72. Imagens fotográficas dos fenômenos de nucleação seguidos de crescimento e coalescência de bolhas de ar sobre uma partícula de quartzo em água. | 143 |
| Figura 73. Imagens fotográficas dos fenômenos de nucleação seguidos de crescimento e coalescência de bolhas de ar sobre uma partícula de quartzo em solução de polímero (920SH; 10 mg.L ⁻¹). | 144 |

| | |
|--|-----|
| Figura 74. Imagens fotográficas com medidas de ângulos de contato entre bolha de ar/partícula/líquido. [polímero 920SH]: 10 mg.L ⁻¹ ; [tensoativo DF250]: 30 mg.L ⁻¹ ; [amina]: 50 mg.L ⁻¹ | 145 |
| Figura 75. Imagens fotográficas dos fenômenos de adesão, crescimento e coalescência de bolhas de ar na superfície de uma partícula de quartzo em água..... | 147 |
| Figura 76. Imagens fotográficas dos fenômenos de adesão, crescimento e coalescência de bolhas de ar na superfície de uma partícula de quartzo em solução de polímero não-iônico (920SH; 10 mg.L ⁻¹). | 148 |
| Figura 77. Imagens fotográficas dos fenômenos de adesão e crescimento de bolhas de ar na superfície de uma partícula de quartzo em solução de tensoativo (DF250; 30 mg.L ⁻¹). | 149 |
| Figura 78. Imagens fotográficas dos fenômenos de adesão e nucleação de bolhas de ar na superfície de uma partícula de quartzo em solução de amina (50 mg.L ⁻¹). | 150 |
| Figura 79. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de carvão ativado formados pelo polímero aniônico (A100). Condições experimentais: [carvão ativado]: 1,25 g.L ⁻¹ ; V: 2 L; [A100]: 0,63 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ | 151 |
| Figura 80. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero aniônico (A100). | 152 |
| Figura 81. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero aniônico (A100). | 153 |
| Figura 82. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de carvão ativado formados pelo polímero não-iônico (920SH). Condições experimentais: [carvão ativado]: 1,25 g.L ⁻¹ ; V: 2 L; [920SH]: 0,25 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ | 154 |
| Figura 83. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero não-iônico (920SH) – detalhe para a presença de bolhas grandes e aprisionadas na estrutura do floco. | 155 |
| Figura 84. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero não-iônico (920SH) – detalhe para a presença de bolhas grandes e aprisionadas na estrutura do floco. | 156 |
| Figura 85. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de carvão ativado formados pelo polímero catiônico (C448). Condições experimentais: [carvão ativado]: 1,25 g.L ⁻¹ ; V: 2 L; [C448]: 0,63 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ | 157 |
| Figura 86. Fotomicrografia de um floco de carvão ativado formado com o polímero catiônico (C448). | 158 |
| Figura 87. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de carvão ativado formados pelo polímero anfótero ANF8170. Condições experimentais: [carvão ativado]: 1,25 g.L ⁻¹ ; V: 2 L; [ANF8170]: 0,63 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm; razão A/S: 0,02mg.mg ⁻¹ | 159 |
| Figura 88. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero anfótero (ANF8170) – Detalhe para a distribuição de tamanhos de bolhas grandes aderidas e aprisionadas na estrutura do agregado. | 160 |
| Figura 89. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero anfótero (ANF8170). | 161 |
| Figura 90. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de caulim formados pelo polímero não-iônico 920SH. Condições experimentais: V: 2 L; [caulim]: 1 g.L ⁻¹ ; [920SH]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ | 162 |

| | |
|---|-----|
| Figura 91. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado pelo polímero não-iônico (920SH) - Contraste de luz mostrando bolhas grandes, principalmente, aprisionadas no agregado. | 163 |
| Figura 92. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado pelo polímero não-iônico (920SH) – Detalhes para as bolhas grandes aderidas e aprisionadas na estrutura do floco. ... | 164 |
| Figura 93. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de caulim formados pelo polímero aniônico (A100). Condições experimentais: V: 2 L; [caulim]: 1 g.L ⁻¹ ; [A100]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ | 165 |
| Figura 94. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado pelo polímero aniônico (A100). | 166 |
| Figura 95. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado pelo polímero aniônico (A100). | 167 |
| Figura 96. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos formados pelo polímero anfótero (ANF8170). Condições experimentais: V: 2 L, [caulim]: 1 g.L ⁻¹ ; [ANF8170]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ | 168 |
| Figura 97. Fotomicrografia de um floco de caulim formado pelo polímero anfótero (ANF8170) com poucas bolhas de ar aderidas à estrutura. | 169 |
| Figura 98. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos formados pelo polímero catiônico (C448). Condições experimentais: V: 2 L; [caulim]: 1 g.L ⁻¹ ; [C448]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ | 170 |
| Figura 99. Fotomicrografia de um floco de caulim formado pelo polímero catiônico (C448). | 171 |
| Figura 100. Fotomicrografia de flocos de caulim formados pelos polímeros não-iônico (920SH) (a) e aniônico (A100) (b) com cavidades centrais indicativas de um crescimento após a injeção de microbolhas. | 173 |
| Figura 101. Fotomicrografias de um floco de carvão ativado formado pelo polímero aniônico (A100) – Detalhe para uma ligação constituída por bolhas de ar e partículas floculadas formando um único agregado. | 174 |
| Figura 102. Fotomicrografia de um floco de carvão ativado formado pelo polímero anfótero (ANF8170) - Detalhe para uma bolha de ar grande com uma fração de partículas que interagem por uma ligação de partículas floculadas com o floco principal. | 175 |
| Figura 103. Floco de carvão ativado formado pelo polímero anfótero (ANF8170) – detalhes para as interações entre bolhas e partículas floculadas: (a) formação de trem de bolhas ligado ao floco aerado; (b) pontes de bolhas (<i>cluster of bubbles</i>) ligando uma série de partículas floculadas (em solução e sobre a superfície das bolhas) formando um único agregado de floco-bolhas. | 176 |
| Figura 104. Distribuições de velocidades de ascensão de flocos de carvão ativado formados com o polímero não-iônico (920SH) em diferentes razões ar/sólidos. Condições experimentais: V: 2 L; [carvão ativado]: 1,25 g.L ⁻¹ ; [920SH]: 0,25 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm. | 177 |
| Figura 105. Distribuições de tamanhos de flocos de carvão ativado formados com o polímero não-iônico (920SH) em diferentes razões ar/sólidos. Condições experimentais: V: 2 L; [carvão ativado]: 1,25 g.L ⁻¹ ; [920SH]: 0,25 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm. | 178 |
| Figura 106. Distribuição de velocidades de ascensão de flocos de caulim formados com o polímero não-iônico (920SH) em diferentes razões ar/sólidos (A/S). Condições experimentais: V: 2 L; [caulim]: 1,0 g.L ⁻¹ ; [920SH]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; P _s : 4 atm. | 179 |

- Figura 107. Distribuição de tamanhos de flocos de caulim formados com o polímero não-iônico (920SH) em diferentes razões ar/sólidos. Condições experimentais: V: 2 L; [caulim]: 1,0 g.L⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; P_s: 4 atm. 179
- Figura 108. Remoção de turbidez em função da vazão de alimentação em diferentes concentrações do polímero não-iônico (920SH). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm. 181
- Figura 109. Distribuições de velocidades de ascensão de flocos de caulim em função da vazão de alimentação no Reator Gerador de Flocos (RGF[®]). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm. 182
- Figura 110. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma configuração mista de floculação (primária em tanque agitado e secundária no RGF[®]). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a: 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm. 183
- Figura 111. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma configuração mista de floculação (primária em tanque agitado e secundária no RGF[®]). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a: 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,03 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm. 184
- Figura 112. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma configuração mista de floculação (primária em tanque agitado e secundária no RGF[®]). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a: 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,04 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm. 184
- Figura 113. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma floculação total no RGF[®]. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a: 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm. 185
- Figura 114. Fotomicrografias de flocos aerados de caulim formado no RGF[®]. 186
- Figura 115. Fotomicrografias de um floco aerado de caulim gerado no RGF[®] com magnitude do para as bolhas grandes aderidas, aprisionadas e agregadas na estrutura. 187
- Figura 116. Fotomicrografias de um floco aerado de caulim formado no RGF[®] com magnitude para as bolhas grandes aderidas e aprisionadas na estrutura. 188
- Figura 117. Fotomicrografia de “bolhas floculantes” interagindo com outras bolhas floculantes e flocos aerados de caulim. 189
- Figura 118. Fotomicrografias de um floco aerado de partículas de caulim gerado no RGF[®] contendo uma “bolha floculante” grande no interior de sua estrutura. 190
- Figura 119. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma floculação total no RGF[®]. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a: 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,03 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm. 191
- Figura 120. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma floculação total no RGF[®]. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a: 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,04 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm. 192
- Figura 121. Fotomicrografia de uma “bolha floculante” constituída por bolha de ar coberta polímeros-partículas de caulim floculadas sobre áreas da superfície da bolha. 193
- Figura 122. Fotomicrografias de “bolhas floculantes” constituídas por bolhas de ar cobertas (parcialmente ou totalmente) por polímeros-partículas floculadas. 194
- Figura 123. Fotomicrografias de uma “bolha floculante” com magnitude mostrando as áreas cobertas por polímeros-partículas de caulim floculadas na superfície da bolha. 195

| | |
|---|-----|
| Figura 124. Velocidade de ascensão de bolhas de ar em função do diâmetro equivalente de bolhas livres de partículas e de bolhas cobertas por diferentes massas de partículas. | 197 |
| Figura 125. Turbidez residual das suspensões de partículas de caulim e eficiências de floculação em função da concentração de polímero não-iônico (920SH) injetado no saturador. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L ⁻¹ ; [Al ³⁺]: 2,5x10 ⁻⁵ mol _{Al3+} .g ⁻¹ ; Q _a : 4 L.min ⁻¹ ; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ ; P _s : 4 atm..... | 198 |
| Figura 126. Fotomicrografias de bolhas de ar cobertas por polímeros-partículas de caulim. | 199 |
| Figura 127. Fotomicrografias de bolhas de ar cobertas por polímeros-partículas de caulim. | 200 |
| Figura 128. Fotomicrografias de bolhas de ar não esféricas coberta por polímeros-partículas de caulim. | 201 |
| Figura 129. Turbidez residual e eficiência de remoção de partículas em função da proporção de polímero não-iônico (920SH) injetado no sistema via soluções poliméricas adicionadas no saturador e na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L ⁻¹ ; [Al ³⁺]: 2,5x10 ⁻⁵ mol _{Al3+} .g ⁻¹ ; Q _a : 4 L.min ⁻¹ ; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ ; P _s : 4 atm..... | 202 |
| Figura 130. Fotomicrografia de bolhas mostrando pontes de bolhas (<i>cluster of bubbles</i>) unindo flocos de partículas de caulim. | 203 |
| Figura 131. Fotomicrografias de flocos contendo “bolhas floculantes” cobertas por polímeros e partículas de caulim floculadas..... | 204 |
| Figura 132. Fotomicrografias de flocos contendo “bolhas floculantes” cobertas por polímeros e partículas de caulim floculadas..... | 205 |
| Figura 133. Fotomicrografias de “bolhas floculantes” (interagindo ou não) contendo baixas e altas concentrações de partículas de caulim floculadas..... | 206 |
| Figura 134. Fotomicrografias de uma “bolha floculante” coberta por polímeros e flocos de caulim interagindo com outras bolhas floculantes de menor diâmetro. | 207 |
| Figura 135. Fotomicrografias de “bolhas floculantes” interagindo com outras bolhas via polímeros adsorvidos na interface ar/líquido e/ou partículas floculadas..... | 208 |
| Figura 136. Fotografias do produto flotado gerado nos estudos floculação-flotação de partículas de caulim utilizando solução polimérica saturada para geração de microbolhas de ar. (a) vista de topo do material, (b) detalhe para a baixa umidade e elevada consistência de adesão do material. | 209 |
| Figura 137. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados com o polímero não-iônico (920SH) na presença de tensoativo (DF250). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L ⁻¹ ; [Al ³⁺]: 2,5x10 ⁻⁵ mol _{Al3+} .g ⁻¹ ; [920SH]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; [DF250]: 30 mg.L ⁻¹ ; Q _a : 4 L.min ⁻¹ ; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ ; P _s : 4 atm..... | 211 |
| Figura 138. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados com o polímero não-iônico (920SH) na presença de tensoativo (DF250). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L ⁻¹ ; [Al ³⁺]: 2,5x10 ⁻⁵ mol _{Al3+} .g ⁻¹ ; [920SH]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; [DF250]: 30 mg.L ⁻¹ ; Q _a : 4 L.min ⁻¹ ; razão A/S: 0,03 mg.mg ⁻¹ ; P _s : 4 atm..... | 211 |
| Figura 139. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na <i>dual flocculation</i> com um polímero catiônico (C448) no saturador e um polímero não-iônico (920SH) na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L ⁻¹ ; [Al ³⁺]: 2,5x10 ⁻⁵ mol _{Al3+} .g ⁻¹ ; [polímeros]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; Q _a : 4 L.min ⁻¹ ; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ ; P _s : 4 atm. ... | 212 |
| Figura 140. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na <i>dual flocculation</i> com um polímero não-iônico (920SH) no saturador e um polímero catiônico (C448) na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L ⁻¹ ; [Al ³⁺]: 2,5x10 ⁻⁵ mol _{Al3+} .g ⁻¹ ; [polímeros]: 1,25 mg.g ⁻¹ ; Q _a : 4 L.min ⁻¹ ; razão A/S: 0,02 mg.mg ⁻¹ ; P _s : 4 atm. ... | 213 |

- Figura 141. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com um polímero catiônico (C448) no tanque e um polímero não-iônico (920SH) na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L^{-1} ; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; [polímeros]: $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$; Q_a : 4 L.min^{-1} ; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$; P_s : 4 atm. 214
- Figura 142. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com um polímero não-iônico (920SH) no tanque e um polímero catiônico (C448) na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L^{-1} ; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; [polímeros]: $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$; Q_a : 4 L.min^{-1} ; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$; P_s : 4 atm. 214
- Figura 143. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com polímeros aniônico (A100) e catiônico (C448), ambos injetados na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L^{-1} ; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; [polímeros]: $2,5 \text{ mg.g}^{-1}$; Q_a : 4 L.min^{-1} ; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$; P_s : 4 atm. 215
- Figura 144. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com polímeros aniônico (A100) e catiônico (C448), ambos injetados na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L^{-1} ; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; [polímeros]: $5,0 \text{ mg.g}^{-1}$; Q_a : 4 L.min^{-1} ; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$; P_s : 4 atm. 216
- Figura 145. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com polímeros aniônico (A100) e catiônico (C448), ambos injetados na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L^{-1} ; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; [polímeros]: 10 mg.g^{-1} ; Q_a : 4 L.min^{-1} ; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$; P_s : 4 atm. 216
- Figura 146. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com polímeros aniônico (A100) e catiônico (C448), ambos injetados na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L^{-1} ; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; [polímeros]: 20 mg.g^{-1} ; Q_a : 4 L.min^{-1} ; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$; P_s : 4 atm. 217

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1. Classificação dos principais polímeros hidrossolúveis (floculantes), de acordo com suas características..... | 42 |
| Tabela 2. Formação de flocos aerados – Resumo e breve descrição dos estudos reportados. | 61 |
| Tabela 3. Principais contribuições na literatura sobre potencial zeta de bolhas de ar..... | 70 |
| Tabela 4. Tensão superficial (líquido/ar) das fases líquidas utilizadas nos estudos de nucleação de bolhas de ar sobre partículas de quartzo. | 96 |
| Tabela 5. Características estruturais dos polímeros hidrossolúveis aniônicos (A100, A110 e A150), catiônico (C448), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170)..... | 117 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|--------------|---|
| A | Área |
| A/S | Razão ar/sólidos |
| A_2 | Coefficiente virial |
| A | Relação entre o diâmetro do agregado e o diâmetro do tubo |
| [] | Concentração |
| c | Concentração de cadeias poliméricas |
| c^* | Concentração crítica de cadeias poliméricas |
| CCC | Concentração crítica de coalescência |
| d | Distância entre dois pontos |
| d_p | Diâmetro de partícula |
| d_s | Distância entre duas superfícies de partículas |
| d_b | Diâmetro médio de bolha |
| d_f | Dimensão fractal |
| d_F | Diâmetro de <i>Feret</i> |
| d_a | Diâmetro do agregado |
| d_t | Diâmetro do tubo de ascensão da técnica de caracterização de flocos aerados |
| d_n/d_c | Incremento do índice de refração da solução polimérica diluída |
| DLS | <i>Dynamic light scattering</i> |
| e | Espessura de camadas poliméricas adsorvida sobre a superfície de partículas |
| E_c | Eficiência de colisão na flotação por ar dissolvido |
| E_d | Espessura de camadas <i>depletion</i> |
| ϵ_r | Permissividade dielétrica relativa do líquido |
| ϵ_0 | Permissividade do vácuo |
| E | Campo elétrico |
| f | Fator de eficiência de saturação do gás na água |
| FF | Fator de forma |
| F_a | Frequência acumulada |
| F_p | Frequência percentual |
| F_c | Fração de cobertura da superfície de uma partícula por um polímero |
| g | Gramas |
| I_o | Intensidade do feixe de luz incidente |

| | |
|-----------------|--|
| $i(\theta)$ | Intensidade de luz espalhada |
| i | Corrente elétrica |
| K | Condutividade elétrica |
| k | Constante da lei de <i>Henry</i> |
| L | Litros |
| λ | Comprimento de onda de luz |
| ψ | Momento de dipolo |
| μ | Viscosidade da solução |
| μ_a | Viscosidade da água |
| mg | Miligramas |
| m_a | Massa de um picnômetro contendo água |
| m_o | Massa de um picnômetro vazio |
| m_p | Massa de um picnômetro contendo partículas |
| m_{pa} | Massa de um picnômetro contendo partículas e água. |
| N_A | Número de Avogadro |
| n_o | Índice de refração do solvente puro |
| n | Índice de refração da solução polimérica |
| PM | Peso molecular de macromoléculas poliméricas |
| P_s | Pressão de saturação |
| P_a | Probabilidade de adesão |
| P_{arr} | Probabilidade de arraste |
| P_n | Probabilidade de oclusão (aprisionamento) de bolhas em agregados |
| P_r | Probabilidade de remoção ou coleta |
| P_c | Probabilidade de colisão |
| P_f | Probabilidade de flotação |
| P_p | Probabilidade de permanência (resistência) |
| $P(\theta)$ | Função de espalhamento de luz por uma macromolécula polimérica |
| pH _i | pH inicial |
| pH _f | pH final |
| ρ_a | Densidade da água |
| ρ_e | Densidade de agregados |
| q | Vetor resultante do espalhamento de luz |
| Q_a | Vazão de alimentação |

| | |
|-------------------|--|
| ρ_p | Massa específica das partículas |
| R_g | Raio de giro de macromoléculas poliméricas |
| R_h | Raio hidrodinâmico de macromoléculas poliméricas |
| $R(\theta)$ | Taxa de <i>Rayleigh</i> |
| r_o | Raio de partícula |
| r_{ee} | Distância <i>end-to-end</i> em uma cadeia polimérica em solução |
| r_c | Raio crítico |
| R_e | Número de <i>Reynolds</i> |
| s | Segundos |
| <i>SLS</i> | <i>Static light scattering</i> |
| T | Temperatura |
| T_i | Turbidez inicial |
| t_r | Tempo de ruptura do filme líquido |
| Δt | Intervalo de tempo |
| V_{gota} | Volume de gota depositada durante medidas de ângulo de contato dinâmico |
| V | Volume |
| V_e | Volume de espalhamento de luz |
| V_s | Velocidade de sedimentação |
| V_a | Volume teórico de ar disponível para flotação por litro de água saturada |
| v_a | Velocidade de ascensão de flocos |
| v_e | Velocidade eletroforética |

RESUMO

A presente tese de doutorado apresenta estudos avançados de floculação com diferentes polímeros (poliacrilamidas), investigando os mecanismos da geração de flocos aerados e o desenvolvimento de técnicas de caracterização de sistemas multifásicos (bolhas, polímeros e sólidos) para aprimorar a separação de partículas por flotação utilizando suspensões modelos de partículas de carvão ativado e/ou de caulim. Distintos polímeros (aniônico, catiônico, não-iônico e anfótero) foram caracterizados por técnicas de espalhamento de luz estático e dinâmico, eletroforese a Laser, tensiometria e ângulo de contato dinâmico revelando cadeias poliméricas com dimensões variadas e pesos moleculares na ordem de 10^6 mol.g^{-1} . Estas estruturas químicas foram lineares, alongadas e/ou ramificadas nos polímeros não-iônicos (920SH), anfótero (ANF8170), catiônico (C448) e aniônico (A110) e somente ramificadas nos aniônicos (A100 e A150). Ainda, estas cadeias apresentaram densidades de cargas negativas (em uma ampla faixa de pH) para os polímeros aniônicos, não-iônico e anfótero com pontos isoelétricos (p.i.e.) similares em, aproximadamente, pH 2 e, de cargas positivas para os polímeros catiônicos com p.i.e., próximo de pH 10. Os estudos de floculação evidenciaram que as diferentes cadeias poliméricas influenciaram as estruturas dos agregados, sendo que os polímeros catiônicos (C448 e C498) formaram flocos de carvão ativado com dimensões pequenas. Os polímeros aniônicos (A100, A150 e A110), com similares densidades de carga e pesos moleculares médios, geraram flocos distintos com estruturas mais abertas para os aniônicos (A100 e A150) e, mais compactas, com o aniônico (A110). Ainda, o processo de floculação-flotação foi avaliado com uma nova técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos, denominada CFA, que foi projetada e construída na presente tese. Esta técnica apresentou grande praticidade e eficiência proporcionando obtenção de dados com maiores reprodutibilidades estatísticas de distribuições de tamanhos e velocidades de ascensão dos flocos. Estudos de floculação-flotação, em batelada (flotação por ar dissolvido - FAD) e em sistema de fluxo contínuo (FAD-Reator Gerador de Flocos - RGF[®]), foram realizados para investigar parâmetros químicos, físico-químicos e operacionais. Os resultados mostraram que o tipo e capacidade de adsorção dos polímeros sobre as partículas são parâmetros determinantes na formação dos flocos aerados que apresentaram velocidades máximas de ascensão de 150 m.h^{-1} e condições ótimas com a razão A/S de $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$. Os flocos aerados foram constituídos por bolhas grandes aderidas, aprisionadas e/ou agregadas por interações de *clusters of bubbles*, “trens de bolhas” e/ou “bolhas floculantes” (descobertas nesta tese). Ainda, estudos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar sobre

superfícies hidrofílicas, na presença e ausência de diferentes reagentes (polímero, surfactante e amina), mostraram que estes mecanismos são influentes na formação dos flocos aerados. Os estudos de floculação-flotação, em sistemas de fluxo contínuo, utilizando o RGF[®]-FAD mostraram que a mistura de partículas, microbolhas de ar e macromoléculas poliméricas, em fluxo de turbulência adequada neste reator, foi fundamental na geração dos flocos aerados que na razão A/S de 0,02 mg.mg⁻¹ constituíram 83 % da população com velocidades de ascensão na faixa de 70 – 150 m.h⁻¹. Ainda, foi proposto um novo mecanismo para o processo de floculação envolvendo interações entre partículas e bolhas de ar cobertas por polímeros, que transformam as bolhas em “núcleos” de floculação denominados “bolhas floculantes”. Este mecanismo foi validado com os resultados de potencial zeta de bolhas que na presença dos polímeros aniônico (A100), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170) mostraram um aumento expressivo na carga negativa das bolhas e, do polímero catiônico (C448), uma reversão de cargas. Assim, os distintos resultados obtidos na presente tese contribuíram de forma importante para um bom entendimento dos mecanismos de geração de flocos aerados, descoberta de novos mecanismos de floculação na presença de microbolhas pela formação de “bolhas floculantes” e de interações entre macromoléculas poliméricas e bolhas de ar. Estes resultados são de extrema utilidade para o *design* de sistemas de floculação-flotação mais compactos e modernos, contribuindo para maiores eficiências na agregação e separação sólido/líquido de partículas em suspensão, principalmente, em processos de tratamento de águas e efluentes líquidos e de finos de minérios por floculação seletiva.

ABSTRACT

The present thesis deals with advanced studies of flocculation with different polymers (polyacrylamides) investigating the aerated flocs generation mechanisms and the development of characterization of multiphase systems techniques (bubbles, polymers and solids) in order to improve the particles separation by flotation, using model suspensions of activated carbon and/or kaolin particles. Different polymers (cationic, anionic, non-ionic and amphoteric) were characterized using static and dynamic light scattering, Laser electrophoresis, tensiometry and dynamic contact angle showing distinct polymeric chains with several dimensions and molecular weight at 10^6 mol g^{-1} . These chemical structures were linear, elongated and/or branched in the non-ionic (920SH), amphoteric (ANF8170), cationic (C448) and anionic (A110) and only branched in the anionics (A100 and A150) polymers. Yet, these chains showed negative charge density (in majority of pH range) to the anionic, non-ionic and amphoteric polymers with an isoelectric point (i.e.p.) at, approximately, pH 2 and, positive charge density to the cationic polymers with an i.e.p. at, approximately, pH 10. The flocculation studies showed that these different polymeric chains influenced the aggregate structures with the cationics polymers (C448 and C498) generating small flocs of activated carbon. The anionic polymers (A100, A150 and A110), with similar charge density and average molecular weight, generated different flocs with structures more open to the anionics (A100 and A150), and more compact flocs to the anionic (A110). Yet, the flocculation-flotation process was evaluated using a new technique for characterizing aerated flocs and multiphase systems (bubbles, polymers and solids), named AFC, which was developed in the present thesis. This technique showed high practicality and efficiency enabling a data with more statistically reproducibility of flocs size and up-rising rate distributions. Flocculation-flotation studies, in batch scale (air dissolved flotation – DAF), and, in continuous flow system (DAF – Flocs Generator Reactor - FGR[®]), were carried out to investigate chemical, physic-chemical and operational parameters. The results showed that the type and adsorption capacity of the polymers onto particles are important parameters in the aerated flocs formation, which showed maximum up-rising rates of 150 m h^{-1} and optimal conditions with A/S rate of 0.02 mg mg^{-1} . The aerated flocs were constituted for large bubbles adhered, entrapped and/or aggregated by interactions of “clusters of bubbles”, “trains of bubbles” and/or “flocculant bubbles” (found out in this thesis). Yet, studies of nucleation, growth and coalescence of bubble onto hydrophilic surfaces, in the presence and absence of different reactants (polymer, surfactant and amine), showed that these mechanisms are influent on the

aerated flocs formation. The flocculation-flotation studies, in the continuous flow system using the FGR[®]-DAF, showed that the mixture between particles, air microbubbles and polymeric macromolecules, in a suitable turbulent flow, was very important on the generation of aerated flocs. These aggregates constituted 83 % of a population with up-rising rates in the range of 70 – 150 m h⁻¹ in a condition of A/S rate of 0.02 mg mg⁻¹ in this reactor. Yet, it allowed evidence a new flocculation mechanism from interaction between particles and polymer-coated microbubbles which become the bubbles in flocculation “nuclei”, where particles flocculated generating new structures named, in the present work, “flocculant bubbles”. This mechanism was confirmed with the results of air bubble zeta potential, which in the absence and presence of anionic (A100), non-ionic (920SH) and amphoteric (ANF8170) polymers, showed a significant increases in the bubble negative charge, and, in the case of cationic polymer (C448), a charge reversion. Thus, the distinct results obtained in the present thesis contributed significantly to a good understanding about aerated flocs generation mechanisms, discovery of new flocculation mechanisms in the presence of air microbubbles by “flocculant bubbles” formation and of interactions between polymeric macromolecules and air bubbles. These results are very important to the design of flocculation-flotation systems more compact and modern contributing to higher efficiencies in the aggregation and solid/liquid separation of suspension particles, mainly, in water and wastewater treatment and ore fines by selective flocculation.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 21 |
| 2. OBJETIVOS..... | 24 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 26 |
| 3.1. Fundamentos da agregação no tratamento de águas e efluentes líquidos..... | 26 |
| 3.1.1. Estabilidade das partículas em suspensão | 27 |
| 3.1.2. Agregação por mecanismos de coagulação..... | 28 |
| 3.1.3. Agregação por mecanismos de floculação | 29 |
| 3.1.3.1. Mecanismo de pontes poliméricas..... | 31 |
| 3.1.3.2. Mecanismo de neutralização ou adsorção <i>patch</i> | 33 |
| 3.1.3.3. Mecanismo <i>dual flocculation</i> ou <i>dual system</i> | 34 |
| 3.1.3.4. Mecanismo <i>depletion flocculation</i> | 36 |
| 3.1.3.5. Mecanismo de sensibilização ou coagulação-floculação | 38 |
| 3.1.3.6. Fatores e parâmetros envolvidos na floculação..... | 39 |
| 3.1.3.7. Polímeros hidrossolúveis no tratamento de águas e efluentes líquidos... 42 | |
| 3.2. Floculação-Flotação no tratamento de águas e efluentes líquidos | 55 |
| 3.2.1. Flotação por Ar Dissolvido (FAD)..... | 55 |
| 3.2.2. Floculação-Flotação com formação de flocos aerados ou <i>aeroflocs</i> | 60 |
| 3.2.3. Técnicas avançadas de floculação-flotação com geração de flocos aerados.... 63 | |
| 3.2.3.1. Floculação-Flotação FF [®] | 64 |
| 3.2.3.2. Reator Gerador de Flocos (RGF [®]) | 66 |
| 3.2.3.3. Caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos..... | 67 |
| 3.2.4. Caracterização e interatividade de bolhas de ar na flotação..... | 69 |
| 3.2.4.1. Caracterização de tamanhos de bolhas de ar | 69 |
| 3.2.4.2. Potencial zeta de bolhas de ar..... | 69 |
| 3.2.4.3. Fenômenos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar.... 73 | |
| 4. EXPERIMENTAL | 77 |
| 4.1. Materiais e reagentes | 77 |
| 4.2. Metodologia..... | 78 |
| 4.2.1. Técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos (CFA)... 78 | |
| 4.2.2. Caracterização de partículas | 84 |
| 4.2.3. Caracterização de polímeros hidrossolúveis..... | 86 |
| 4.2.3.1. Caracterização estrutural de macromoléculas poliméricas..... | 86 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 4.2.3.2. | Potencial zeta de macromoléculas poliméricas | 87 |
| 4.2.3.3. | Propriedades interfaciais ar/soluções poliméricas | 87 |
| 4.2.4. | Estudos de floculação de partículas de carvão ativado e de caulim | 88 |
| 4.2.5. | Caracterização e interatividade de bolhas de ar | 90 |
| 4.2.5.1. | Distribuição de tamanho de bolhas de ar | 90 |
| 4.2.5.2. | Potencial zeta de microbolhas de ar | 91 |
| 4.2.5.3. | Nucleação de bolhas de ar em partículas hidrofílicas de quartzo | 95 |
| 4.2.6. | Floculação-Flotação por Ar Dissolvido (FAD) - Sistemas em batelada | 98 |
| 4.2.7. | Floculação-Flotação Reator Gerador de Flocos – Flotação por Ar Dissolvido (RGF [®] -FAD) - Sistemas em fluxo contínuo | 100 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 104 |
| 5.1. | Técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos (CFA) | 104 |
| 5.2. | Caracterização de partículas | 107 |
| 5.2.1. | Distribuição Granulométrica | 107 |
| 5.2.2. | Área superficial, umidade e massa específica | 107 |
| 5.2.3. | Difração de raios-X e alvura | 108 |
| 5.2.4. | Potencial zeta | 108 |
| 5.3. | Caracterização de polímeros hidrossolúveis | 110 |
| 5.3.1. | Caracterização estrutural de macromoléculas poliméricas | 110 |
| 5.3.2. | Potencial zeta de macromoléculas poliméricas | 119 |
| 5.3.3. | Propriedades interfaciais ar/solução poliméricas | 121 |
| 5.4. | Estudos de floculação de partículas de carvão ativado e de caulim | 123 |
| 5.4.1. | Influência do tipo e concentração de polímero | 123 |
| 5.4.2. | Influência do pH da suspensão | 132 |
| 5.5. | Estudos de caracterização e interatividade de bolhas de ar | 133 |
| 5.5.1. | Distribuição de tamanhos de bolhas de ar | 133 |
| 5.5.2. | Potencial zeta de bolhas de ar | 134 |
| 5.5.3. | Nucleação de bolhas de ar em partículas hidrofílicas de quartzo | 140 |
| 5.6. | Floculação-Flotação por Ar dissolvido (FAD) - Sistemas em batelada | 150 |
| 5.6.1. | Influência do tipo de polímero | 150 |
| 5.6.2. | Influência da razão ar/sólidos (A/S) | 177 |
| 5.7. | Floculação-Flotação Reator Gerador de Flocos – Flotação por Ar Dissolvido (RGF [®] -FAD) - Sistemas em fluxo contínuo | 180 |
| 5.7.1. | Influência da configuração de floculação e da razão ar/sólidos (A/S) | 182 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 5.7.2. | Influência da configuração de dosagem do polímero | 197 |
| 5.7.3. | Influência da presença de moléculas surfactantes (tensoativas)..... | 210 |
| 5.7.4. | Influência da combinação de polímeros (<i>dual flocculation</i>) | 212 |
| 5.7.4.1. | Dosagem de polímeros no saturador e na linha de fluxo..... | 212 |
| 5.7.4.2. | Dosagem de polímeros no tanque e na linha de fluxo..... | 213 |
| 5.7.4.3. | Dosagem de polímeros na linha de fluxo | 215 |
| 6. | CONCLUSÕES | 218 |
| | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 221 |
| | PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À TESE..... | 222 |
| | REFERÊNCIAS | 223 |

1. INTRODUÇÃO

Os processos de agregação de partículas em suspensão, via floculação com o uso de polímeros hidrossolúveis, coagulação com uso de eletrólitos e sensitização ou coagulação-floculação, são os mais difundidos na literatura e utilizados no setor industrial. As principais aplicações destes mecanismos estão, principalmente, na indústria do papel, no processamento mineral, no tratamento de drenagem ácida de minas (DAM) e no tratamento de águas e resíduos líquidos, urbanos e industriais (Bolto e Gregory, 2007, Bratby, 2006, Dobiás e Stechemesser, 2005, Gregory, 1988, Gregory, 1997, Hunter, 2001, Laskowski, 1992, Letterman, 1999, Levenspiel, 2000, Metcalf e Eddy, 2003, Nguyen e Schulze, 2004, Rubio, 2003, Rubio et al., 2007, Rubio et al., 2002, Salvato et al., 2003, Svarovsky, 2000).

No âmbito ambiental, a floculação pela adição de polímeros hidrossolúveis, também denominados floculantes, tem sido realizada há décadas sendo aqueles do tipo poliacrilamidas os mais utilizados para auxiliar a agregação de poluentes e contaminantes em suspensão. Estes reagentes apresentam muitas vantagens quando comparados aos coagulantes a base de sais inorgânicos, principalmente, devido aos menores volumes de lodos gerados e custos inerentes ao processo, bem como, a maiores eficiências de agregação (Nozaic et al., 2001, Rout et al., 1999). Os mecanismos de floculação de partículas suspensas, por polímeros hidrossolúveis, reportados na literatura, envolvem a formação de pontes poliméricas, a combinação de dois ou mais polímeros denominada *dual flocculation*, a neutralização ou floculação *patch* e a adição de polímeros não-adsorventes, denominada *depletion flocculation*.

Estes mecanismos são influenciados por fatores físicos, químicos e físico-químicos que controlam as eficiências dos processos. Dentre os principais parâmetros mais discutidos, estão a agitação (hidrodinâmica) do sistema, a concentração de sólidos, o tipo, o peso molecular e a concentração dos polímeros, o pH e a temperatura do meio (Moudgil e Springgate, 1993). Entretanto, um fator muito influente e ainda pouco investigado é a influência das estruturas das cadeias poliméricas sobre as características dos flocos gerados. Este pode ser um fator muito influente, considerando que polímeros com mesmo peso molecular podem apresentar diferentes eficiências devido à presença de estruturas distintas em suas constituições (Barany, 2002). Portanto, estudos envolvendo uma caracterização precisa e adequada das cadeias poliméricas são necessários, visto que há poucos relatos na literatura, provavelmente, em razão das dificuldades analíticas, custos, quantidade de medidas e tempos inerentes às análises.

As operações de floculação aliadas às operações de flotação por ar dissolvido (FAD), têm sido amplamente aplicadas na área ambiental, proporcionando diversas vantagens quando comparadas à sedimentação e filtração, principalmente, devido aos baixos custos de investimentos, menores áreas requeridas para instalações e equipamentos; maiores percentuais de sólidos no produto flotado (lodo) e, portanto, menores custos de desidratação do mesmo e elevadas eficiências de remoção de partículas em suspensão. Por esta razão, diversos autores (Amato et al., 2000, Edzwald, 1995, Edzwald, 2010, Haarhoff e Edzwald, 2001, Kitchener e Gochin, 1981, Kiuru, 2001, Liers et al., 1996, Metcalf e Eddy, 2003, Rodrigues e Rubio, 2007, Rubio, 2003, Rubio et al., 2002, Solari e Gochin, 1992, Vlaski et al., 1997) consideram a FAD um dos métodos mais econômicos e eficientes para remoção de partículas em suspensão, emulsões, óleos e graxas; íons precipitados; microrganismos e algas; matéria orgânica (demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio); espessamento de lodos; concentração de biosólidos; tratamento de minerais ultrafinos, entre outros.

Neste sentido, avanços importantes nos processos de floculação-flotação têm sido reportados a partir de observações da formação de agregados denominados flocos aerados ou *aeroflocs*, os quais constituem-se em estruturas compostas por partículas floculadas por polímeros de alto peso molecular e bolhas de ar. Estas estruturas possuem elevadas velocidades de ascensão nas operações de flotação, conferindo elevadas taxas de separação sólido/líquido (Carissimi e Rubio, 2005a, Colic et al., 2001, Da Rosa, 2002, Da Rosa e Rubio, 2005, Miller, 2001, Owen et al., 1999, Rodrigues e Rubio, 2007, Rubio, 2003, Rubio et al., 2007, Rulyov, 1999, Rulyov, 2001). As causas de formação destes agregados potenciais ainda não são completamente explicadas na literatura, existindo algumas hipóteses de mecanismos envolvidos como, por exemplo, precipitação do polímero na interface líquido/ar, efeito *salting out* das cadeias poliméricas e/ou fenômenos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar (aderidas e/ou aprisionadas) nas estruturas dos flocos (Carissimi e Rubio, 2005a, Colic et al., 2007, Da Rosa e Rubio, 2005, Rodrigues e Rubio, 2007).

Alguns autores (Carissimi e Rubio, 2005b, Colic et al., 2001, Da Rosa e Rubio, 2005, Miller, 2001, Rubio et al., 2003) consideram que estes mecanismos são passíveis de ocorrer em condições de turbulência que proporcionam misturas completas de bolhas de ar, polímeros e partículas resultando na formação de flocos aerados, assim como ocorre nas técnicas Floculação-Flotação (FF[®]) e Reator Gerador de Flocos (RGF[®]) (Carissimi, 2003, Carissimi, 2007, Carissimi et al., 2007, Carissimi e Rubio, 2005a, Carissimi e Rubio, 2005b, Da Rosa e Rubio, 2005, Rubio et al., 2003). Estas técnicas foram desenvolvidas no grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Universidade Federal do Rio

Grande do Sul (UFRGS), e utilizam flocladores hidráulicos aproveitando a energia do fluxo líquido para promover o contato entre as partículas e os polímeros com conseqüente formação de flocos aerados.

Neste contexto, embora diversos autores tenham observado a existência dos flocos aerados em suas pesquisas, caracterizações completas e detalhadas destes sistemas multifásicos e destes agregados, bem como, estudos envolvendo interações entre polímeros hidrossolúveis e bolhas de ar, ainda são necessários para ampliar o conhecimento sobre os mecanismos envolvidos na geração destes flocos e auxiliar a formação de uma base consistente de mecanismos fundamentados nos fenômenos envolvidos no processo global.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral da presente tese de doutorado foi investigar e fundamentar mecanismos de floculação de partículas modelos visando uma maior compreensão dos parâmetros envolvidos na geração de flocos aerados utilizando sistemas poliméricos bem caracterizados para maximizar a separação dos flocos por flotação com microbolhas. Para tanto, a presente tese também visou o desenvolvimento e otimização de técnicas para a caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos formados em operações de floculação-flotação como forma de obter resultados detalhados e estatisticamente satisfatórios das características dos flocos aerados, da densidade de carga das bolhas de ar e dos mecanismos de nucleação, crescimento e coalescência das mesmas.

Os objetivos específicos foram:

1. Desenvolver uma técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos formados em operações de floculação-flotação constituída por um aparato para amostragem de um fluxo de agregados e captura de imagens estáticas (fotomicrografias) e em movimento (vídeos) para caracterizar e avaliar a geração dos flocos e as bolhas aderidas e aprisionadas nas estruturas dos mesmos;
2. Caracterizar distintos polímeros hidrossolúveis (catiônicos, aniônicos, anfótero e não-iônico) em solução aquosa, utilizando espalhamento de luz estático (*Static Light Scattering*) e espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering*), eletroforese a Laser, tensiometria e ângulo de contato dinâmico para determinação de propriedades estruturais, densidade de cargas das macromoléculas e interfaciais ar/líquido e ar/sólido/líquido;
3. Utilizar partículas de caulim e de carvão ativado, como modelos em suspensão, em escala de bancada, para avaliar a influência do tipo e concentração de distintos polímeros (catiônicos, aniônicos, anfótero e não-iônico) na floculação através da análise morfológica dos flocos gerados;
4. Avaliar o potencial zeta de bolhas de ar na presença e ausência de diferentes polímeros (catiônico, não-iônico, aniônico e anfótero) utilizando uma técnica de microeletroforese modificada;
5. Estudar os mecanismos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar na presença ou não de diferentes soluções aquosas (polímero, amina, tensoativo e água)

utilizando um aparato desenvolvido para estas investigações e acoplado a uma técnica de flotação por ar dissolvido (FAD);

6. Estudar a floculação-flotação de partículas de caulim e carvão ativado, como modelos de suspensão, em batelada (escala de bancada), utilizando uma técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) com a técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos acoplada, para investigar a influência de parâmetros como tipo de polímero (catiônico, não-iônico, aniônico e anfótero) e razão ar/sólidos, sobre a formação dos flocos aerados;
7. Estudar a floculação-flotação de partículas de caulim, como modelo de suspensão, em um sistema de fluxo contínuo (escala de laboratório), utilizando o Reator Gerador de Flocos (RGF[®]), com injeção de microbolhas, acoplado à técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos para avaliar parâmetros como vazão de alimentação, razão ar/sólidos, modo de dosagem dos polímeros no sistema, configuração das etapas de floculação, combinação de polímeros (*dual flocculation*) e presença de moléculas surfactantes na formação dos flocos aerados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fundamentos da agregação no tratamento de águas e efluentes líquidos

Os processos de agregação de partículas em suspensão são amplamente empregados, principalmente, no tratamento de águas e resíduos líquidos (urbanos e industriais), no processamento mineral, na fabricação de papel e nos processos hidrometalúrgicos com a finalidade de viabilizar operações de separação sólido-líquido ou líquido-líquido em diferentes estágios de unidades operacionais (Bolto e Gregory, 2007, Bratby, 2006, Dobiás e Stechemesser, 2005, Gregory, 1988, Gregory, 1997, Hunter, 2001, Laskowski, 1992, Letterman, 1999, Levenspiel, 2000, Metcalf e Eddy, 2003, Nguyen e Schulze, 2004, Perry e Green, 2007, Rubio, 2003, Rubio et al., 2007, Rubio et al., 2002, Salvato et al., 2003, Svarovsky, 2000).

No âmbito ambiental, as técnicas mais utilizadas para promover a desestabilização de partículas em suspensão são realizadas pela adição de sais inorgânicos, que induzem a coagulação, de polímeros hidrossolúveis, denominados floculantes, que propiciam a floculação ou pelo conjunto de ambas as técnicas de coagulação-floculação, também denominada sensitização (Bratby, 2006, Dobiás e Stechemesser, 2005, Israelachvili, 1992, Metcalf e Eddy, 2003, Svarovsky, 2000).

A seleção do tipo de processo para agregar partículas presentes em dispersões coloidais, emulsões ou suspensões, depende de vários fatores, dentre os quais, as propriedades físicas e físico-químicas das partículas que abrangem distribuição de tamanho, porosidade, composição, área superficial, movimento *Browniano*, densidade de carga superficial, hidrofobicidade-hidroflicidade e interações com o líquido, apresentam grande relevância. Dentre estas propriedades, a carga superficial das partículas, provenientes de ionizações de grupos superficiais, de imperfeições (ou substituições) na estrutura cristalina da superfície, de adsorções específicas de íons (determinadores de potencial ou adsorvidos quimicamente) e/ou das solubilizações diferenciadas entre cátions e ânions, apresenta importante desempenho nos mecanismos de agregação, devido estarem diretamente relacionadas à estabilidade das partículas e às suas características para adsorção de íons e/ou moléculas (Dobiás e Stechemesser, 2005, Hunter, 2001, Kohler e Woelki, 2005).

3.1.1. Estabilidade das partículas em suspensão

A estabilização eletrostática das partículas em suspensão é satisfatoriamente descrita pela Teoria *DLVO* que possui esta denominação devido a uma forma de homenagem aos cientistas Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek, que na década de 1940 desenvolveram e fundamentaram a mesma como uma combinação de forças de atração de van der Waals e forças de repulsão eletrostática. Contudo, a partir da década de 1980, foi possível evidenciar a existência de forças adicionais, de hidratação (forças repulsivas) e hidrofóbica (forças atrativas mais fortes que as de van der Waals), as quais não eram previstas pela teoria clássica. Assim, a inclusão de energia devido a estas forças, também conhecidas como forças estruturais, possibilitou conceitos mais modernos que foram incluídos na teoria *DLVO* estendida (*extended DLVO theory*), ou, mais simplificadamente, *X-DLVO* (Adamson e Gast, 1997, Hunter, 1981, Kohler e Woelki, 2005, Koopal, 2005, Lins e Adamian, 2000, Shaw, 1992, Weber, 1972, Yoon e Ravishankar, 1994).

Estas predições teóricas consideraram a dupla camada elétrica (Figura 1) constituída de duas regiões separadas por um plano denominado *Plano de Stern*, de modo que a camada interna, mais próxima à partícula, foi denominada *camada de Stern* e a camada externa, *camada de Gouy-Chapman* ou *camada difusa*. Os íons em solução com cargas iguais as da partícula são denominados *co-íons*, e para o caso inverso são denominados *contra-íon*, cujas adsorções ocorrem especificamente na superfície sólida criando uma camada de íons fortemente adsorvidos. Nesta situação, dois planos são estabelecidos, o *plano interno de Helmholtz (PIH)* com potencial ϕ_I , e o *plano externo de Helmholtz (PEH)*, com potencial ϕ_E .

No *PIH*, ocorre a forte adsorção química de *contra-íons* que formam uma primeira camada ao redor da partícula, de modo que quando *co-íons* são adsorvidos, ocorre uma elevação do potencial da dupla camada elétrica. Em contraste, quando ocorre um mecanismo de adsorção *contra-íons*, uma redução do potencial elétrico ou uma reversão da carga é estabelecida. Por outro lado, no *PEH* as adsorções são decorrentes de mecanismos físicos ou eletrostáticos, que, no máximo, promovem a neutralização do potencial eletrocinético da partícula (ϕ_ξ). Assim, devido à dificuldade de determinação do potencial elétrico na superfície da partícula, a medida do potencial no plano de cisalhamento zeta, localizado entre a partícula em movimento e o líquido circundante, denominado potencial zeta ou potencial eletrocinético zeta (ϕ_ξ) é realizada visando o conhecimento da densidade de carga superficial da partícula.

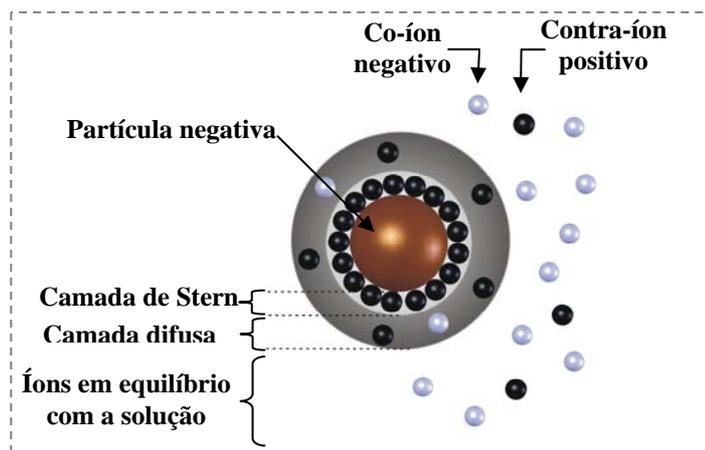


Figura 1. Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica.

3.1.2. Agregação por mecanismos de coagulação

A coagulação, também denominada heteroagregação, é um mecanismo de agregação realizado pela adição de sais inorgânicos que se dissociam em solução aquosa, permitindo a adsorção de seus íons na interface sólido-líquido, ocasionando a compressão da dupla camada elétrica via neutralização do potencial elétrico, reduzindo as forças de repulsão entre as partículas e, conseqüentemente, promovendo a agregação das mesmas (Bratby, 2006, Hughes, 2000, Hunter, 2001, Koopal, 2005).

Estudos de coagulação de partículas minerais são amplamente descritos na literatura (Boström et al., 2006, Koopal, 2005, Letterman e Vanderbrook, 1983, Lu et al., 1998, Rossini et al., 1999, Yates et al., 2008) utilizando diferentes sistemas e, principalmente, eletrólitos coagulantes como sais de íons sulfato, ferro ou alumínio. Dentre estes, os últimos são os mais utilizados e, quando adicionados em soluções aquosas, são submetidos às reações de hidrólise com produção de $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ou, em alguns casos, espécies mais complexas como $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ e $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (Van Benschoten e Edzwald, 1990).

A natureza, a solubilidade e as cargas dos produtos das reações de hidrólise, em diferentes valores de pH, conduzem o mecanismo de coagulação proveniente de adsorções dos produtos de hidrólise sobre as partículas negativas e conseqüente neutralização de cargas superficiais. Este tipo de adsorção é, normalmente, elucidada com base em modelos de complexação, onde são formados complexos entre os íons hidroxila e íons alumínio sobre a superfície de partículas contendo espécies carregadas.

Os mecanismos e parâmetros envolvidos na coagulação têm sido avaliados por diversos pesquisadores (Ching et al., 1994, McFarlane et al., 2005, Xiao et al., 2009, Xiao et

al., 2008) que, freqüentemente, utilizam partículas de caulim como modelos de suspensão, principalmente, devido às propriedades de elevada pureza deste mineral (Da Luz e Chaves, 2000). De acordo com Duan e Gregory (1996), no caso destas partículas, embora a adsorção do cátion possa envolver mecanismos de trocas iônicas (particularmente em baixos valores de pH), a formação de um complexo de alumínio na superfície, normalmente, prevalece em uma faixa de pH entre 3 – 10. Assim, quando as partículas com grupos hidroxila são misturadas com espécies hidrolisadas de íons alumínio, reações de complexação na superfície podem ser representadas pela Equação 1, onde *S*- representa a superfície da partícula.



Quando os mecanismos de hidrólise dos íons alumínio formam estruturas tridimensionais complexas (também denominados na literatura como complexos poliméricos, por analogia às cadeias poliméricas) constituídas por sítios ativos e massas esponjosas, estas interagem com outras partículas e/ou agregados em suspensão e, quando em operações de sedimentação, ocasionam um efeito de “varredura” caracterizando o mecanismo denominado *sweep aggregation* ou *sweep flocculation* (também análogo aos mecanismos de floculação), onde as partículas em suspensão são arrastadas por estes agregados potencializando as eficiências de agregação e separação sólido/líquido. De acordo com Di Bernardo (1993), nos processos de tratamento de águas de abastecimento público, a alcalinidade por íons hidroxila (OH⁻) assume fundamental importância no desenvolvimento da *sweep aggregation* que, freqüentemente, é o mecanismo mais atuante nos processos de coagulação.

3.1.3. Agregação por mecanismos de floculação

A floculação de partículas em suspensão é outro mecanismo de agregação amplamente utilizado em diversas áreas industriais como, por exemplo, na indústria do papel, no processamento mineral, no tratamento de drenagem ácida de minas (DAM) e no tratamento de águas e efluentes líquidos. As aplicações da floculação visam, principalmente, viabilizar processos de separação sólido-líquido, líquido/sólido/óleo ou óleo/água a partir da agregação de poluentes e contaminantes (precipitados coloidais de íons poluentes, partículas em suspensão, matéria orgânica, óleos emulsificados, reagentes orgânicos, entre outros), com posterior remoção dos mesmos por operações unitárias de filtração, sedimentação ou flotação (Bolto e Gregory, 2007, Bratby, 2006, Dobiás e Stechemesser, 2005, Gregory, 1988, Gregory,

1997, Hunter, 2001, Laskowski, 1992, Letterman, 1999, Liu et al., 2006, Mathur et al., 2000, Metcalf e Eddy, 2003, Nguyen e Schulze, 2004, Perry e Green, 2007, Rubio, 2003, Rubio et al., 2007, Rubio et al., 2002, Salvato et al., 2003, Shibata e Fuerstenau, 2003, Svarovsky, 2000).

Assim, os processos de floculação são realizados por décadas pela adição de polímeros hidrossolúveis, também denominados floculantes, que auxiliam a agregação das partículas em suspensão com algumas vantagens quando comparados aos coagulantes (sais inorgânicos), principalmente, relacionadas a menores concentrações requeridas, volumes de lodos gerados e custos inerentes ao processo com reduções da ordem de 25 – 30 % (Nozaic et al., 2001, Rout et al., 1999).

Os mecanismos envolvidos na floculação são decorrentes de adsorções das cadeias poliméricas que ocorrem quando afinidades, entre ambas (cadeias e partículas) são estabelecidas de forma suficiente para exceder a perda de entropia associada à adsorção do polímero que assumirá uma configuração mais restrita do que a adquirida quando livre em solução. Esta afinidade não requer grandes níveis, porém, deve ser suficiente para que muitos pontos das cadeias poliméricas possam interagir com os sítios ativos da superfície da partícula e, assim, não permitir uma desorção total do polímero. Por esta razão, normalmente, alguns pontos são desorvidos com subsequente ou simultaneamente adsorção de outros e, por isso, a probabilidade de ocorrer desorção de todos os segmentos simultaneamente, principalmente, para cadeias longas de elevado peso molecular, é muito remota caracterizando uma adsorção irreversível do polímero sobre a superfície das partículas. Entretanto, uma pequena desorção pode ocorrer quando pequenas moléculas são adsorvidas primeiro (devido ao seu elevado coeficiente de difusão) e, posteriormente, são trocadas por macromoléculas de peso molecular mais elevado (Lipatov et al., 2005, Tanaka et al., 1990).

As interações entre os polímeros e as partículas em solução podem ser, principalmente, decorrentes de forças de interação eletrostáticas, de pontes de hidrogênio ou de ligações iônicas. Assim, nos mecanismos de interação eletrostática, os polímeros com cargas opostas às cargas da superfície das partículas, normalmente, são adsorvidos fortemente devido às fortes forças de atração entre as cargas dos grupos iônicos contatados. No caso das interações por formação de pontes de hidrogênio, os polímeros como as poliacrilamidas e óxido de polietileno podem adsorver sobre superfícies via formação de pontes de hidrogênio (Rubio e Kitchener, 1976). Tais interações apresentam grande importância em uma ampla faixa de aplicações, sendo um exemplo comumente avaliado, os óxidos que possuem grupos superficiais que formam pontes de hidrogênio com grupos amida, das poliacrilamidas, ou com

os oxigênios do éter, no óxido de polietileno. Em contraste, as ligações iônicas são viabilizadas por pontes formadas por íons metálicos divalentes como, por exemplo, muito usualmente observado, com os íons cálcio (Ca^{2+}) que interagem com o polímero aniônico e com os sítios negativos das partículas formando pontes entre ambos e, conseqüentemente, permitindo o desenvolvimento da floculação mesmo em meio a alguma repulsão eletrostática entre polímeros e partículas.

Assim, os diferentes mecanismos de interação entre partículas e cadeias poliméricas são estabelecidos e sucedidos pelos fenômenos que contemplam a floculação resultando na formação de flocos (Bolto e Gregory, 2007, Bratby, 2006, Fler, 2010, Hunter, 2001, Kitchener, 1972, Kitchener, 1978, Rubio e Kitchener, 1976) via diferentes interações, sendo os mais consagrados e bem aceitos na literatura, os mecanismos de formação de pontes, *patch*, *dual flocculation* e *depletion flocculation*. No âmbito ambiental do tratamento de águas e efluentes líquidos, o mecanismo de *depletion flocculation* não apresenta grandes aplicações, porém, como forma complementar e descritiva dos mecanismos de floculação, este será brevemente descrito no presente trabalho.

3.1.3.1. Mecanismo de pontes poliméricas

O mecanismo de formação de pontes na agregação das partículas é decorrente da formação de pontes entre as cadeias das macromoléculas poliméricas depois de um estágio de adsorção das mesmas sobre a superfície das partículas (Glover et al., 2000, Gregory, 1988, Gregory, 1997, Kamibayashi et al., 2008, Kitchener, 1978, Laskowski, 1992, Napper, 1983, Owen et al., 2008, Podgornik e Licer, 2006, Rubio, 1977). De acordo com Kitchener (1972), a formação dos flocos envolve, pelo menos, os seguintes estágios: Difusão das macromoléculas poliméricas da fase aquosa para a interface sólido/líquido em condições hidrodinâmicas semiturbulentas (Figura 2.a); adsorção das macromoléculas na interface partícula/solução (Figura 2.b); conformação (configuração) das cadeias poliméricas formando caudas, laços e trens com formação de flocos primários (Figura 2.c) e crescimento dos flocos primários sob condições de agitação lenta formando flocos maiores, denominados flocos secundários (Figura 2.d).

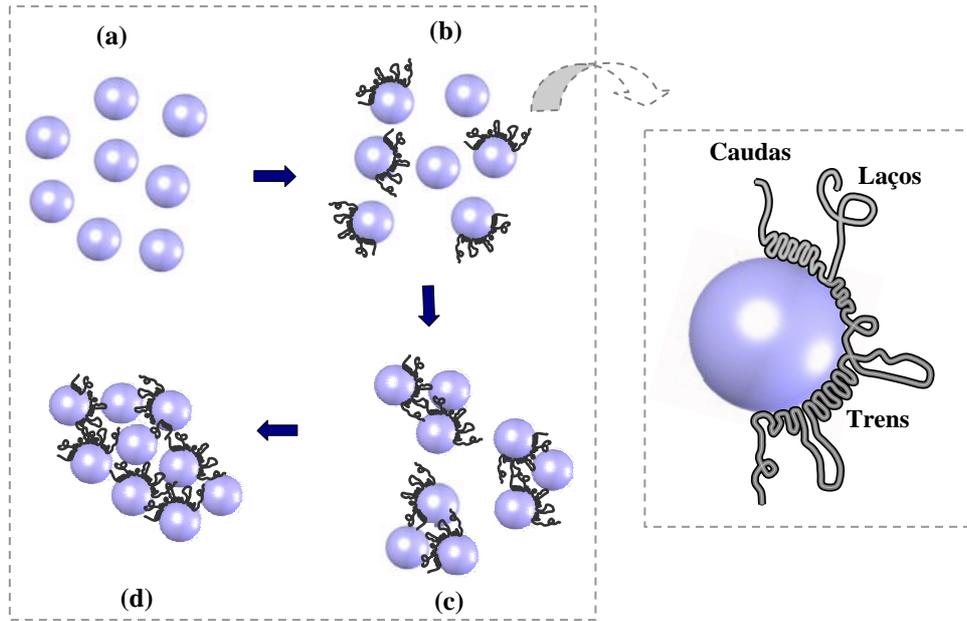


Figura 2. Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes: conformação do polímero em trens, caudas e laços depois da adsorção na interface partícula/solução. (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos (Kitchener, 1972).

Esta conformação do polímero sobre partículas negativas, por exemplo, na maioria dos casos, é mais favorecida para os polímeros aniônicos do que para os catiônicos devido ao fato de que fortes forças de atração entre as cargas opostas (positivas do polímero e negativa das partículas) ocasionam forte adsorção que impede o seu mecanismo de conformação para a solução. Por outro lado, quando as cadeias poliméricas aniônicas estão adsorvidas, o mecanismo de conformação com maiores extensões dos laços e caudas é favorecido por forças de repulsão entre as cargas iguais de polímeros e partículas, beneficiando as interações destes segmentos poliméricos com as outras partículas em solução e, conseqüentemente, a formação de pontes poliméricas como mecanismo de floculação (Nasser e James, 2007). A conformação das cadeias também é influenciada pela presença de eletrólitos no meio aquoso, de modo que os íons atuam como contra-íons das cadeias poliméricas permitindo maiores ou menores expansões e influenciando a formação de pontes (Dragan et al., 2009, Leermakers et al., 2008, Pelton, 1986).

Ainda, La Mer (1966), considerando a fração coberta da superfície, F_c , e a não coberta, $1-F_c$, concluiu que a concentração ótima de polímero adsorvido para a formação de pontes poliméricas era correspondente à metade da cobertura da superfície da partícula. Entretanto, no caso de polímeros adsorvidos, a fração coberta da superfície é um parâmetro de

difícil obtenção e, por isso, confere limitações a estas predições. Assim, dados da literatura mostram que a floculação ótima por pontes ocorre com coberturas muito inferiores à cobertura de saturação (formação de monocamada) da superfície da partícula pelo polímero adsorvido. Sob estas condições, praticamente todos os polímeros são adsorvidos em uma relação de concentração ótima adsorvida diretamente proporcional à área superficial e concentração de partículas. De acordo com Bolto e Gregory (2007), usualmente, em diferentes sistemas práticos, típicos valores de concentrações ótimas estão na ordem de 1 miligrama (mg) de polímero por grama (g) de sólidos suspensos, ou menos.

3.1.3.2. Mecanismo de neutralização ou adsorção *patch*

Outro mecanismo bem reportado na literatura é denominado neutralização ou adsorção *patch* que é, normalmente, observado em sistemas constituídos de polímeros de elevada densidade de carga catiônica e partículas aniônicas em suspensão. Nestes sistemas, a elevada energia de interação entre as cadeias poliméricas e as partículas de cargas opostas favorece uma configuração branda do polímero, que se adsorve de forma plana sobre a superfície das partículas, reduzindo o mecanismo de conformação das cadeias poliméricas. Assim, por motivos geométricos, as cadeias se adsorvem de forma plana em algumas áreas (*patches*) da superfície e neutralizam estes sítios promovendo uma desestabilização e aproximação das partículas que, agora, através de pequenos segmentos de cadeias livres em direção à solução, podem interagir com um sítio de carga oposta (sem polímero) em outra partícula, proporcionando uma floculação (Hunter, 2001, Tripathy e De, 2006). A Figura 3 mostra um esquema deste mecanismo de interação eletrostática *patch*.

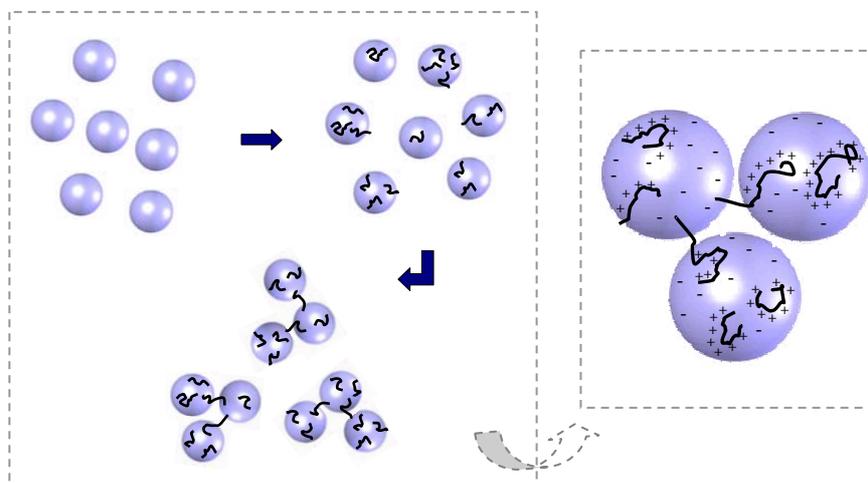


Figura 3. Esquema do mecanismo de interação eletrostática “*patch*” (Hunter, 2001).

3.1.3.3. Mecanismo *dual flocculation* ou *dual system*

Em muitos casos, o uso de somente um polímero não é suficiente para promover uma agregação efetiva devido ao sistema requerer propriedades físico-químicas específicas deste reagente. Assim, otimizações nos processos de floculação têm sido alcançadas com a utilização de dois ou mais polímeros de distintas propriedades adicionados em seqüência às suspensões produzindo mecanismos de interações diferenciados, conforme mostra a Figura 4. De acordo com Petzold et al. (2003), os efeitos sinérgicos produzidos pela combinação de polímeros, foram primeiramente descritos na literatura na década de 1970, onde este sistema foi então denominado *dual system* ou *dual flocculation*.

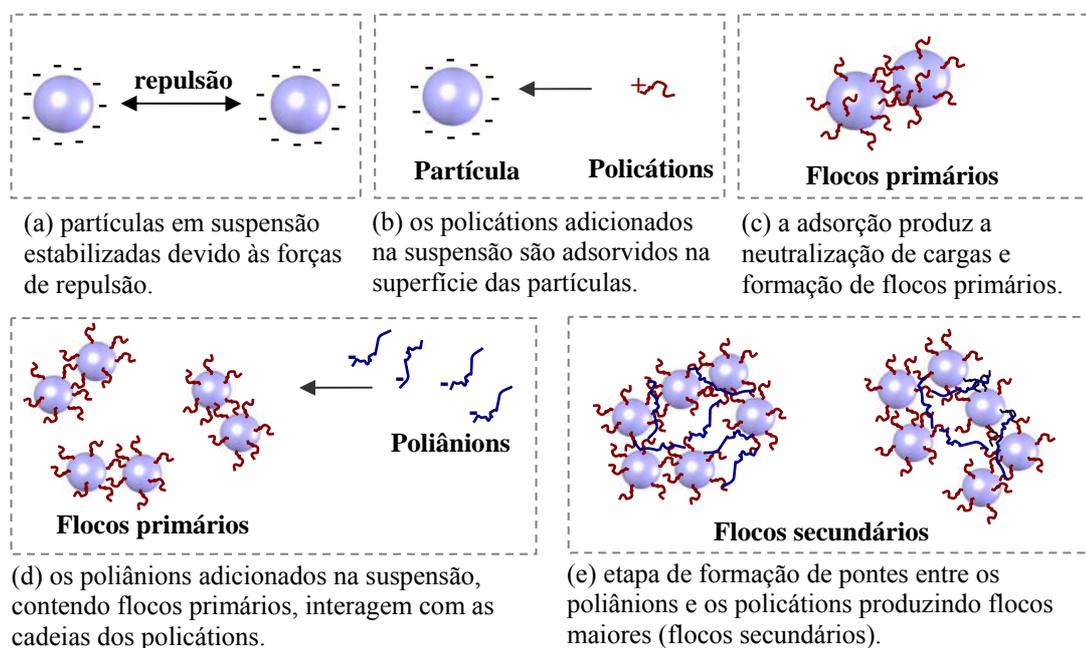


Figura 4. Esquema das etapas do mecanismo *dual flocculation* ou *dual system*.

Muitos estudos (Csempesz, 2000, Fan et al., 2000, Glover et al., 2004, Ovenden e Xiao, 2002, Pearse et al., 2001, Petzold et al., 1996, Petzold et al., 2003, Sabah et al., 2004, Stemme et al., 1999, Yoon e Deng, 2004) têm sido direcionados para o entendimento e aplicações dos mecanismos envolvidos na *dual flocculation*. Dentre estes, Sabah et al. (2004) investigaram a influência da adição de combinações de poliacrilamidas aniônica-catiônica; aniônica-não-iônica e catiônica-não-iônica, nesta ordem e em ordem inversa de adição no sistema, sobre a eficiência de floculação de partículas de rejeitos de carvão em meio aquoso separadas por operações de sedimentação. Estes estudos revelaram que as maiores remoções de turbidez foram obtidas com a combinação de polímeros aniônico-não-iônico em ambas as

ordens de adição. Em contraste, quando a combinação de polímeros não-iônico-catiônico foi aplicada, nenhuma contribuição positiva foi observada. Por outro lado, estes autores mostraram que o maior efeito sinérgico foi observado com a combinação de polímeros aniônico-catiônico, principalmente, com um polímero catiônico de baixa densidade de carga e de baixo peso molecular, devido ao fato de que as partículas de carvão, carregadas negativamente, são submetidas, inicialmente, a uma neutralização de cargas resultante das interações, entre a superfície sólida e os polycations, formando rapidamente pequenos flocos primários contendo cadeias catiônicas que, quando o polímero aniônico é adicionado, interagem com este formando pontes e produzindo flocos secundários maiores com elevadas taxas de sedimentação. Ainda, estes autores enfatizaram que estes resultados foram melhores do que aqueles obtidos por Sabah e Cegiz (2004) que utilizaram somente um polímero catiônico no mesmo sistema.

Petzold et al. (2003), também mostraram que a ordem de adição dos polímeros influenciou o mecanismo de floculação de suspensões de argila, proporcionando elevadas remoções de turbidez e aumento da resistência dos flocos à forças de cisalhamento. Estes pesquisadores enfatizaram que um sistema polímero-polímero (altamente carregado primeiro com polycations, depois com poliânions de alto peso molecular) apresentou vantagens em diversas aplicações, principalmente, na indústria do papel e no tratamento de águas e efluentes líquidos.

Outro fato importante salientado por Sabah (2004) foi o aumento da estabilidade das partículas em suspensão quando a combinação foi de aniônico-catiônico onde a floculação somente foi alcançada com elevadas concentrações de polímeros. Neste caso, os autores explicaram que quando o polímero aniônico é adicionado, ocorre uma repulsão entre as cadeias dos poliânions e as partículas carregadas negativamente, não ocorrendo adsorção. Com a adição subsequente do polímero catiônico neste sistema, os grupos funcionais de ambos os polímeros (aniônico e catiônico), interagem formando uma estrutura complexa denominada *Symplex* que consiste de um agregado primário de cadeias poliméricas aniônicas e catiônicas que são hábeis para realizar um mecanismo de floculação quando as concentrações de ambos os polímeros são elevadas. A Figura 5 ilustra as etapas de um sistema *dual flocculation* com conseqüente formação do *Symplex* e/ou floculação.

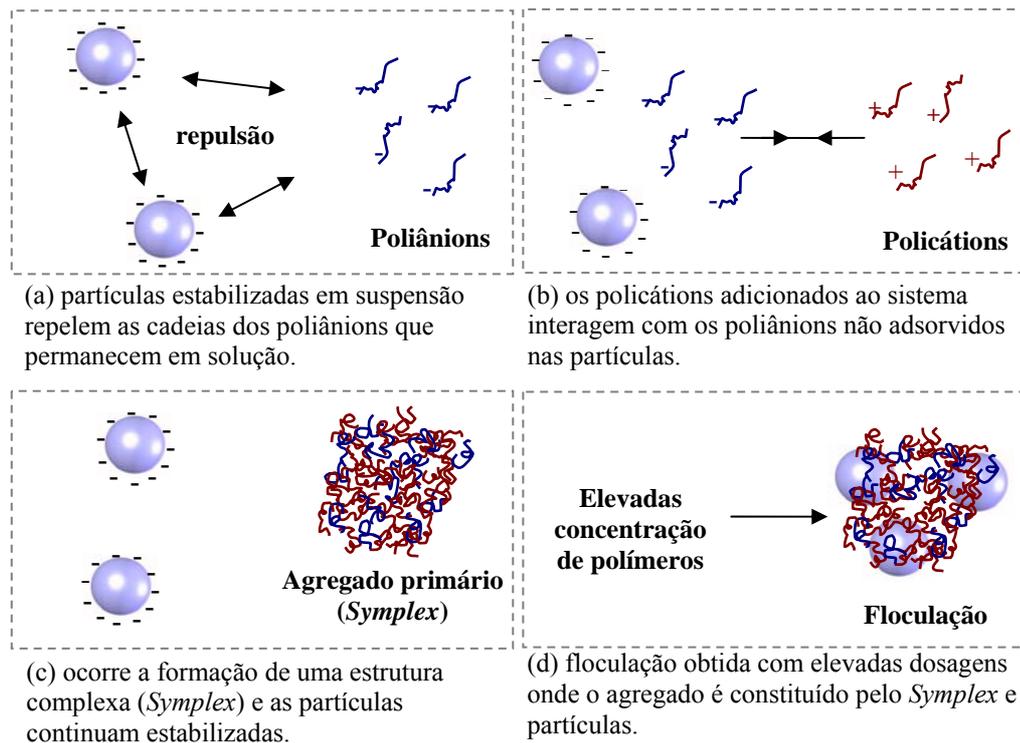


Figura 5. Mecanismo de formação do *Symplex* e floculação na *dual flocculation*.

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

3.1.3.4. Mecanismo *depletion flocculation*

O mecanismo de *depletion flocculation*, não apresenta grande relevância para o tratamento de águas e efluentes líquidos devido às elevadas eficiências produzidas pelos mecanismos anteriores que apresentam mais vantagens em aplicações industriais. Entretanto, alguns pesquisadores (Beattie et al., 2006, Burns et al., 1999, Burns et al., 2002, Burns et al., 2003, Furusawa et al., 2002, Furusawa et al., 1999, Piech e Walz, 2000, Radford e Dickinson, 2004, Yan et al., 2000) têm investigado os fenômenos envolvidos neste tipo de agregação

buscando possíveis aplicações e contribuições para a literatura. Neste caso, a floculação é realizada pela inclusão de polímeros não-adsorventes que permanecem livres na suspensão e, a partir de um gradiente de concentração, induzem um mecanismo de difusão do líquido entre as partículas, promovendo a agregação.

A partir de perspectivas teóricas e experimentais, Jenkins e Snowden (1996) descreveram os mecanismos de desestabilização de dispersões coloidais através da adição de polímeros não-adsorventes na suspensão. De acordo com estes autores, em um sistema constituído por um solvente, partículas dispersas e polímeros não-adsorventes, existe um gradiente de concentração de polímero nas vizinhanças de cada partícula (com raio, r_o , e separadas por uma distância d_s) de forma que a concentração próxima à superfície das partículas pode ser considerada nula, produzindo uma região denominada camada *depletion*, cuja espessura (E_d) é reduzida com o aumento da concentração de polímero (Figura 6). Assim, quando duas partículas com suas camadas *depletion* se aproximam, as cadeias poliméricas localizadas na região diluída entre as partículas, são forçadas a migrar para uma região mais concentrada deixando somente o solvente puro entre estas partículas. Este efeito cria um gradiente de pressão osmótica que induz a saída do solvente da região entre as partículas, aproximando as mesmas e, conseqüentemente, produzindo um tipo de agregação.

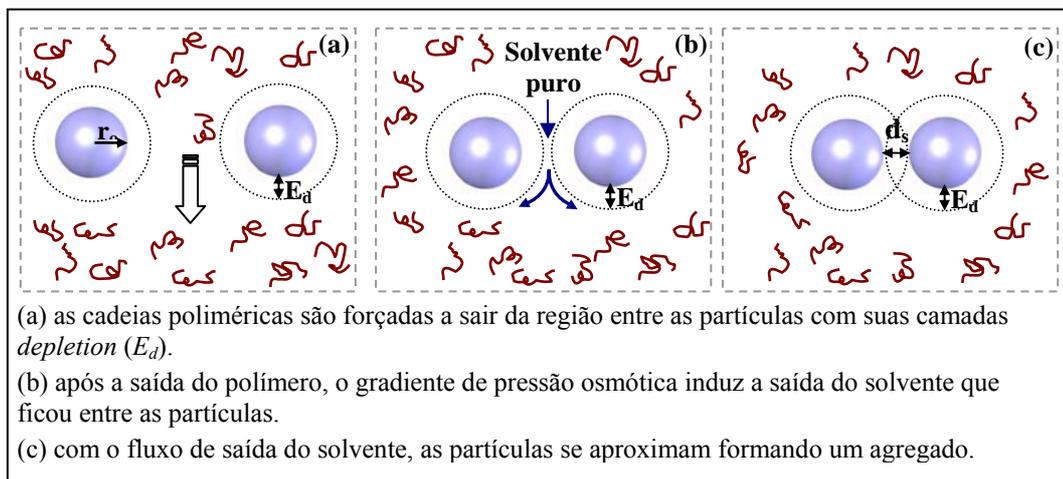


Figura 6. Estágios do mecanismo de *depletion flocculation* entre duas partículas.

Dentro deste contexto, Yan et al. (2000) mostraram que a estrutura e a resistência dos flocos de látex, formados por mecanismos de *depletion flocculation*, foram influenciadas pelas concentrações de polímero não-adsorvente e de partículas em suspensão, de modo que, em determinadas condições, foi possível a obtenção de agregados muito densos. Estes autores também citaram estudos semelhantes (Burns et al., 1998, Poon et al., 1995) que revelaram que

a *depletion flocculation* possibilitou a formação de agregados com elevados valores de dimensão fractal e estruturas mais compactas.

Em função da existência de diversos mecanismos de floculação reportados na literatura, Furusawa et al. (1999) mostraram que distintas concentrações de polímero floculante, adicionadas em suspensões contendo partículas de látex, promovem diferentes mecanismos de floculação no sistema. Estes estudos mostraram que utilizando concentrações de 0,1 % a floculação ocorreu, principalmente, pelo mecanismo de formação de pontes poliméricas. Na faixa de concentração de 0,1 - 0,3 % ocorreu uma estabilidade do sistema, devido ao mecanismo de estabilização estérica, e; com a adição de uma concentração de polímero superior a 0,3 % o sistema foi desestabilizado novamente pelo efeito *depletion* proveniente do excesso de macromoléculas poliméricas livres em solução.

3.1.3.5. Mecanismo de sensitização ou coagulação-floculação

A sensitização, esquematizada na Figura 7, é um mecanismo de agregação que ocorre pela combinação dos mecanismos de coagulação e floculação por intermédio da adição de coagulantes que reduzem a repulsão eletrostática entre as partículas e favorecem a adsorção do polímero, subseqüentemente adicionado ao sistema (Kitchener, 1972). Diversos autores mostram que o mecanismo de sensitização permite agregações eficientes de partículas altamente carregadas pela redução do potencial de repulsão depois da adição de eletrólitos seguida pela formação de flocos por mecanismos de floculação (Bratby, 2006, Carissimi e Rubio, 2005a, Colic et al., 2001, Colomer et al., 2005, Da Rosa e Rubio, 2005, Das e Somasundaran, 2004, Gregory, 1988, Gregory, 1997, Kim e Walker, 2001, Kitchener, 1978, Li et al., 2006, Solberg e Wågberg, 2003, Yu et al., 2006), sendo amplamente aplicada no setor industrial contribuindo para elevadas eficiências nas operações de separação sólido-líquido (S/L), principalmente, no tratamento de águas e efluentes líquidos (Dobiás e Stechemesser, 2005, Hester e Harrison, 1995, Metcalf e Eddy, 2003, Rubio et al., 2007, Rubio et al., 2002, Salvato et al., 2003, Svarovsky, 2000).

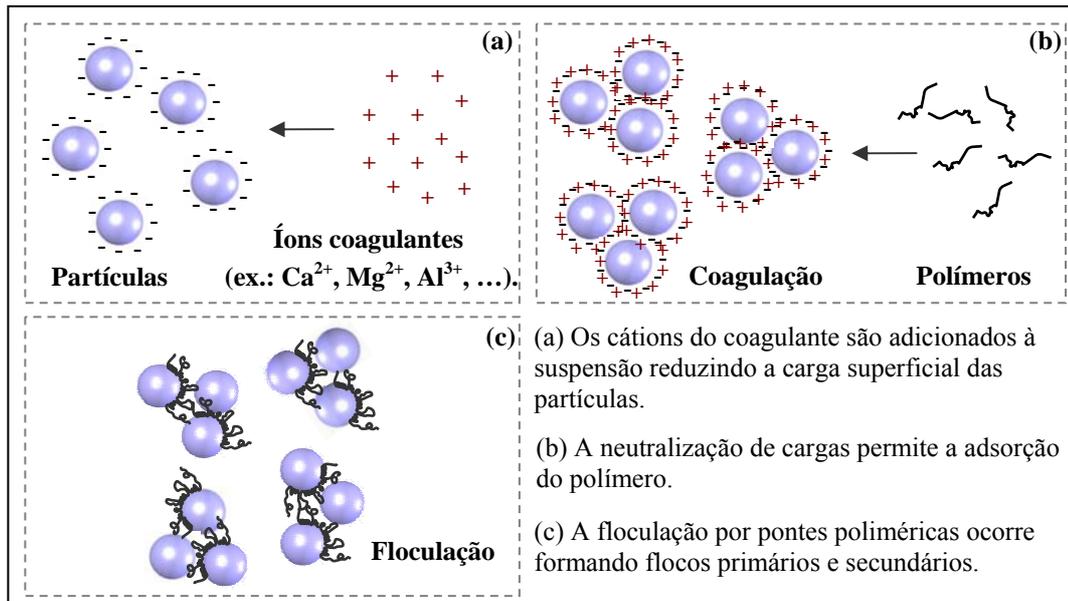


Figura 7. Esquema das etapas do mecanismo de sensibilização (coagulação-floculação).

3.1.3.6. Fatores e parâmetros envolvidos na floculação

Diversos parâmetros físicos, químicos e físico-químicos controlam as eficiências dos mecanismos de floculação, de modo que a seleção adequada de reagentes possui grande importância e requer um bom conhecimento dos mecanismos de adsorção dos polímeros na interface partícula/líquido decorrentes de forças físicas, químicas e/ou físico-químicas. Muitos autores destacam agitação do sistema (cisalhamento nos flocos); concentração de partículas; tipo; peso molecular e concentração do polímero; pH e temperatura do meio como os principais parâmetros relacionados às eficiências de floculação (Barany, 2002, Bratby, 2006, Dobiás e Stechemesser, 2005, Hunter, 2001, Moudgil e Springgate, 1993, Owen et al., 2008, Yoon e Deng, 2004).

Neste contexto, a agitação do sistema aparece como um parâmetro muito influente devido proporcionar o contato para as interações entre polímeros e partículas ocorrerem de forma satisfatória. Neste sentido, muitos autores (Agarwal, 2002, Hopkins e Ducoste, 2003, Owen et al., 2008, Ozkan et al., 2007, Yoon e Deng, 2004) mostram que uma agitação inadequada pode provocar a ruptura dos agregados e, desta forma, influenciar a eficiência de separação sólido-líquido. Assim, uma agitação adequada deve possibilitar o contato satisfatório entre partículas e polímeros em solução e entre partículas com polímeros adsorvidos concomitante com a prevenção de uma sedimentação durante o mecanismo de floculação. Outro fator importante é a concentração de sólidos que apresenta influência direta sobre a probabilidade de colisões entre as partículas e, conseqüentemente, denota a facilidade

ou dificuldade de formação dos flocos, de modo que uma concentração reduzida requer um tempo maior para a ocorrência de colisões quando comparado ao período necessário em suspensões mais concentradas.

Também, muitos trabalhos mostram que o pH é um dos mais importantes fatores que influenciam a eficiência da floculação, sendo que valores ótimos devem ser estabelecidos de acordo com as características da suspensão. Ainda, a floculação está diretamente relacionada às propriedades físico-químicas da suspensão que dependem das interações entre as partículas e as moléculas do líquido circundante e, tais interações, variam com a polaridade do solvente e com o caráter da superfície das partículas, de modo que variações no pH da suspensão modificam as cargas superficiais das partículas e dos polímeros influenciando as adsorções e floculações.

Normalmente, variações na temperatura também exercem influência sobre a floculação, de modo que elevações nos valores deste parâmetro proporcionam otimizações nas eficiências dos processos, porém, algumas pesquisas mostram que variações na temperatura exercem diferentes efeitos como elevações nas taxas de difusão do polímero e nas colisões entre as partículas. Entretanto, este parâmetro não mostra grande influência no processo global e, por isso, é pouco reportado na literatura.

Em contraste, a influência da concentração do polímero é amplamente discutida em diferentes estudos que mostram que uma concentração ótima é uma quantidade máxima que as partículas utilizam para ocorrer a floculação. Esta concentração depende principalmente do peso molecular e da densidade de carga dos polímeros, de modo que concentrações superiores a ótima estabelecida não possibilitam elevações nas eficiências de agregação devido ao fato de que um excesso de cadeias poliméricas adsorvidas torna as partículas estericamente dispersas como resultado de um mecanismo estérico que atua de forma inversa à agregação (Hunter, 2001, La Mer, 1966).

O mecanismo estérico, esquematicamente mostrado na Figura 8, é proveniente de interações entre as camadas de cadeias poliméricas adsorvidas nas superfícies de diferentes partículas, de modo que quando duas partículas, separadas por uma distância d_s , e cobertas com camadas de polímeros adsorvidos, de espessura e , se aproximam, as cadeias adsorvidas interagem por forças de repulsão conferindo estabilidade ao sistema. Este efeito ocorre somente se a distância entre as superfícies sólidas (d_s) for inferior ao dobro da espessura da camada de polímero adsorvido ($2e$). Assim, valores superiores à $2e$, não possibilitam interações entre as duas partículas e suas camadas poliméricas. Porém, quando a distância for inferior à $2e$, mas ainda superior à e ($e < d_s < 2e$), podem ocorrer interações entre o solvente e

o polímero e entre as duas camadas poliméricas. Entretanto, se a distância, d_s , for menor que e ($d_s < e$) ocorrem interpenetrações e compressões das cadeias poliméricas adsorvidas que são repelidas (Hunter, 2001).

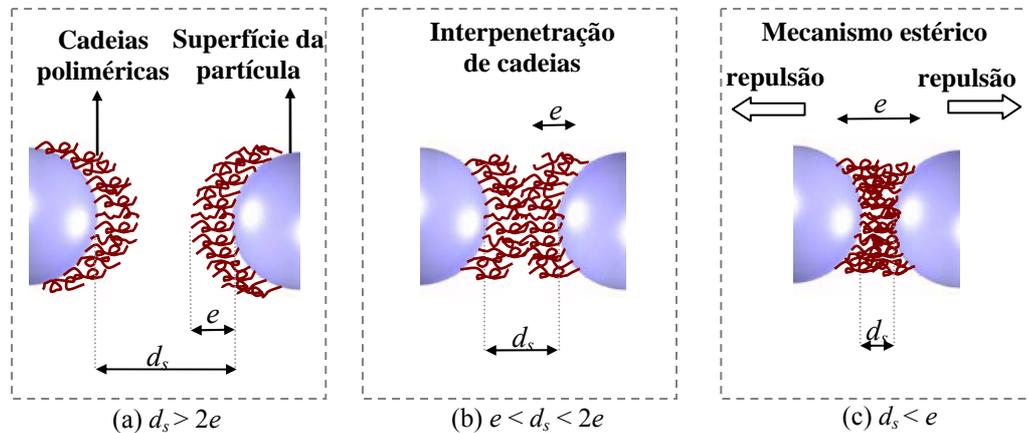


Figura 8. Esquema do mecanismo estérico entre duas partículas com camadas de cadeias poliméricas adsorvidas.

As eficiências de floculação também são muito influenciadas pelo tipo de polímero utilizado, de modo que o peso molecular e a densidade de carga das cadeias poliméricas desempenham importante função sobre os mecanismos envolvidos no processo. Entretanto, Barany (2002) enfatizou que estes parâmetros não são os únicos critérios influentes na eficiência do processo de floculação, sendo a estrutura do polímero também um fator determinante, uma vez que polímeros com mesmo peso molecular podem apresentar estruturas diferenciadas, o que influencia diretamente o mecanismo em questão. Embora seja um parâmetro importante, ainda existem poucos estudos sobre a influência do tipo de estrutura macromolecular sobre a floculação e, somente alguns trabalhos sugerem resultados relacionados a este fator, porém sem caracterização estrutural adequada das cadeias poliméricas em estudo, principalmente, devido às dificuldades e custos inerentes às análises envolvidas. Assim, é possível constatar que uma caracterização detalhada e precisa dos polímeros em solução é necessária, e investigações dos efeitos desta nos mecanismos de floculação ainda é importante e notória para o desenvolvimento e acréscimo de conhecimento sobre os mecanismos de floculação.

3.1.3.7. Polímeros hidrossolúveis no tratamento de águas e efluentes líquidos

As macromoléculas poliméricas que apresentam solubilidade em soluções aquosas representam uma classe diversa de polímeros e possuem grande importância para área de tratamento de águas e efluentes líquidos devido às elevadas eficiências de agregação de partículas de pequenas dimensões, onde também são denominados *floculantes*. Estes polímeros hidrossolúveis têm sido utilizados em processos de agregação para o tratamento de águas e efluentes líquidos por muitas décadas apresentando muitas vantagens em relação aos coagulantes como, por exemplo, menores concentrações requeridas, menores volumes de lodos gerados, menores concentrações de íons no efluente tratado e menores custos associados (Nozaic et al., 2001, Rout et al., 1999).

Os reagentes poliméricos hidrossolúveis (floculantes), disponíveis comercialmente, são classificados, principalmente, de acordo com sua natureza e propriedades físicas, químicas, físico-químicas e estruturais (Tabela 1). Estes polímeros podem ser sintéticos ou naturais e apresentar diferentes pesos moleculares, densidades de cargas e composições químicas e estruturais (Bolto e Gregory, 2007, Mc Cormick, 1991).

Tabela 1. Classificação dos principais polímeros hidrossolúveis (floculantes), de acordo com suas características.

| Características | Classificação |
|------------------------|---|
| Natureza | Sintéticos – maioria dos polímeros comerciais Naturais – biopolímeros |
| Cargas | Catiônicos (cargas positivas) Aniônicos (cargas negativas) Não iônicos (ausência de cargas ou cargas levemente negativas) Anfotéros (cargas positivas e negativas) |
| Hidrofobicidade | Hidrofóbicos Hidrofilicos |
| Peso molecular | Baixo: menor que 10^5 g.mol ⁻¹ Médio: entre 10^5 g.mol ⁻¹ e 10^6 g.mol ⁻¹ Alto: maior que 10^6 g.mol ⁻¹ |
| Estrutura | Lineares Ramificadas |

Os inúmeros polímeros utilizados industrialmente são obtidos por reações entre monômeros que são polimerizados e dispostos ao longo das cadeias de forma alternada, aleatória, em blocos ou tipo *graft* (Figura 10). As estruturas destes polímeros podem ser lineares, ramificadas contendo ramificações primárias na cadeia principal ou ramificações secundárias nas ramificações primárias da cadeia principal (Figura 9) (Shalaby et al., 1991).

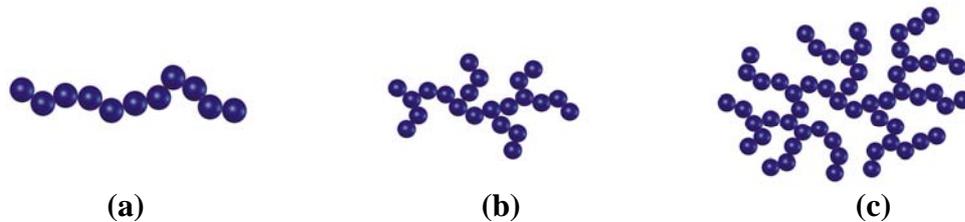


Figura 9. Esquema representativo dos tipos de estrutura das cadeias poliméricas dos flocculantes. (a) cadeia linear; (b) cadeia com ramificações primárias; (c) cadeia com ramificações primárias e secundárias (Mc Cormick, 1991).

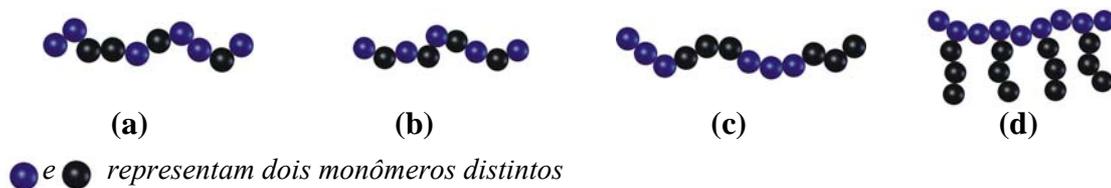


Figura 10. Representação de segmentos de cadeias poliméricas de copolímeros conforme o tipo de combinação de monômeros. (a) copolímero aleatório; (b) copolímero alternado; (c) copolímero em bloco; (d) copolímero *graft*.

Dentre os principais polímeros utilizados nas áreas de tratamento de águas e efluentes líquidos, as poliacrilamidas (PAM) mostram desempenhos importantes e muitas vantagens que denotam amplas aplicações industriais. Estes polímeros são obtidos por reações de copolimerização de monômeros de acrilamidas e sais destas (Figura 11), também denominados, poliacrilamidas não-iônicas, normalmente descritas na literatura como não carregadas. Entretanto, normalmente, estes polímeros apresentam, aproximadamente, uma fração de 1 % - 3 % de grupos aniônicos decorrentes da hidrólise dos grupos amidas devido a condições específicas de reação (Luttinger, 1981). Poliacrilamidas com grau de hidrólise inferior a 1 % podem ser obtidas, principalmente, através do controle minucioso da concentração do monômero, pH e temperatura (Vorchheimer, 1981).

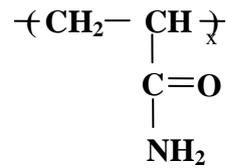


Figura 11. Representação da estrutura química de uma poliacrilamida (PAM).

As reações de hidrólise das poliacrilamidas ou reações de copolimerização com monômeros funcionais conferem às cadeias uma densidade de grupos funcionais carregados positivamente ou negativamente ao longo das cadeias dando origem às poliacrilamidas carregadas, também denominadas poliacrilamidas catiônicas (cargas positivas), aniônicas (cargas negativas) e anfóteras (ambas as cargas positivas e negativas). As poliacrilamidas aniônicas, são polímeros obtidos por copolimerização de acrilamida e ácido acrílico ou seus sais ou de hidrólise parcial da poliacrilamida (Albuin et al., 1987, Shalaby et al., 1991, Vorchheimer, 1981). Em contraste, as catiônicas apresentam cargas positivas, normalmente, em fração de, aproximadamente, 10 % a 80 % devido à copolimerização de acrilamida com éster catiônico como, por exemplo, o cloreto de acrilóxiethyltrimetilamonio. O éster catiônico é obtido por reações de quaternização de metacrilato de dimetilamonioetil com cloreto de metil ou cloreto de propiltrimetilamonio. A Figura 12 mostra a estrutura química de uma poliacrilamida catiônica obtida por copolimerização de acrilamida e cloreto de propiltrimetilamonio e uma poliacrilamida aniônica obtida por hidrólise parcial da poliacrilamida.

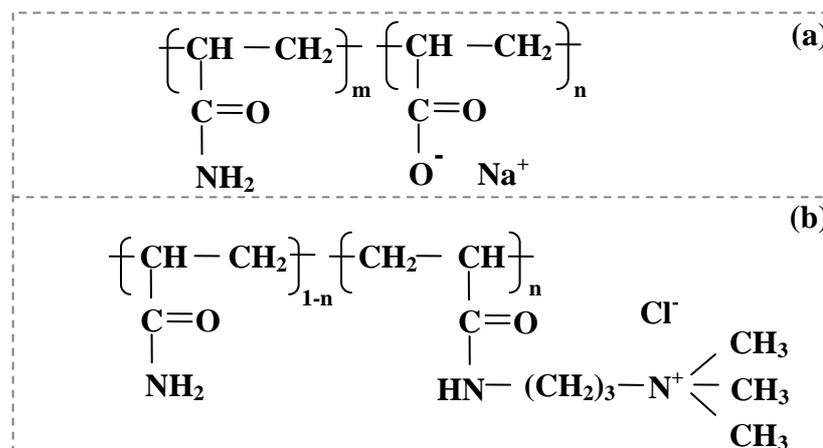


Figura 12. Estruturas químicas de poliacrilamidas. (a) aniônica parcialmente hidrolisada, (b) catiônica a base de cloreto de propiltrimetilamonio.

3.1.3.7.1. Comportamento das macromoléculas poliméricas em solução

As macromoléculas poliméricas em solução aquosa adquirem uma conformação denominada *random coil* (enovelada) (Figura 13) com uma distância entre as extremidades da cadeia denominada distância *end-to-end* (r_{ee}). Esta conformação depende das interações entre os segmentos que constituem a cadeia do polímero, de modo que se houverem forças de repulsão entre os segmentos, a cadeia pode adquirir uma forma mais expandida em solução. Normalmente, os eletrólitos atuam como contra-íons na cadeia polimérica neutralizando as forças de repulsão entre os segmentos poliméricos e viabilizando a conformação enovelada (Dragan et al., 2009, Fler, 2010, Kovacevic et al., 2007, Leermakers et al., 2008, Muthukumar, 2004) conforme mostra o esquema da Figura 13.

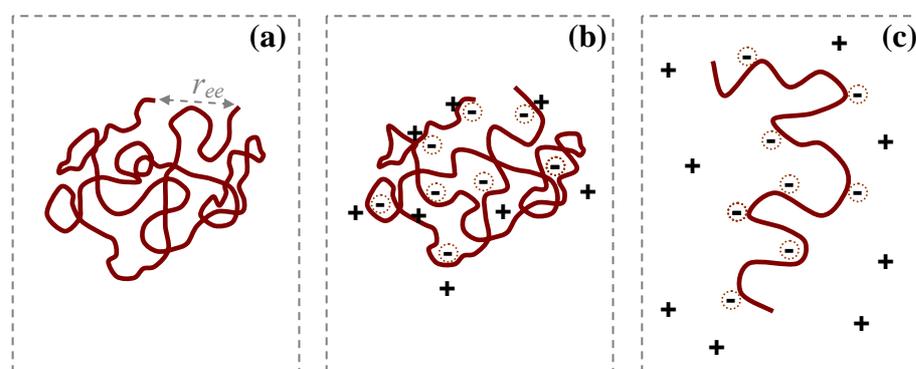


Figura 13. Representação esquemática da conformação de uma cadeia polimérica em solução. (a) configuração enovelada (*random coil*) com distância entre extremidades *end-to-end* (r_{ee}); (b) enovelada devido à alta força iônica da solução, (c) estendida devido a baixa força iônica da solução.

A conformação das cadeias poliméricas em solução é um fator determinante para um bom desempenho dos polímeros hidrossolúveis considerando que esta é uma consequência do tipo de interação entre o polímero e o solvente. De acordo com McCormick (1991), a solubilidade das cadeias poliméricas está diretamente relacionada à presença de certa quantidade de grupos funcionais hidrofílicos, polares, não iônicos ou hidrofóbicos e a distribuição destes ao longo da cadeia polimérica. Assim, a solubilização do polímero ou a sua hidratação é proveniente das interações, principalmente, dos sítios polares, pontes de hidrogênio em extremidades ou segmentos aleatórios não carregados dos polieletrólitos.

As interações polímero-solvente apresentam grande importância sobre o comportamento das macromoléculas em solução e influenciam a adsorção das mesmas sobre partículas que se deseja agregar. Dentre os fatores mais influentes neste parâmetro estão a

força iônica da solução, a concentração e o peso molecular dos polímeros e a adição de cosolventes ou estruturas e condições que causam rupturas nas cadeias poliméricas (Albuin et al., 1987). De acordo com Mita et al. (1981), as soluções poliméricas apresentam regimes de concentração que podem ser classificados em diluído, semi-diluído e concentrado conforme mostra a Figura 14.

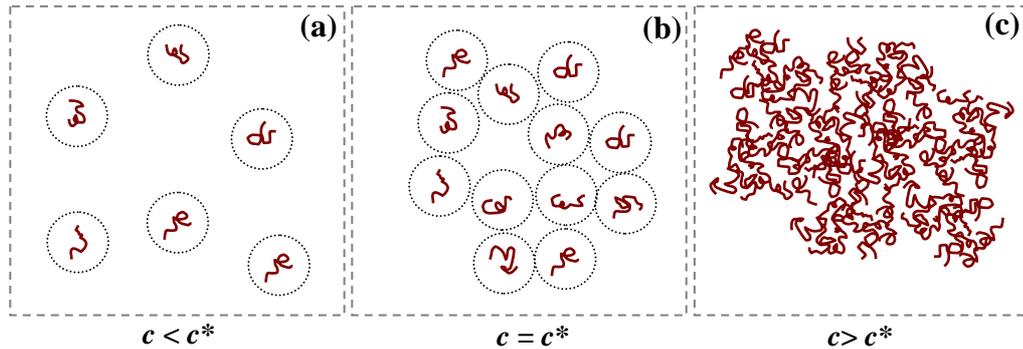


Figura 14. Representação gráfica dos regimes de concentração de uma solução polimérica. (a) diluído; (b) semi-diluído; (c) concentrado.

O regime diluído é definido como uma concentração na qual não existem interações entre as cadeias poliméricas em solução. Na transição deste regime para o semi-diluído, onde as cadeias poliméricas estão sobrepostas e/ou entrelaçadas, o sistema passa por uma concentração crítica, c^* , que é dependente do peso molecular do polímero e definida pela Equação 2.

$$c^* = \frac{PM}{N_A \cdot R_g^3} \quad \text{Equação 2}$$

onde, PM é o peso molecular, N_A é o número de *Avogadro* e R_g é o raio de giro do polímero à diluição infinita.

3.1.3.7.2. Caracterização de macromoléculas poliméricas

A caracterização dos polímeros visando determinar parâmetros como tipo e densidade de cargas existentes ao longo das cadeias; peso molecular e morfologia das estruturas poliméricas, apresenta grande importância nas investigações que objetivam o conhecimento dos mecanismos envolvidos na floculação e dos fatores contribuintes nas características dos

agregados formados. Ainda, valores de coeficiente virial (A_2) permitem obter informações relativas à solubilidade das macromoléculas (interação macromoléculas-solvente), bem como as concentrações adequadas de preparo das mesmas.

3.1.3.7.2.1 Caracterização estrutural de macromoléculas poliméricas

Um dos parâmetros de grande interesse a ser determinado por caracterizações estruturais de cadeias poliméricas é, principalmente, o peso molecular que pode ser obtido utilizando técnicas de osmometria, medidas de viscosidade intrínseca, cromatografia de permeação em gel e espalhamento de luz (Fried, 2003, Hiemenz, 2007). Embora as medidas de espalhamento de luz apresentem maiores dificuldades relacionadas aos cuidados, tempo de preparação das amostras, custos e necessidade de técnica especializada para a realização das medidas, este método proporciona maiores precisões nos dados obtidos e quantidade de informações reais (não estimadas) e importantes sobre o sistema polimérico (Blagodatskikh et al., 2002, Blagodatskikh et al., 2004, Cardoso et al., 2007, Kutsevol et al., 2006, Li et al., 2004, Mertins et al., 2005, Mya et al., 1999).

No caso das técnicas de espalhamento de luz estático (*Static Light Scattering - SLS*), é possível determinar o peso molecular das cadeias (PM), a partir da medição do raio de giro (R_g) das macromoléculas poliméricas (Figura 15.a), que consiste no valor absoluto das dimensões da macromolécula dadas pelo equacionamento de vetores que limitam geometricamente a molécula e resultam em um vetor com direção da origem do centro de massa para o exterior do mesmo (Figura 15.b). Estas medidas também proporcionam informações importantes sobre a morfologia das cadeias a partir da determinação das dimensões fractais que podem informar a existência de estruturas lineares e/ou ramificadas em solução. Ainda, esta técnica de espalhamento determina valores do parâmetro coeficiente virial (A_2) que indica as condições de solubilidade das macromoléculas (interação macromoléculas-solvente) (Harrison, 1995). Por outro lado, a técnica de espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering - DSL*), além de fornecer medidas de raio hidrodinâmico (R_h) das cadeias, que é um parâmetro que considera a camada de solvatação das mesmas durante os seus movimentos *Brownianos* em solução (Figura 15.c), também permite determinar a polidispersão do sistema e as frações e tamanhos das populações de macromoléculas presentes em solução (Hiemenz, 2007).

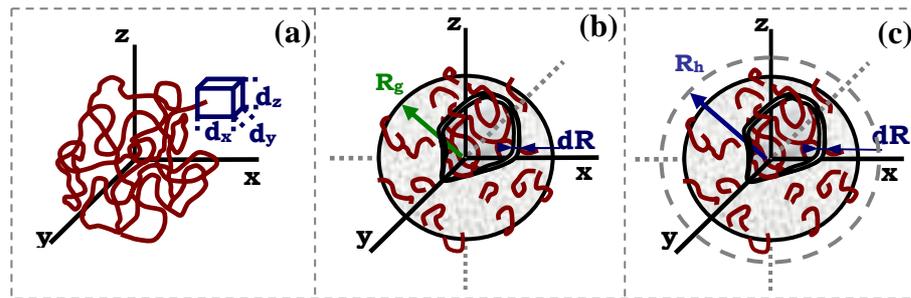


Figura 15. Representação esquemática dos raios de giro (R_g) e hidrodinâmico (R_h) de uma macromolécula em solução. (a) macromolécula *random coil*; (b) vetor resultante do raio de giro (R_g); (c) vetor resultante do raio hidrodinâmico (R_h).

O princípio básico das medidas de espalhamento de luz em soluções poliméricas diluídas considera que uma radiação incidente com um comprimento de onda específico (λ) é espalhada pelas macromoléculas com uma intensidade que pode ser observada sob diferentes ângulos (θ). Uma maior fração da radiação incidente induz na matéria a formação de um momento de dipolo, ψ , que oscila gerando um campo elétrico que espalha radiação em todas as direções. Desta forma, a diferença entre as intensidades de luz espalhada e transmitida define um vetor resultante de espalhamento (q) e, assim, o resultado de um experimento de espalhamento de luz é expresso em função da distribuição de intensidade no espaço deste vetor de espalhamento. A relação fundamental para este espalhamento de luz é dada pela Equação 3 (Fried, 2003).

$$R(\theta) = \frac{KcRTV_1(1 + \cos^2 \theta)}{-\partial\mu_1/\partial c} = \frac{KcRTV_1(1 + \cos^2 \theta)}{\partial\Pi/\partial c} \quad \text{Equação 3}$$

considerando a Equação 4,

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{PMP(\theta)} + 2A_2c + \dots \quad \text{Equação 4}$$

onde, K é uma função do índice de refração (n_o) do solvente puro, do comprimento de onda (λ) da luz incidente e do incremento do índice de refração (d_n/d_c) da solução polimérica diluída, que é definido como a mudança no índice de refração (n), da solução de polímero

diluída, devido ao aumento da concentração (c), de acordo com a Equação 5, onde, N_A é o número de *Avogadro* ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas.mol⁻¹).

$$K = \frac{2\pi^2 n_o^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{d_n}{d_c} \right)^2 \quad \text{Equação 5}$$

O termo $R(\theta)$ da Equação 4 é denominado taxa *Rayleigh*, definida pela Equação 6.

$$R(\theta) = \frac{i(\theta)r^2}{I_o V_e} \quad \text{Equação 6}$$

onde, I_o é a intensidade do feixe de luz incidente e $i(\theta)$ é a intensidade de luz espalhada medida a uma distância r do volume de espalhamento V_e em um ângulo θ em relação a direção do feixe de luz incidente. O parâmetro $P(\theta)$ é denominado função de espalhamento da partícula (cadeia polimérica) e incorpora o efeito do tamanho e conformação da cadeia na dependência angular da intensidade de luz espalhada. Assim, as partículas esféricas, com tamanhos inferiores ao comprimento de onda da luz incidente, atuam como centros de espalhamento independentes, gerando uma área simétrica de intensidade de luz espalhada com valores de $P(\theta) = 1$. Entretanto, no caso de cadeias poliméricas cujas dimensões são maiores que $\lambda/20$, o espalhamento pode se proveniente de diferentes pontos ao longo da mesma cadeia polimérica e, por isso, os valores de $P(\theta)$ são menores que a unidade. Por esta razão, uma redução de intensidade de luz espalhada pode ocorrer decorrente de interferências resultando em uma área de espalhamento que não apresenta muita simetria. Neste caso, a dependência angular da intensidade de luz espalhada é dada pela função de espalhamento da partícula que, para sistemas monodispersos de moléculas *randomly-coiling* em soluções diluídas, é definida pela Equação 7.

$$P(\theta) = \frac{2}{\nu^2} [e^{-\nu} - (1-\nu)] \quad \text{Equação 7}$$

onde,

$$\nu = 16 \left(\frac{\pi n}{\lambda} \right)^2 R_g^2 \text{sen}^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Assim, para determinar o peso molecular, PM , a partir da Equação 4 é necessário conhecer o valor de $P(\theta)$ para cada ângulo de $R(\theta)$ medida. Entretanto, quando a distribuição do peso molecular de um polímero é polidispersa, como ocorre usualmente, $P(\theta)$ não é precisamente dado pela Equação 7, mas pelo somatório de equações similares para as cadeias poliméricas de diferentes tamanhos presentes na solução. Esta informação de polidispersão, normalmente, não é conhecida e, por isso, os dados necessitam um tratamento que não requeira o conhecimento explícito de $P(\theta)$ como, os mais comumente utilizados na prática experimental, denominados métodos de *Zimm* e métodos de dissimetria.

O método mais criterioso e preciso para determinar o peso molecular por dados de espalhamento de luz é o método de *Zimm* ou também denominado gráfico de *Zimm*. Este método apresenta a vantagem de não necessitar o conhecimento sobre a conformação das cadeias poliméricas, porém, requer uma quantidade maior de medidas de intensidade de espalhamento de luz utilizando uma quantidade expressiva de ângulos de espalhamento e, assim, resultando em um método mais dispendioso e criterioso do que o de dissimetria. O gráfico de *Zimm* realiza uma dupla extrapolação para concentração zero ($c = 0$) e ângulo zero ($\theta = 0$) para determinar o raio de giro (R_g), o segundo coeficiente virial (A_2) e, assim, o peso molecular (PM) das cadeias poliméricas.

No limite de ângulos pequenos onde $P(\theta)$ aproxima-se da unidade, a Equação 4 é reescrita e dada pela Equação 9.

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{PM} \left[1 + \frac{16}{3} \left(\frac{\pi n}{\lambda} \right)^2 R_g^2 \text{sen}^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] + 2A_2c \quad \text{Equação 9}$$

Os dados são plotados na forma de $Kc/R(\theta)$ versus $\text{sen}^2(\theta/2) + kc$ para diferentes ângulos e concentrações (onde k é uma constante arbitraria adicionada para promover espaço entre as curvas) e, uma dupla extrapolação para $\theta = 0^\circ$ e $c = 0$, para que o segundo e terceiro termo localizados a direita da Equação 9 torne-se zero, é realizada para determinar o peso molecular (PM) das cadeias. O coeficiente virial (A_2) é definido como $\frac{1}{2}$ da inclinação da curva extrapolada para ângulo igual a zero ($\theta = 0$), e a raiz quadrada do raio de giro é obtida pela inclinação inicial da curva extrapolada para a concentração zero ($c = 0$) pela Equação 10.

$$R_g^2 = \frac{3PM}{16} \left(\frac{\lambda}{\pi n} \right)^2 * \text{inclinação}(c = 0) \quad \text{Equação 10}$$

3.1.3.7.2.2 Caracterização da densidade de carga superficial das macromoléculas poliméricas

A frações de grupos funcionais positivos e/ou negativos ao longo das cadeias poliméricas desempenham uma função importante nos mecanismos de adsorção dos polímeros sobre a superfície das partículas em suspensão e, por isso, o conhecimento desta densidade de carga apresenta grande importância, principalmente, devido possibilitar o entendimento dos mecanismos envolvidos, bem como o desenvolvimento de otimizações nas eficiências de floculação de partículas carregadas em suspensão.

As variações nas densidades de cargas dos polímeros podem ocorrer em função de diferentes fatores, podendo-se destacar o pH do meio que propicia reações de hidrólise nas poliacrilamidas tornando estas mais ou menos carregadas, de acordo os grupos funcionais associados. Bolto e Gregory (2007) citaram um exemplo comumente observado de perda de cargas positivas em poliacrilamidas catiônicas decorrente de reações de hidrólise de grupos éster, favorecidas em meios alcalinos que, além de ocasionarem perdas dos sítios catiônicos e modificações na densidade de carga das macromoléculas, ocasionam mudanças conformacionais nas cadeias devido à formação de grupos carboxílicos aniônicos que reduzem a extensão das cadeias e a probabilidade de interações do polímero no mecanismo de floculação.

A adsorção de polímeros carregados, também pode ser utilizada para modificar a superfície das partículas. Holmberg et al. (2002) enfatizaram este mecanismo com base em um exemplo envolvendo um polímero catiônico apresentando todos os sítios positivos carregados em pH 4,0 e que, nesta condição, oferece uma forte adsorção de todos os sítios carregados sobre a superfície de uma partícula contendo cargas opostas (negativas) (Figura 16.a) não ocasionando uma positividade para a superfície. Por outro lado, quando o polímero for adsorvido em pH 8,0, onde somente uma fração dos sítios catiônicos estão carregados, a configuração polimérica sobre a superfície será diferenciada (Figura 16.b) oferecendo uma conformação de caudas e laços mais estendidos para a solução. Neste caso, se o pH do sistema for subsequentemente modificado para 4,0, todos os sítios da cadeia polimérica, que está em uma configuração mais relaxada, serão completamente ionizados, resultando, agora, em uma positividade da superfície das partículas (Figura 16.c).

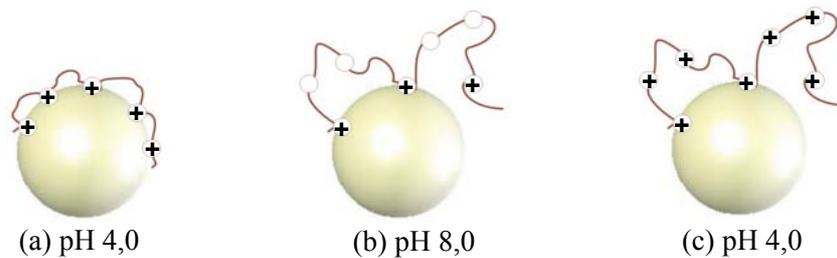


Figura 16. Adsorção de um polímero catiônico sobre uma superfície negativa em distintos pH.

(a) forte adsorção do polímero em pH 4; (b) configuração mais estendida do polímero em pH 8; (c) ionização dos sítios catiônicos com reversão da carga superficial da partícula, após o retorno ao pH 4.

Geralmente, a densidade de carga do polímero influencia o mecanismo de conformação e, conseqüentemente, a flocculação por pontes, de modo que a densidade de carga do polímero pode contribuir para uma maior extensão das cadeias adsorvidas para a solução e, portanto, maior probabilidade de interações com outras partículas. Similarmente, o mesmo efeito pode ser alcançado em polímeros adsorvidos (com baixa densidade de carga) sobre partículas de mesma carga superficial (como por exemplo, polímeros aniônicos e partículas negativas), onde existirão forças de repulsão benéficas para a extensão das conformações das cadeias poliméricas. Nesta linha, Michaels (1954) investigou a flocculação de suspensões por poliácridamidas aniônicas e mostrou que condições de flocculação ótimas ocorreram quando as frações de grupos aniônicos variaram entre 15 % - 30 %, dependendo do sistema utilizado.

Os mais relevantes métodos de determinação da densidade de carga de cadeias poliméricas, usualmente, utilizam técnicas de espectroscopia de infravermelho, titulação potenciométrica, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e análises elementares (Fenyo et al., 1979, Guerrero et al., 1985, Kulicke e Kniewske, 1981, Kulicke e Hörl, 1985, Muller et al., 1980, Tackett, 1990, Zurimendi et al., 1984). Neste contexto, a espectroscopia de infravermelho oferece dados qualitativos importantes e de qualidade, porém, apresenta algumas limitações relacionadas à limites de carregamento e requer o conhecimento prévio do grau deste parâmetro requerendo medidas prévias via análises de titulação, por exemplo. Alternativamente, métodos de titulação podem ser utilizados para determinar a quantidade de ácido necessário para neutralizar o grupo acrílico das poliácridamidas, porém, embora esta técnica apresente menores custos e maior simplicidade no procedimento, possui alguns inconvenientes relacionados à maior tempo de análise

(necessário para atingir o equilíbrio), maior erro experimental associado às titulações e necessidade de uso de soluções purificadas em resinas de troca iônica para remover íons interferentes. Em contraste, as análises elementares utilizam as poliacrilamidas no estado sólido e identificam os principais elementos das mesmas como, por exemplo, carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio visando determinar a quantidade relativa de unidades amida e acrílico. Também, a técnica de ressonância magnética (RMN) pode ser utilizada com maior precisão para determinar a densidade de cargas das cadeias poliméricas, entretanto, o método utiliza soluções completamente concentradas de polímeros (10 – 20 % em peso) e, na maioria dos casos, os trabalhos apresentados com esta técnica sugerem a viabilidade de aplicação somente para polímeros de baixo e médio pesos moleculares, devido à viscosidade adquirida em soluções concentradas de polímeros de alto peso molecular.

Diante das desvantagens ainda relacionadas aos métodos descritos, alguns autores mostraram o desenvolvimento de novas técnicas para a determinação desta densidade de carga. Nesta linha, Arinaitwe e Pawlik (2009) desenvolveram um método para determinar o grau de anionicidade de poliacrilamidas utilizando análises do conteúdo de carbono orgânico total (COT) para avaliar a quantidade de unidades de grupos acrílico e acrilamidas no polímero. Este método apresentou bons resultados para os polímeros aniônicos, porém não existem adequações para os catiônicos. Por outro lado, Kam e Gregory (1999) mostraram uma técnica de titulação coloidal utilizando polímeros aniônicos para reagir com polímeros catiônicos e determinar a densidade de carga positiva destes últimos, apresentando uma técnica satisfatória, porém, que requer o conhecimento prévio e preciso do conteúdo de cargas negativas presentes no polímero titulante aniônico.

Embora algumas pesquisas ainda busquem o desenvolvimento de novas técnicas alternativas e práticas para a determinação deste parâmetro, os métodos apresentados ainda possuem diferentes limitações. Entretanto, alguns estudos desenvolvidos em diferentes áreas, como biológica e farmacêutica, chamam a atenção para o assunto devido ao fato de apresentarem medidas rotineiras utilizando técnicas de eletroforese a Laser com limites de detecção na ordem de nanômetros (Hays et al., 2007, Martinez et al., 2008, Rykke et al., 1996, Thonart et al., 1982, Wilson et al., 2001) para caracterizar a densidade de cargas de sistemas similares aos polímeros hidrossolúveis, como por exemplo, macromoléculas de DNA, proteínas, enzimas, micelas, microorganismos, nanocápsulas, entre outros, com grande reprodutibilidade dos dados obtidos e satisfatório conhecimento da densidade de carga superficial das moléculas e substâncias consideradas nanopartículas em solução. Assim, os polímeros hidrossolúveis também podem ser caracterizados por esta técnica, permitindo que

as mobilidades eletroforéticas das cadeias poliméricas, que são caracterizadas por raios de giro da ordem de nanômetros, possam ser determinadas e convertidas para potencial eletrocinético zeta. Ainda, este método, permite avaliar a densidade de cargas de polímeros tanto aniônicos quanto catiônicos fornecendo uma avaliação importante do comportamento dos sítios ativos das cadeias em função do pH do meio e possibilitando relacionar a densidade de carga superficial das cadeias às eficiências de floculação em diferentes sistemas com variações de pH.

3.1.3.7.2.3 Caracterização das propriedades interfaciais ar/soluções poliméricas

A importância das propriedades interfaciais ar/solução polimérica são discutidas por diferentes autores, de modo que investigações envolvendo soluções de poliacrilamidas apresentam, principalmente, medidas de tensão superficial e de ângulo de contato para almejar diferentes objetivos teóricos e experimentais (Ghannam, 1999, Lucas et al., 1997, Ober et al., 1983, Prud'Homme e Long, 1983, Ren et al., 2007, Wu e Shanks, 2004, Zhang e Pelton, 1999).

Estas propriedades interfaciais são influenciadas pela presença de uma fração de grupos hidrofóbicos presentes nas cadeias poliméricas. Dentro desta linha de pesquisa, Ren et al. (2007) prepararam três diferentes tipos de copolímeros de acrilamidas hidrofobicamente modificadas e compararam as eficiências de floculação destes polímeros àquelas obtidas utilizando poliacrilamidas não modificadas. Estes autores mostraram que os grupos hidrofóbicos nas cadeias possibilitaram elevadas remoções de turbidez residual dos líquidos tratados permitindo agregações mais completas com maiores eficiências de remoção. Embora estes estudos tenham apresentado informações relevantes sobre a influência dos grupos hidrofóbicos para a floculação, o presente trabalho considerou a caracterização das propriedades interfaciais (ar/solução) das poliacrilamidas, via medidas de tensão superficial e ângulo de contato, uma forma importante de evidenciar interações das macromoléculas poliméricas na interface ar/solução e, assim, contribuir para ratificar evidências de mecanismos de interações hidrofóbicas entre polímeros e superfícies hidrofóbicas.

3.2. Floculação-Flotação no tratamento de águas e efluentes líquidos

3.2.1. Flotação por Ar Dissolvido (FAD)

A flotação por ar dissolvido (FAD) é uma operação de separação sólido-líquido e/ou líquido/líquido, onde microbolhas de ar são geradas, via despressurização de um fluxo de água saturada com ar a uma pressão superior à pressão atmosférica, e injetadas em suspensões para realizar mecanismos de captura de partículas (sólidas e/ou líquidas) e/ou agregados das mesmas (Gregory et al., 1999). Este processo é caracterizado pela produção de uma concentração elevada de microbolhas de ar que apresentam diâmetros (d_b) na faixa de 10 – 100 μm (Rodrigues e Rubio, 2003) que proporcionam grandes vantagens aos tratamentos de águas e efluentes líquidos.

A FAD é amplamente empregada em diversos setores industriais como, por exemplo, indústrias de papel, de processamento de alimentos, petroquímicas e unidades de tratamento de águas e efluentes líquidos. Diversos autores (Amato et al., 2000, Edzwald, 1995, Edzwald, 2010, Haarhoff e Edzwald, 2001, Kitchener e Gochin, 1981, Kiuru, 2001, Liers et al., 1996, Metcalf e Eddy, 2003, Rodrigues e Rubio, 2007, Rubio, 2003, Rubio et al., 2002, Solari e Gochin, 1992, Vlaski et al., 1997) consideram a FAD um dos métodos mais econômicos e eficientes para remoções de partículas em suspensão, emulsões, óleos e graxas; íons precipitados; microrganismos e algas; matéria orgânica (demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio), bem como para espessamento de produtos do processamento mineral, concentração de minerais ultrafinos, entre outros.

A crescente utilização deste processo em diferentes áreas é proveniente das inúmeras vantagens em relação às operações de filtração e de sedimentação como, por exemplo, menores custos e áreas requeridas para instalações e equipamentos; maiores concentrações de partículas no flotado (lodo) e, portanto, menores custos de desidratação dos mesmos; elevadas eficiências de remoções de partículas; maiores eficiências de remoção de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) do que outros processos de separação; entre outros.

i. Fenômenos envolvidos na FAD

Os principais fenômenos envolvidos na FAD estão associados às principais etapas constituídas por mecanismos de dissolução do ar na água; de geração de microbolhas e de adesão bolhas-partículas (Edzwald, 1995, Solari e Gochin, 1992).

ii. Dissolução do ar

A etapa de dissolução do ar na água controla a disponibilidade de ar (gás) na flotação, de modo que a quantidade teórica de gás que pode ser dissolvida na água é determinada pela lei de *Henry*, que estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial deste gás. Assim, a quantidade teórica de ar disponível para flotação quando a água saturada com ar à uma pressão nominal, P_s , é injetada nas células de flotação, à pressão atmosférica, é dada pela Equação 11.

$$V_a = KP_s \quad \text{Equação 11}$$

onde, V_a é o volume teórico de ar disponível para flotação por litro de água saturada; P_s é a pressão de saturação e K é a constante de *Henry* que expressa a solubilidade do gás por litro de água à pressão atmosférica em função da temperatura. Ainda, devido aos sistemas de dissolução de gás na água não apresentarem eficiências ideais (100 %), normalmente, um fator de eficiência de saturação (f) é inserido na Equação 11.

Os sistemas de saturação podem ser constituídos por saturadores com sistemas de difusão do gás (borbulhamento); com sistema de injeção de gás na sucção da bomba pressurizadora ou com leitos de percolação. No caso do método de difusão do gás dentro do saturador, a eficiência de saturação depende da vazão de gás injetado e do tempo de retenção da água no saturador. Normalmente, valores próximos do teórico são alcançados para tempos de retenção maiores que 30 minutos e vazões de ar superiores a $50 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Por outro lado, nos sistemas de injeção de gás na sucção da bomba pressurizadora, o gás é imediatamente misturado com a água pela ação cisalhante do rotor e a mistura gás/água gerada, flui pelo vaso saturador por um período necessário para promover a dissolução. Entretanto, dentre todos os métodos, o que apresenta maior desempenho é o sistema de leito de percolação, também denominados *packed saturators*, constituído por estruturas como, por exemplo, anéis de *Raschig* ou anéis de *Pall*, por onde a água percola a uma pressão de saturação mantida constante e com uma injeção de gás no topo do saturador à uma vazão suficiente para suprir a quantidade de gás que vai sendo dissolvida.

iii. Geração de microbolhas de ar por redução da pressão

A formação de microbolhas na FAD é o resultado da cavitação da água saturada com gás a altas pressões decorrente de uma brusca queda de pressão no estreitamento do

dispositivo redutor de pressão (*nozzle*) que aumenta a velocidade do fluxo e propicia a cavitação/nucleação de bolhas. O *design* do constritor de fluxo é um fator importante na formação das microbolhas de ar, sendo os mais comumente utilizados as válvulas agulha, os bicos ou estreitamentos e as placas de orifícios (simples ou multiperfurados) (Dupre, 1998, Takanashi et al., 1979). Ainda, o regime de fluxo após a constrição é um fator muito influente no crescimento e tamanho final das bolhas, de modo que tubulações longas promovem mecanismos de coalescência de bolhas após a despressurização na constrição.

A partir de um modelo teórico (termodinâmico) para a formação de bolhas na flotação por ar dissolvido, Takanashi et al. (1979) deduziram que o diâmetro de uma bolha formada a partir de um líquido supersaturado com ar é inversamente proporcional à diferença de pressão utilizada para supersaturação. Desta forma, teoricamente, quanto maior a pressão de saturação (P_s) utilizada, menor o tamanho das bolhas de ar (d_b) formadas. Entretanto, Rodrigues e Rubio (2004, 2003) demonstraram experimentalmente, utilizando a técnica *LTM-Bsizer*, não haver diferença importante no diâmetro médio de *Sauter* (d_{32}) de populações de bolhas geradas por despressurização de água saturada (FAD) em diferentes pressões (P_s entre 300 e 600 kPa). Adicionalmente, Féris e Rubio (1999) demonstraram a viabilidade da FAD em baixas pressões de saturação (203 - 304 kPa) pela redução da tensão superficial (γ) do líquido via adição de pequenas concentrações de reagentes tensoativos.

iv. Mecanismos de flotação

O processo de flotação é influenciado pelas propriedades superficiais/interfaciais do sistema constituído por partículas e bolhas de ar. Assim, reagentes hidrofobizantes, coagulantes, floculantes e modificadores de carga desempenham funções importantes sobre micromecanismos distintos descritos por modelos probabilísticos para a ocorrência do processo global inerente ao fenômeno cinético (Féris e Rubio, 1999, Rodrigues e Rubio, 2007, Takanashi et al., 1979), representado pela Equação 12.

$$P_f = P_c \times P_a \times P_p \times P_r \times P_n \times P_o \times P_{arr} \quad \text{Equação 12}$$

onde, P_f é a probabilidade de flotação, P_c é a probabilidade de colisão, P_a é a probabilidade de adesão, P_p é a probabilidade de permanência (resistência), P_r é a probabilidade de remoção ou coleta (do produto flotado), P_n é a probabilidade de nucleação ou geração de bolhas em

interfaces sólido ou líquido/solução, P_o é a probabilidade de oclusão (aprisionamento) de bolhas em agregados (coágulos ou flocos) em formação e P_{arr} é a probabilidade de arraste.

A probabilidade de colisão (P_c) é controlada pela hidrodinâmica do sistema. Este parâmetro pode ser medido experimentalmente a partir da eficiência de colisão (E_c) que é determinada pela razão entre a massa de partículas disponíveis para a colisão, localizadas acima das bolhas e dentro de um raio crítico, r_c (em relação ao centro da bolha) e a massa de partículas que realmente colidiram (Nguyen-Van e Kmet, 1994, Ralston et al., 1999). Assim, este equacionamento determina a capacidade de uma bolha de capturar (coletar) partículas dentro de uma dada região (Figura 17) de modo que a probabilidade de colisão é função dos movimentos relativos de partículas e bolhas, que são controlados por forças de cisalhamento (produzidas pelo movimento relativo entre o líquido e as partículas); forças de atração gravitacional, forças de inércia e/ou momento das partículas e forças de difusão ou movimento *Browniano* (Dai et al., 2000, Sarrot et al., 2007).

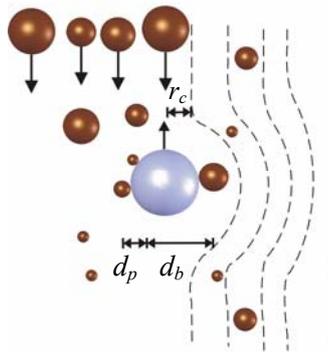


Figura 17. Esquema da captura (colisão + adesão) de partículas por bolhas de ar.

A probabilidade de adesão (P_a), envolve estágios de indução (estreitamento da película líquida entre bolha-partícula), ruptura desta película líquida e deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio. Assim, os dois principais mecanismos propostos para formação dos agregados bolha-partícula na flotação predizem o encontro direto entre partículas e bolhas (colisão + adesão) e a precipitação de gás da solução supersaturada na superfície das partículas. Para o caso em que gás é forçado no sistema de flotação (como nas células convencionais, pneumáticas e colunas) o encontro direto é, freqüentemente, aceito como o mecanismo predominante, embora, em alguns casos, alguns trabalhos (Stearnes, 2001, Zhou et al., 1996) relataram que a precipitação de gás na superfície das partículas desempenhou um papel importante. A Figura 18 representa um esquema dos mecanismos de colisão, adesão,

nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas de ar na flotação por ar dissolvido (FAD).

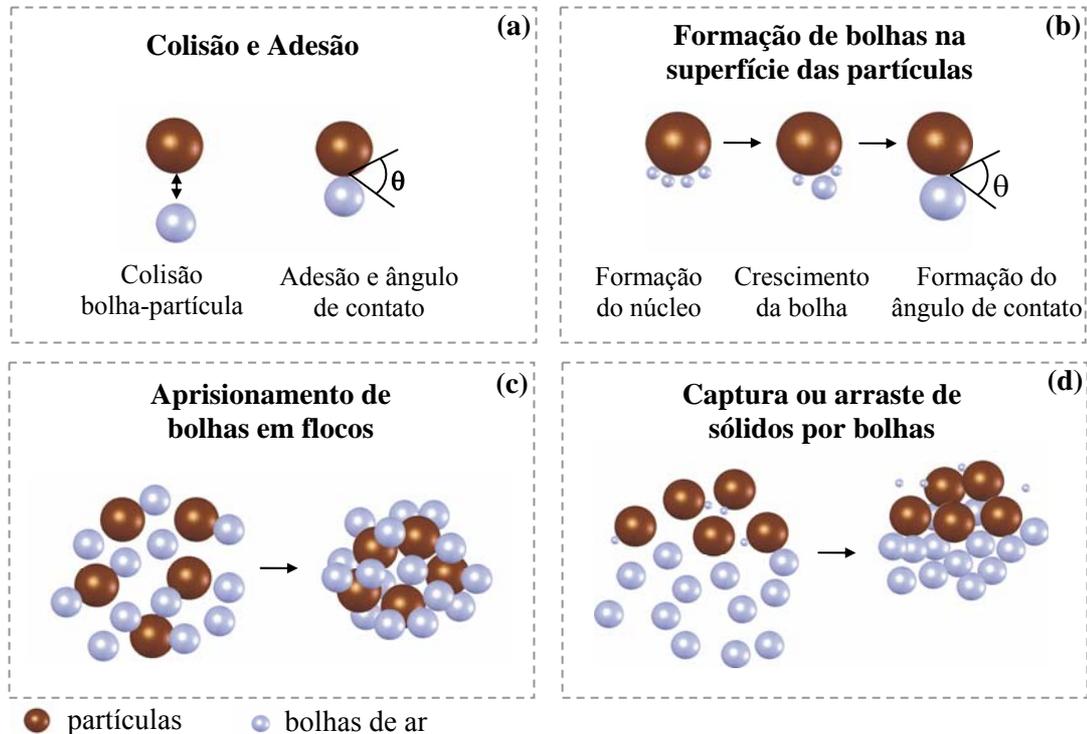


Figura 18. Mecanismos de colisão, adesão, nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas de ar na flotação por ar dissolvido (FAD).

Nos casos (a) e (b) da Figura 18, o sistema trifásico (ar/líquido/sólido) os mecanismos de colisão e adesão são influenciados pela tensão superficial e hidrofobicidade das partículas. Por outro lado, os mecanismos (c) e (d) da Figura 18 ocorrem independentes das características superficiais da fase dispersa, mas dependentes das características físicas das estruturas dos agregados. Assim, na inclusão de bolhas de ar dentro dos flocos, as forças de adesão não são importantes, porque as bolhas estão incluídas na estrutura do floco, de modo que a ocorrência deste mecanismo será mais acentuada quando os agregados possuem maiores dimensões e formas mais irregulares. Além disto, outros mecanismos de interação bolhas-agregados são relatados por diversos autores (Haarhoff e Edzwald, 2001, Rodrigues e Rubio, 2007, Rubio et al., 2002, Solari e Gochin, 1992) podendo-se citar probabilidade de nucleação de bolhas (P_n) em interfaces da superfície sólida; probabilidade de oclusão/aprisionamento de bolhas (P_o) dentro de agregados com formação de flocos aerados e/ou carregamento de agregados por uma nuvem de bolhas ascendentes (Solari e Gochin, 1992).

É importante enfatizar que a probabilidade de nucleação e de aprisionamento de bolhas de ar nos flocos são independentes da hidrofobicidade das superfícies e, por isso, permitem a flotação de partículas hidrofílicas. Assim, estes fatores dependem, principalmente, da concentração de ar dissolvido na água, do tempo de residência, da eficiência de geração de bolhas nas constrições de fluxo utilizadas e da concentração de partículas (ou gotículas no caso de óleos) em suspensão (Rodrigues e Rubio, 2007).

A probabilidade de arraste (P_{arr}) é uma função da relação entre a força de empuxo das bolhas em ascensão e a densidade dos agregados suspensos e a probabilidade de permanência (P_p) ou resistência na levitação, inclui os subprocessos subseqüentes de ascensão das unidades bolhas-partículas e suas remoções como material flotado (lodo). Nesta etapa, existem dois importantes fatores que estão relacionados à resistência ao cisalhamento na ascensão entre as próprias partículas, e ao fenômeno de ruptura via colapso das unidades bolhas-partículas, de modo que os parâmetros mais influentes neste processo envolvem tamanho dos agregados, concentração de partículas, viscosidade e densidade do flotado, altura da camada de flotado, regimes de fluxo, velocidade de ascensão das bolhas e tipo de célula de flotação.

Por fim, a probabilidade de remoção ou coleta (P_r) é controlada, principalmente, por fatores como hidrofobicidade e ângulo de contato, tamanhos de partículas, bolhas e/ou agregados, formas de remoção do material flotados e percentual de sólidos do produto flotado.

3.2.2. Floculação-Flotação com formação de flocos aerados ou *aeroflocs*

A floculação-flotação com geração de flocos aerados é uma forma de desenvolver e otimizar os processos de agregação e separação sólido-líquido (S/L) via floculação-flotação. Estes agregados são estruturas compostas por partículas floculadas por polímeros de alto peso molecular e que possuem elevadas velocidades de ascensão nas operações de flotação conferindo elevadas taxas de processamento às unidades operacionais (Carissimi e Rubio, 2005a, Colic et al., 2001, Da Rosa, 2002, Da Rosa e Rubio, 2005, Miller, 2001, Owen et al., 1999, Rodrigues e Rubio, 2007, Rubio, 2003, Rubio et al., 2007, Rulyov, 1999, Rulyov, 2001).

As primeiras publicações sobre a existência de agregados constituídos de bolhas-partículas, denominados *aeroflocs*, foram provenientes de estudos de flotação na área de processamento mineral. Posteriormente, estes agregados foram observados com grande potencial na área ambiental em estudos de tratamento de águas e efluentes líquidos promovendo avanços nos processos de floculação-flotação devido às suas elevadas

velocidades de ascensão que proporcionaram elevações nas taxas de separação sólido/líquido (S/L). A Tabela 2 resume as principais contribuições neste assunto.

Tabela 2. Formação de flocos aerados – Resumo e breve descrição dos estudos reportados.

| Autor | Descrição |
|---|---|
| <i>Área do processamento mineral</i> | |
| Gaudin (1957) | Imagem de um agregado constituído por três bolhas unidas por partículas de estibnita. A possibilidade de precipitação de ar para formar estes agregados foi citada, entretanto, nenhum mecanismo foi descrito. |
| Glembotskii (1963) | Agregados de bolhas-partículas (galena) formados sob condições especiais tais como níveis elevados de hidrofobicidade e aeração da polpa. |
| Schulze (1984) | Imagens contendo bolhas-partículas agregadas que foram denominadas <i>aeroflocs</i> . A natureza das partículas, as condições de contato e os mecanismos envolvidos na formação das estruturas, não foram descritas. |
| Malysa (1999a, 1999b) | Estudos de flotação de betumem com observações da formação de <i>aeroflocs</i> . Os mecanismos envolvidos na geração dos agregados não foram o objetivo do trabalho. |
| Ata e Jameson (2005) | Observações da formação de <i>cluster of bubbles</i> que podem ser considerados <i>aeroflocs</i> . Os autores citaram investigações similares de Jameson e Allum (1984) que consideraram o teor de sólidos na polpa um importante parâmetro na formação dos <i>clusters</i> de bolhas-partículas de carvão. |
| <i>Área do tratamento de águas e efluentes líquidos</i> | |
| Rulyov (1999) | Estudos utilizando técnicas de ultra-floculação e microflotação turbulenta para agregação e separação sólido-líquido de emulsões com geração de flocos aerados com elevadas dimensões e velocidades de ascensão. |

| | |
|---|---|
| Miller (2001) | Estudos utilizando o processo <i>ASH</i> (<i>Air Sparged Hydrocyclone</i>) para remover óleos de solos contaminados com uma etapa de floculação em meio à uma agitação centrífuga com mistura intensa de polímero, ar e óleo, gerando flocos aerados que possibilitaram maior eficiência ao processo de flotação. |
| Colic et. al. (2001) | Estudos utilizando o processo <i>BAF</i> (<i>Bubble Accelerated Flotation</i>) com fluxo turbulento e efeito de paredes (<i>wall effect</i>). Estes autores consideraram que estas condições ocasionaram o desdobramento das cadeias poliméricas com conseqüente formação de grandes e estáveis flocos aerados. |
| Da Rosa e Rubio (2005); Da Rosa (2002) | Estudos de remoção de óleos utilizando o processo FF [®] (Floculação-Flotação) com geração de flocos aerados constituídos por conformação alongada, alta resistência ao cisalhamento e elevadas velocidades de ascensão. |
| Rodrigues e Rubio (2007); Rubio (2007) | Descrição dos principais processos de flotação convencionais e não-convencionais para remover poluentes de águas e efluentes líquidos. Ênfase em aplicações de clarificação e reúso de águas e tratamento de drenagem ácida de minas com formação de flocos aerados em processos de separação. |
| Carissimi e Rubio (2005a); Carissimi (2003) | Estudos de remoção de partículas coloidais de hidróxido de ferro (Fe(OH) ₃) utilizando o RGF [®] (Reator Gerador de Flocos) com formação de flocos aerados com elevadas velocidades de ascensão (maiores do que as de bolhas de ar independentes ou de agregados não aerados) e, portanto, maiores cinéticas de separação. |

A maioria dos estudos da Tabela 2 reportaram similares características para os flocos aerados como, por exemplo, tamanhos na ordem de milímetros; velocidades de ascensão maiores do que a velocidade de bolhas de ar independentes; altas resistências ao cisalhamento em condições turbulentas; conformações alongadas e baixo teor de umidade. Entretanto, uma caracterização completa e detalhada dos flocos aerados e dos mecanismos envolvidos na geração dos mesmos ainda é necessária. Neste contexto, embora ainda não exista uma base fundamentada dos fenômenos envolvidos, alguns autores (Carissimi e Rubio, 2005b, Colic et

al., 2001, Da Rosa e Rubio, 2005, Miller, 2001, Rubio et al., 2003) sugeriram hipóteses de mecanismos que poderiam estar associados à geração destes flocos, tais como:

Precipitação do polímero na interface líquido/ar: Considerando que a formação do floco ocorre na presença de excesso de ar, uma fração das macromoléculas poderia precipitar, aprisionando bolhas na estrutura polimérica e contribuir na alta resistência dos flocos ao cisalhamento;

Efeito *salting out*: A característica alongada dos flocos poderia ser entendida considerando o estiramento (*uncoiling*) das cadeias poliméricas como resultado do efeito *salting out* na interface ar/água. Nestas condições, as forças de repulsão entre o polímero e a fase aquosa seriam reduzidas pela presença de uma fase hidrofóbica (ar) e menos interstícios ficariam disponíveis na macromolécula para serem preenchidos por água, resultando em flocos com maior percentual de partículas.

Coalescência de bolhas: A elevada velocidade dos flocos aerados com relação às bolhas de ar poderia ser devido à coalescência de bolhas aderidas e aprisionadas nos flocos e à presença de maior número de bolhas no interior da sua estrutura, de modo que o aprisionamento poderia evitar a desadesão das bolhas durante a ascensão do agregado.

Precipitação heterogênea do gás ou nucleação: A presença de pequenas cavidades de ar não dissolvido aprisionadas nas partículas e estruturas dos flocos poderia ser uma fonte de cavitação/nucleação de bolhas que poderiam crescer e até mesmo coalescer no interior dos flocos.

3.2.3. Técnicas avançadas de floculação-flotação com geração de flocos aerados

Nas últimas décadas, os processos de flotação por ar dissolvido (FAD) evoluíram em termos de projetos de equipamentos com expressivos ganhos nas taxas de aplicação (razão entre a vazão de líquido tratado, expressa em $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, e a área da seção transversal do equipamento, expressa em m^2) dos sistemas de tratamento de águas e efluentes líquidos. De acordo com Edzwald (2010) nos últimos 20 - 25 anos ocorreram desenvolvimentos importantes na área de flotação por ar dissolvido (FAD) oriundos de avanços na ciência e na engenharia (tecnologia) que têm contribuído no entendimento fundamental da FAD e nos desenvolvimentos tecnológicos da mesma, sempre almejando maiores reduções nos tempos de floculação e elevações nas taxas de aplicação que foram exemplificados por este autor a partir da (Figura 19).

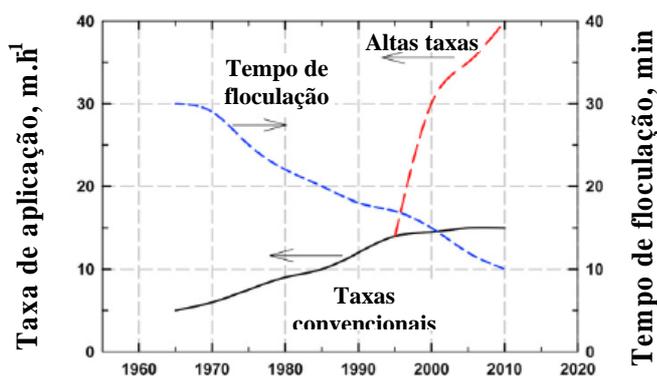


Figura 19. Alguns avanços nas técnicas e tecnologias na área de flotação por ar dissolvido (FAD) citadas por Edzwald (2010).

Dentro deste contexto, processos avançados na área de floculação-flotação têm sido estudados e alcançados por diversos autores, principalmente, pelo desenvolvimento de técnicas, patentes e tecnologias recentes, alternativas e eficientes (Bauer et al., 1998, Beeby e Nicol, 1993, Carissimi e Rubio, 2005a, Carissimi e Rubio, 2005b, Colic et al., 2007, Colic et al., 2001, Da Rosa e Rubio, 2005, Lelinski, 1993, Miller, 2001, Owen et al., 1999, Rubio et al., 2007, Rubio et al., 2003, Rulyov, 1999, Rulyov, 2001, Ye et al., 1988) com importantes elevações nas remoções de poluentes/contaminantes e taxas de separação sólido-líquido. Dentre estas técnicas destacam-se algumas que mostraram a floculação avançada com geração de flocos aerados como, por exemplo, as técnicas denominadas Floculação-Flotação (FF[®]) e Reator Gerador de Flocos (RGF[®]), desenvolvidas no grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.2.3.1. Floculação-Flotação FF[®]

O Processo de Floculação-Flotação (FF[®]) é uma técnica, com registro de patente (Rubio et al., 2003), constituída por uma floculação pneumática em linha, seguida de separação sólido/líquido dos agregados formados via flotação e que difere dos sistemas convencionais, principalmente, devido à forma como é realizada a formação dos flocos. No processo FF[®] a agitação para promover a floculação é promovida pela injeção de ar na linha de fluxo do efluente e polímero resultando em uma mistura que passa por misturadores, instalados em linha, do tipo serpentinas ou misturadores estáticos que proporcionam elevadas turbulências e misturas do tipo fluxo pistão (*plug-flow*) ao sistema. Neste caso, além da floculação ser favorecida, ocorre a dispersão do ar injetado sob forma de pequenas bolhas que

se aderem e/ou aprisionam ao floco durante a sua formação criando grandes flocos aerados que são separados facilmente nas células de flotação. Ainda, o excesso de ar no sistema FF[®] é retirado da célula de flotação por uma extremidade superior e os flocos são flotados em um tempo de residência reduzido, da ordem de segundos (Da Rosa, 2002, Da Rosa e Rubio, 2005). A Figura 20 mostra um esquema dos flocladores hidráulicos utilizados no processo FF[®].

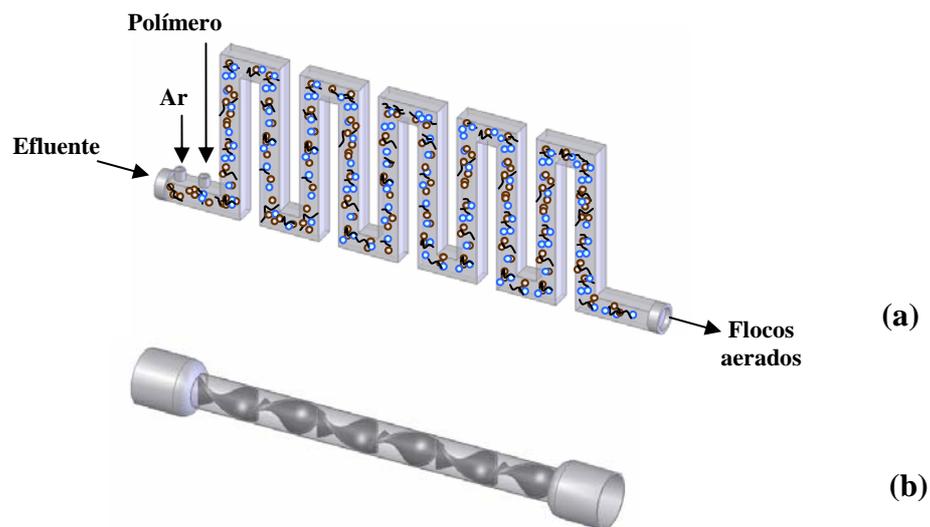


Figura 20. Flocladores hidráulicos que constituem o processo FF[®] com injeção de ar e soluções poliméricas na linha de fluxo do efluente. (a) serpentina; (b) misturador estático.

As principais aplicações do FF[®] foram em processos de separações de óleos de emulsões, floculação-flotação de partículas em suspensão e tratamento e reuso de águas de lavagem de veículos. Da Rosa e Rubio (2005) mostraram estudos usando um efluente de refinaria de petróleo no sistema FF[®] acoplado à colunas, tanques e centrifugas para promover separações sólido/líquido, sólido/líquido₁/líquido₂ e líquido₁/líquido₂. Além dos valores elevados de remoção de óleos (91 %), turbidez (85 %), sólidos suspensos (88 %) e demanda química de oxigênio (54 %), estes estudos mostraram que o FF[®] foi capaz de gerar flocos aerados, com elevadas dimensões e baixas densidades, que foram rapidamente formados dentro dos flocladores e apresentaram velocidades de ascensão elevadas durante as operações de flotação aplicadas.

3.2.3.2. Reator Gerador de Flocos (RGF[®])

O Reator Gerador de Flocos (RGF[®]) consiste em um reator de mistura helicoidal, com registro de patente (Carissimi e Rubio, 2005b), que promove agitação necessária para dispersão do agente de desestabilização e geração dos agregados com aproveitamento da energia cinética do fluxo hidráulico ao longo do reator tubular. O regime de mistura com fluxo pistão (*plug flow*), apresenta condições hidrodinâmicas ideais para a dispersão do coagulante e/ou floculante e geração de agregados. Ainda, este reator pode ser utilizado com uma injeção em linha de microbolhas de ar geradas por flotação por ar dissolvido (FAD) resultando na geração de flocos aerados. A Figura 21 mostra um esquema do RGF[®] com formação de flocos aerados mediante a introdução de microbolhas de ar, soluções poliméricas na linha de fluxo do efluente que entram no reator onde, além da floculação ser favorecida com turbulência satisfatória, ocorre a dispersão das bolhas que são aderidas e aprisionadas nos agregados durante a sua formação resultando em flocos aerados que são mais facilmente separados por flotação conferindo elevadas taxas de aplicação aos processos (Carissimi, 2003, Carissimi, 2007, Carissimi et al., 2007, Carissimi e Rubio, 2005a).

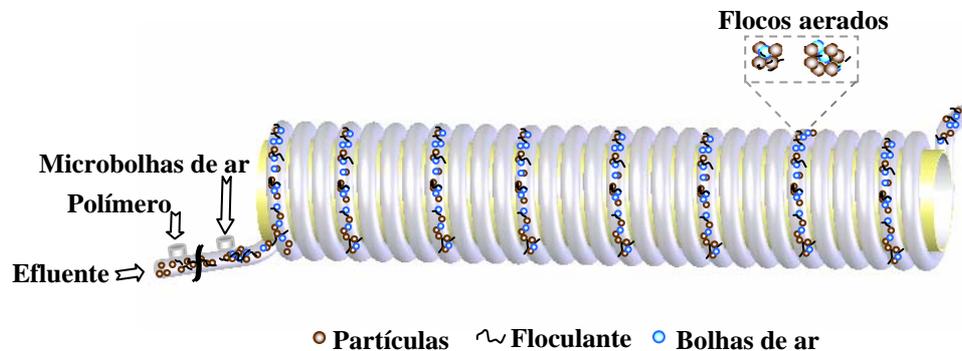


Figura 21. Esquema do Reator Gerador de Flocos (RGF[®]) com detalhe para a formação de flocos aerados.

Algumas das principais aplicações do RGF[®] foram reportadas em processos para a clarificação de águas de abastecimento, tratamento e reuso de águas de lavagem de veículos e tratamento de drenagem ácida de minas (DAM) (Carissimi e Rubio, 2005a, Da Rosa e Rubio, 2005, Rubio et al., 2007, Rubio et al., 2002, Rubio e Zaneti, 2009, Silva e Rubio, 2009, Silveira et al., 2008). Em todos os casos, o RGF[®] gerou flocos que proporcionaram elevadas taxas de aplicação aos sistemas estudados com vantagens quando comparados ao sistema convencional de FAD, significando que o uso deste reator como contator bolhas/flocos pode

levar à formação dos flocos aerados elevando as capacidades de processamento de separação sólido-líquido por flotação.

3.2.3.3. Caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos

Os flocos são normalmente caracterizados quanto às propriedades estruturais como tamanho, forma e/ou dimensão fractal e hidrodinâmicas como velocidade de sedimentação, velocidade de ascensão e resistência ao cisalhamento. O tamanho e a estrutura dos flocos são considerados parâmetros fundamentais para as unidades de processos industriais devido influenciarem expressivamente as condições de separação sólido/líquido e proporcionarem o conhecimento de otimizações de condições físicas, químicas e físico-químicas nos floculadores.

Com relação às medidas de tamanho de flocos, usualmente, um diâmetro equivalente é determinado, sendo os mais utilizados os diâmetros de perímetro, de área, de superfície, de volume, de superfície-volume, de *Stokes*, de *Feret*, de *Martin*, circunscrito e inscrito. De acordo com Alen (2003), os diâmetros de *Martin* e de *Feret*, obtidos por análise de imagens de duas dimensões, são considerados diâmetros estatísticos que proporcionam uma aceitável indicação da distribuição de tamanhos das partículas (ou flocos). Diferentes trabalhos (Chakraborti et al., 2000, Coufort et al., 2008, Ho e Newcombe, 2005, Jarvis et al., 2005, Kusaka e Adachi, 2007, Li et al., 2006, Nasser e James, 2007, Rattanakawin e Hogg, 2001, Spicer e Pratsinis, 1996, Zhao, 2003) têm utilizado uma variedade de técnicas para determinar o tamanho dos agregados. Entretanto, as mais aplicadas são a microscopia, a captura e análise de imagens, o espalhamento de luz e a transmitância. Dentre estas técnicas, a análise de imagens tem sido amplamente utilizada em diversos estudos devido possibilitar uma análise *in situ* (Bache e Papavasiliopoulos, 2003, Chakraborti et al., 2000, Ducoste e Clark, 1998) e proporcionar uma quantidade de medidas elevadas de uma população de flocos resultando em uma boa reprodutibilidade estatística do sistema.

Outro parâmetro que pode ser utilizado para caracterizar agregados é a dimensão fractal (d_f) que, normalmente, é utilizada para descrever a morfologia dos flocos (Bellouti et al., 1997, Bushell et al., 2002, Chakraborti et al., 2003, Gregory, 1997, Harrison, 1995, Jlang e Logan, 1991, Johnson et al., 1996, Li e Ganczarczyk, 1989, Li et al., 2007), sendo as técnicas de espalhamento de luz, sedimentação e análise de imagens, as mais utilizadas na determinação deste parâmetro. De acordo com Burshell et al. (2002), todas estas técnicas apresentam vantagens e desvantagens, sendo que a técnica por análise de imagens é a mais

versátil, principalmente, pela possibilidade de aplicação *in situ* e de obtenção de outros parâmetros que também caracterizam as estruturas dos agregados como fator de forma e compacticidade (Jarvis et al., 2005).

Outro parâmetro de caracterização de agregados que apresenta grande importância para processos de floculação-flotação é a velocidade de ascensão dos flocos (Haarhoff e Edzwald, 2001, Malysa et al., 1999a, Malysa et al., 1999b) que, em muitos casos, é determinada através de equação de Stokes adaptada para flotação, considerando sólidos incompressíveis e esféricos. Entretanto, este método pode ocasionar erros significativos sobre os dados e conduzir a uma dificuldade no entendimento de diversos mecanismos. Ainda, é importante enfatizar que os flocos aerados ainda requerem medidas mais precisas que contribuam para um maior entendimento das suas gerações. Neste sentido, Carissimi (2003) caracterizou flocos aerados, gerados no reator gerador de flocos (RGF[®]), utilizando uma célula de ascensão para amostragem dos agregados que foram avaliados de forma individualizada a partir da medição do tempo requerido para um floco realizar o deslocamento em uma distância conhecida, permitindo determinar a velocidade média de ascensão de uma população de flocos.

Com o mesmo princípio, Malysa et al. (1999a, 1999b) mostraram um método mais detalhado de análise do fluxo de agregados no interior de uma célula de flotação utilizando uma técnica denominada *LubaTube*, que foi constituída por uma célula de ascensão, uma fonte de luz e uma câmera digital. As imagens capturadas nestes estudos foram tratadas, em um software específico (SigmaScanPro[®]), e possibilitaram a avaliação detalhada de parâmetros como forma, tamanho, velocidade de ascensão e número de agregados de forma mais precisa e com uma quantidade elevada de medidas. De acordo com estes autores, o *LubaTube* tem sido projetado e utilizado há alguns anos pelo *Syncrude Canada Research Center*, para estudar a flotação de betumem em células de flotação com avaliações das performances das células de flotação pelo monitoramento do fluxo de agregados em diversas regiões da mesma.

Dentro deste contexto, embora existam alguns trabalhos de caracterização de flocos aerados, os procedimentos relacionados ainda necessitam de avanços com o desenvolvimento de técnicas que permitam uma análise mais completa e detalhada destes agregados com obtenção de dados mais precisos de distribuições de velocidades de ascensão de populações maiores e com determinação das frações percentuais das mesmas nos sistemas de floculação-flotação. Ainda, existe a necessidade de técnicas que possibilitem a observação das bolhas

aderidas e aprisionadas nas estruturas dos flocos para contribuir para um maior entendimento dos mecanismos de geração destas estruturas.

3.2.4. Caracterização e interatividade de bolhas de ar na flotação

3.2.4.1. Caracterização de tamanhos de bolhas de ar

Dentre os principais parâmetros envolvidos nas operações de flotação, a distribuição do tamanho de bolhas é essencial para entender as interações físicas que governam estes sistemas e, por isso, requer atenção por ser um parâmetro determinante na eficiência do processo. Também, a caracterização da distribuição de tamanhos de bolhas geradas em um sistema FAD aplicado em um processo de floculação-flotação com geração de flocos aerados auxilia e amplia o entendimento sobre a origem de bolhas dispostas nestes agregados.

Diversas técnicas de determinação da distribuição de tamanho de bolhas em sistemas multifásicos têm sido desenvolvidas e reportadas. Neste contexto, as técnicas baseadas na captura de imagens de bolhas e posterior processamento e análise de imagens vêm ganhando destaque pela precisão, praticidade e quantidade de dados estatisticamente satisfatórios para uma boa reprodutibilidade das características das bolhas (Bailey et al., 2005a, Bailey et al., 2005b, Chen et al., 2001, Grau e Heiskanen, 2002, Hernandez-Aguilar et al., 2004, Hernandez-Aguilar e Finch, 2005, Leifer et al., 2003, Rodrigues, 2004, Rodrigues e Rubio, 2003, Rykaart e Haarhoff, 1995, Vazquez et al., 2005, Zhou et al., 1996).

3.2.4.2. Potencial zeta de bolhas de ar

As cargas superficiais das bolhas de ar podem determinar as interações com partículas sólidas, gotas de óleo e outras bolhas de ar, de modo que o conhecimento deste parâmetro apresenta grande importância em diferentes áreas, principalmente, no processamento de alimentos, processamento mineral e tratamento de águas e efluentes líquidos.

Em geral, as bolhas de ar suspensas em solução aquosa adquirem uma carga superficial, cuja densidade de carga e sinal dependem, principalmente, das propriedades físico-químicas das soluções. De acordo Paluch (2000), o mecanismo de carregamento das bolhas de ar, provavelmente, envolve os dipolos assimétricos das moléculas de água localizadas na interface gás-líquido. Ainda, outros mecanismos responsáveis pela ocorrência das cargas superficiais podem estar relacionados com adsorções de íons, moléculas surfactantes e/ou moléculas orgânicas (Hunter, 1981).

Dentro deste contexto, interações entre íons, moléculas e compostos orgânicos e bolhas de ar foram estudadas por alguns pesquisadores (Grattoni et al., 2003, Liu et al., 2002, Moosai e Dawe, 2003, Najafi et al., 2007, Phianmongkhol e Varley, 2003, Su et al., 2006, Yang et al., 2001, Yoon e Yordan, 1986) com o propósito de avaliar estas interações e suas aplicações em diferentes processos utilizando, principalmente, diferentes eletrólitos e/ou soluções de surfactantes. A Tabela 3 apresenta algumas das principais contribuições reportadas na literatura.

Tabela 3. Principais contribuições na literatura sobre potencial zeta de bolhas de ar.

| Autor | Descrição |
|--------------------------|--|
| Collins et al. (1978) | Potencial zeta de pequenas bolhas de gás geradas por eletrólise em uma célula microeletroforética na presença de soluções de brometo de cetil-trimetil amônio (CTAB) e de sulfato de sódio. |
| Usui et al. (1981) | Medidas de potencial de sedimentação (efeito <i>Dorn</i>) de bolhas de argônio (geradas por dispersores de esferas de vidro) foram utilizadas para avaliar o efeito do tamanho de bolhas no seu potencial zeta em soluções aquosas de sulfato de hexadecil, de butanol e de água destilada. |
| Kubota et al. (1983) | Determinação do potencial zeta de bolhas de ar (geradas por flotação por ar dissolvido) em soluções dos surfactantes dodecil benzeno sulfonato de sódio, dodecil sulfato de sódio e cloreto de cetilpiridínio. |
| Yoon e Yordan (1986) | Potencial zeta de microbolhas (geradas por um método de <i>microfoam</i>) utilizando diferentes concentrações de soluções aquosas de surfactantes aniônico, catiônico e não-iônico em uma ampla faixa de pH em uma técnica de microeletroforese. |
| Li e Somasundaran (1992) | Medidas de mobilidades eletroforética de bolhas (geradas por um dispersor de gás) em soluções de NaCl e AlCl ₃ para avaliar a concentração de sal, formação de espécies de hidróxido de alumínio e pH do meio. |

| | |
|-------------------------------|--|
| Han e Dockko (1998) | Potencial zeta de microbolhas de ar (geradas por FAD) utilizando uma técnica de microeletroforese com uma câmera de vídeo para investigar o efeito da carga na eficiência de remoção de partículas utilizando um coagulante em uma ampla faixa de pH. |
| Saulnier et al. (1998, 1996) | Potencial zeta de bolhas de ar (geradas por uma seringa de precisão) em soluções de surfactantes não-iônico e aniônico, e misturas destes utilizando uma técnica de <i>spinning tube</i> . O estudo avaliou a concentração de surfactantes e do tempo de adsorção na interface bolha/solução. |
| Yang et al. (2001) | Uso de uma técnica de microeletroforese com uma câmera de vídeo acoplada para medir o potencial zeta de bolhas de oxigênio ou hidrogênio geradas por eletroforese em diferentes soluções de eletrólitos (NaCl, CaCl ₂ e AlCl ₃). |
| Phianmongkhol e Varley (2003) | Determinações de potencial zeta de bolhas de ar (geradas por pipeta <i>Gilson</i>) em soluções de três proteínas (BSA- albumina sérica bovina, β -caseína e lisozima) e suas misturas binárias. A técnica de microeletroforese foi utilizada para investigar o efeito da concentração de proteína e força iônica do meio. |
| Najafi (2007) | Uso de uma técnica de eletroforese a Laser para medidas de mobilidade eletroforética de bolhas de ar, oxigênio e nitrogênio geradas por nucleação de nanobolhas em soluções de eletrólitos supersaturadas com gás. |
| Elmahdy (2008) | Potencial zeta de bolhas de ar (geradas por ultrasonificação) utilizando uma técnica de eletroforese a Laser para avaliar a presença de diferentes espumantes em concentrações na faixa de 10 – 100 mg.L ⁻¹ . |

A Tabela 3 mostra a existência de uma quantidade razoavelmente elevada de estudos importantes sobre medidas de potencial zeta de bolhas de ar. Porém, a maioria destas pesquisas avaliou o efeito de soluções de eletrólitos e/ou de surfactantes, não havendo estudos consistentes para avaliar o efeito de soluções poliméricas. Neste caso, somente existe um pequeno registro realizado por Malley (1995) que, embora tenha enfatizado que seus

resultados apresentaram baixa precisão e alta variabilidade (desvios padrão relativos de até 100 %), mostrou uma reversão de carga das bolhas de ar com alguns valores de mobilidade eletroforética de bolhas em soluções poliméricas.

Este fato confirma que medidas de potencial zeta de bolhas na presença de polímeros são relevantes para flotação de minérios e para remoção de poluentes em tratamento de águas e efluentes considerando que a adsorção de poliacrilamidas sobre bolhas de ar pode influenciar a cinética e eficiência dos processos de flotação bem como a floculação de partículas em suspensão. Assim, o presente trabalho considerou que as interações entre as bolhas de ar e os polímeros possuem uma função importante na formação dos flocos aerados e que este conhecimento contribui para o entendimento e otimização dos processos de floculação-flotação na área ambiental (controle de efluentes e reúso de águas) aumentando suas capacidades de tratamento.

Assim, embora as técnicas de eletroforese sejam amplamente utilizadas e consideradas mais adequadas para determinar o potencial zeta de bolhas, o procedimento ainda apresenta muitos problemas práticos. Os principais desafios estão relacionados à introdução de bolhas de gás dentro de uma célula eletroforética, às elevadas taxas de ascensão de bolhas grandes e às migrações indesejadas de microbolhas para os eletrodos. Estes problemas podem usualmente ocasionar erros nas medidas, principalmente, quando o procedimento requer a passagem de uma nuvem de bolhas pela célula eletroforética ou quando ocorre uma geração de bolhas com uma ampla faixa de distribuição de tamanhos.

Ainda, na maioria dos casos, estas dificuldades não estão completamente descritas na literatura, provavelmente, devido ao fato de que muitos estudos tiveram a possibilidade de utilizar câmeras de vídeo acopladas as técnicas, fluxo vertical de bolhas dentro das células eletroforéticas e/ou soluções de surfactantes que proporcionaram estabilidade às suspensões de bolhas evitando mecanismos de coalescência (Han e Dockko, 1998, Kubota et al., 1983). Dentro deste contexto, o presente trabalho mostrou algumas adaptações e otimizações para medidas adequadas de mobilidade eletroforética de microbolhas geradas em uma técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) utilizando um fluxo horizontal de microbolhas de ar dentro de uma célula microeletroforética modificada com ausência de câmera digital acoplada ao micrômetro e de soluções de surfactantes no meio aquoso.

3.2.4.3. Fenômenos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar

O conhecimento da formação e crescimento de bolhas apresenta grande importância para diversos processos industriais e naturais envolvendo líquidos supersaturados ou superaquecidos, podendo-se destacar os processos eletrolíticos comerciais, de cavitação, de fabricação de bebidas carbonatadas (espumantes, cervejas, refrigerantes, etc), de geração de energia elétrica via produção de vapor de alta pressão, de geração de espumas de líquidos plásticos na indústria petroquímica, de desgaseificação a vácuo na remoção de bolhas na fabricação de aço e vidros, de beneficiamento mineral e de tratamento de águas e efluentes líquidos via flotação (Bisperink e Prins, 1994, Han e Han, 1990a, Han e Han, 1990b, Malley e Edzwald, 1991, Szekely e Martins, 1969, Volanschi et al., 1996).

Na área de tratamento de águas e efluentes líquidos, o entendimento do comportamento dos mecanismos de nucleação recebe atenção especial nos processos de formação de flocos aerados que apresentam velocidades elevadas, provavelmente, inerentes à massa de ar que os constitui e que apresenta grande probabilidade de ser proveniente de mecanismos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar (Carissimi e Rubio, 2005a, Colic et al., 2001, Rodrigues e Rubio, 2007, Rubio, 2003).

Convencionalmente, o termo *supersaturação* é utilizado para quantificar a tendência de um sistema para produzir bolhas de gás que são formadas quando um líquido homogêneo é submetido a uma mudança de fase a partir de processos de superaquecimento, químicos (por exemplo, a eletrólise) ou autógenos (por exemplo, a geração de microbolhas na FAD).

De acordo com Jones et al. (1999a), ainda existe na literatura, relativa confusão sobre os conceitos para o termo *nucleação*, e, por esta razão, estes investigadores usaram genericamente este termo para denotar qualquer processo que conduz a formação de bolhas via processos autógenos e descreveram detalhadamente quatro tipos de nucleação, classificadas em nucleação homogênea clássica (tipo I), nucleação heterogênea clássica (tipo II), nucleação pseudo-clássica (tipo III) e nucleação não clássica (tipo IV).

A nucleação homogênea clássica (tipo I) envolve a nucleação do gás no interior da solução líquida homogênea onde não existem cavidades de gás pré-existentes no sistema supersaturado. Conseqüentemente, o nível de saturação requerido para ocorrer a nucleação é elevado e, além disto, neste caso, quando uma bolha é produzida, ela ascende para a superfície do líquido e a formação de novas bolhas, neste mesmo local de formação da primeira, é muito improvável. No tipo II de nucleação, denominada nucleação heterogênea clássica, o sistema, inicialmente, também não apresenta cavidades de gás pré-existentes no interior do líquido ou

superfície do recipiente onde está o líquido e, normalmente, também exige níveis de saturação elevados. Neste caso, o sistema saturado é subitamente transformado em supersaturado (por exemplo, pela redução súbita de pressão como ocorre na geração de microbolhas na FAD) resultando em uma nucleação clássica, onde as bolhas podem ser formadas em uma superfície lisa (por exemplo, os *nozzles*), em uma cavidade nas paredes do recipiente ou sobre a superfície de partículas em suspensão. Após a formação da bolha, estas podem crescer e, posteriormente, desprender da superfície sólida ascendendo para a superfície do líquido. Entretanto, neste caso, quando ocorre o desprendimento e ascensão, a bolha deixa para trás parte do seu gás que é uma cavidade de gás que permite a geração de novas bolhas neste local. Assim, a primeira bolha formada é proveniente de um mecanismo de nucleação tipo II que promove a geração de cavidades de gás que são fontes de novos tipos de mecanismos de nucleação (pseudo-clássica - tipo III ou não-clássica - tipo IV).

Como referido, a nucleação pseudo-clássica requer a existência de cavidades de gás pré-existentes (na superfície do recipiente, no interior do líquido ou na superfície das partículas em suspensão) que apresentem um raio de curvatura do menisco menor que o raio crítico predito pela teoria clássica, estabelecendo uma barreira de energia finita que necessita ser superada para ocorrer o mecanismo de nucleação. Dentro deste contexto, muitos autores (Clark et al., 1959, Dean, 1944, Harvey et al., 1945, Harvey et al., 1944a, Harvey et al., 1947, Harvey et al., 1944b, Tackett, 1990) mostraram valores de taxas de nucleação muito mais elevados do que aqueles calculados pela teoria clássica, mostrando que a discrepância nestes valores esteve relacionada com a pré-existência de cavidades de gás no sistema. Assim, uma cavidade que contenha gás com uma curvatura equivalente ao valor crítico tem sua barreira de energia de nucleação reduzida à zero. Entretanto, outro menisco de menor raio, terá uma barreira de energia de nucleação finita, porém, muito menor do que aquela exigida para a nucleação clássica onde não existem cavidades de gás pré-existentes e, por isso a barreira de energia é muito maior e, conseqüentemente, as taxas de nucleação clássica calculada são menores.

Por outro lado, no mecanismo de nucleação não-clássica (tipo IV), não existe barreira energética a ser superada devido às cavidades pré-existentes de gás (geradas por tipo II ou III) possuírem meniscos com raios de curvatura maiores do que o raio crítico da teoria clássica, fornecendo um recurso estável para a nucleação de bolhas com sustentação de um ciclo de produção de bolhas que, com o decorrer do tempo, é cessado devido à redução gradativa do raio do menisco que diminui com a redução dos níveis de supersaturação. Assim, o presente estudo considera que os dois últimos tipos de nucleação (pseudo-clássica e não clássica) são

muito prováveis de ocorrer na estrutura de flocos aerados e gerar um aumento de bolhas de ar e crescimento de bolhas já existentes a partir dos mecanismos de difusão de ar e coalescência dentro da estrutura dos flocos com aumento do volume espacial de bolhas que apresentam maiores capacidades de carregamento e, por isso, promovem mais elevadas velocidades de ascensão. Ainda, o ciclo de geração de bolhas é considerado aqui um mecanismo de extrema importância neste caso, devido possibilitar uma geração constante de pequenas bolhas que aderem e coalescem em bolhas já existentes nos flocos aumentando gradativamente o tamanho das mesmas.

Assim, uma vez que o processo de nucleação foi completo, a bolha é livre para crescer com uma taxa de crescimento influenciada por um número de fatores tais como a taxa de difusão molecular na interface da bolha, a inércia, a viscosidade e a tensão superficial do líquido (Jones et al., 1999a). Embora os fatores que regem o crescimento inicial das bolhas ainda não são bem claros na literatura, a difusão molecular é considerada o fator que, eventualmente, conduz o crescimento final, de modo que uma descrição teórica geralmente aceita do crescimento de uma bolha, requer o conjunto das equações da continuidade, movimento, conservação de espécies em difusão e transferência de calor. Também, durante este crescimento das bolhas, duas ou mais bolhas podem chegar próximas, encostar umas às outras e resultar em um mecanismo de coalescência que é originado pela ruptura do filme (lamela) que existe entre as bolhas vizinhas (encostadas) que resulta na formação de uma única bolha grande (Leshansky, 2001).

Nos processos de flotação, o mecanismo de coalescência recebe atenção especial nos estudos de comportamento das espumas geradas nas operações de beneficiamento de minérios por flotação (Ata et al., 2003, Grau, 2006, Kondrat'ev e Bochkarev, 1998, Sawyerr et al., 1998, Spyridopoulos et al., 2004). Neste contexto, diversos autores (Cho e Laskowski, 2002, Cho, 2002, Laskowski et al., 2003) têm mostrado que a coalescência de bolhas é muito influenciada pela presença de reagentes que se adsorvem na interface ar/líquido e modificam as taxas de nucleação e coalescências. Laskowski (2003) mostrou que espumantes (tensoativos) reduziram o tamanho das bolhas e preveniram a coalescência das mesmas, de modo que um acréscimo na concentração destes reagentes reduziu o grau de coalescência até uma *concentração crítica de coalescência (CCC)* onde o mecanismo foi completamente evitado.

Outro parâmetro muito influente sobre a coalescência é o nível de agitação do sistema. Neste sentido, Grau (2006) desenvolveu uma técnica para medir tamanhos de bolhas de ar em células de flotação e avaliou os mecanismos de coalescência em diferentes condições

experimentais utilizando variações nos tipos e concentrações de reagentes espumantes, nas agitações para a geração de bolhas e nas taxas de aeração dos sistemas mostrando que elevados níveis de turbulência ocasionaram maiores diâmetros de bolhas decorrentes de mecanismos de coalescência das mesmas. Este fato é importante e notório para estudos de compreensão dos mecanismos de geração de flocos aerados, considerando que uma grande fração destes agregados são observadas em processos que utilizam relativa turbulência nos sistemas de misturas das suspensões, polímeros e bolhas de ar, como, por exemplo, as técnicas Floculação-Flotação (FF[®]) (Da Rosa, 2002, Da Rosa e Rubio, 2005) e Reator Gerador de Flocos (RGF[®]) (Carissimi, 2003, Carissimi, 2007, Carissimi et al., 2007, Carissimi e Rubio, 2005a).

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e reagentes

Amostras (30 kg) de caulim e de carvão ativado provenientes das empresas Cadam[®] e Carbomafra[®], respectivamente, foram homogeneizadas, quarteadas e utilizadas como modelos de suspensão em todos os estudos de floculação.

Polímeros hidrossolúveis comerciais Superfloc-A110 (aniônico/Cytec[®]), Superfloc-A100 (aniônico/Kemira[®]), Superfloc-C448 (catiônico/Kemira[®]), 920SH (não-iônico/SNF Floerger[®]), ANF8170 (anfótero/Nalco[®]), Superfloc-A130L (aniônico/Kemira[®]), Superfloc-A130 (aniônico/Kemira), Superfloc-A130H (aniônico/Kemira[®]), Superfloc-A120H (aniônico/Kemira[®]), Superfloc-A150 (aniônico/Kemira[®]), Superfloc-C498 (catiônico/Kemira[®]) foram utilizados na forma de soluções aquosas, preparadas conforme indicações dos fabricantes nos estudos de floculação e floculação-flotação. Para as etapas de coagulação, soluções de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (Synth[®]) foram aplicadas.

Soluções aquosas de tensoativo Dowfroth-DF250 (Dow Chemical Company[®]) e alquilamina Flotigam-EDA (Clariant[®]) foram aplicadas como fases líquidas nos estudos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar sobre partículas hidrofílicas de quartzo.

Soluções dos reagentes KNO_3 (Merck[®]) e NaCl (Synth[®]) foram preparadas e utilizadas como eletrólitos nas determinações de potencial zeta e soluções de HNO_3 (Vetec[®]), KOH (Merck[®]), NaOH (Vetec[®]) e HCl (Vetec[®]), para ajustes de pH nestas medidas.

Os reagentes de pureza analítica NaCl (Synth[®]) e decalina (Aldrich[®]) foram utilizados nas medidas de espalhamento de luz estático e dinâmico para favorecer a solubilidade das macromoléculas poliméricas e para envolver as cubetas óticas, respectivamente.

Acetona (Vetec[®]) foi empregada na limpeza das cubetas óticas e do anel de platina nas medidas de espalhamento de luz estático e dinâmico e de tensão superficial de soluções poliméricas, respectivamente. Ainda, soluções de HNO_3 (Merck[®]) e sulfocrômica foram utilizadas para a limpeza dos demais materiais de vidro.

Esferas de vidro (Sigma-Aldrich[®]) com diâmetro médio de 10 μm foram aplicadas na determinação do nível estacionário da célula eletroforética para as medidas de potencial zeta de microbolhas de ar por microeletroforese. Neste caso, soluções de ácido cloroplátinico (2 %) e acetato de chumbo (0,02 %) foram preparadas para enegrecer os eletrodos de platina.

Filtros de ar comprimido (Darker[®] AFR2000) foram empregados para purificar o ar comprimido injetado para saturar as soluções nos estudos de potencial zeta de microbolhas de ar e de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar sobre partículas de quartzo.

Filtros com diâmetro médio de poros de 0,25 µm (Minisart-Sartorius[®]) auxiliaram a remoção de impurezas (poeiras) das soluções aquosas de polímeros nos estudos de caracterização dos mesmos.

Picnômetro do tipo Wadon com volume 20 mL foi utilizado na determinação da massa específica das partículas de caulim e carvão ativado.

Estufa (Biomatic[®]), Balança analítica (Shimadzu[®], modelo AY220, precisão de ± 0,01 mg) e agitadores magnéticos (Fisaton[®], modelo 752), foram utilizados para secagem, pesagem de materiais e agitação de soluções e suspensões de partículas, respectivamente.

Adicionalmente, todos os demais materiais e aparatos utilizados nos procedimentos experimentais da presente tese são descritos com detalhes na seção de metodologia.

4.2. Metodologia

4.2.1. Técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos (CFA)

i. Desenvolvimento e descrição

Uma técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos em processos de floculação-flotação, denominada CFA, foi desenvolvida com base no *LubaTube* que, de acordo com Malysa et al. (1999a, 1999b), tem sido utilizado pela *Synchrude Canada Research Center* com a finalidade de estudar a flotação de partículas de betumem na área do processamento mineral.

O principal componente do método foi o sistema de ascensão de flocos, constituído por um tubo circular de acrílico (40 cm de altura e 5 cm de diâmetro interno) com um topo retangular (10 cm largura; 10 cm de comprimento e 15 cm de altura) contendo três janelas retangulares de vidro, sendo uma no topo (7 cm de altura e 7 cm de comprimento) e outras duas frontais (15 cm de altura e 7 cm de comprimento), e duas paredes laterais de acrílico (10 cm largura; 10 cm de comprimento e 15 cm de altura) com um sistema de limpeza via abertura circular (5 cm de diâmetro) com tampa rosqueada em uma das paredes laterais.

Três pequenos tubos (5 cm de altura e 5 cm de diâmetro interno) contendo orifícios diferentes (1 cm, 2 cm e 4 cm de diâmetros internos) foram acoplados à extremidade inferior do sistema de ascensão com a finalidade de restringir a entrada de flocos e permitir um fluxo

de agregados na região central do tubo de ascensão, evitando um indesejável efeito de paredes (*wall effect*). Ainda, uma haste flexível de aço foi acoplada ao tubo para controlar a entrada dos flocos, fechando ou abrindo o orifício de entrada.

Para compor as demais partes da técnica, uma câmera digital (Sony Cyber-Shot, DSCS75) foi estruturada na posição frontal com a finalidade de capturar imagens do fluxo de agregados em ascensão dentro do tubo e outra câmera digital (Sony Mavica, MVD500) foi acoplada a um estereomicroscópio (Zeiss Stemi SV11) posicionado no topo da seção retangular do tubo de ascensão para capturar imagens dos sistemas multifásicos (sólido/líquido/ar) formados. Ainda, duas fontes de luz providas por meio de fibra ótica foram utilizadas para iluminar o sistema. Previamente aos estudos, a posição da câmera frontal foi fixada e uma escala reticulada padrão foi inserida no centro interno da seção retangular do tubo de ascensão. O foco foi ajustado e vídeos da escala padrão foram gravados e posteriormente divididos para calibração de todas as imagens obtidas em todos os estudos. Assim, as posições da câmera e do foco foram fixados e utilizados nos estudos de floculação-flotação. A Figura 22 mostra um esquema do tubo de ascensão de flocos e as indicações das posições dos demais componentes do sistema.

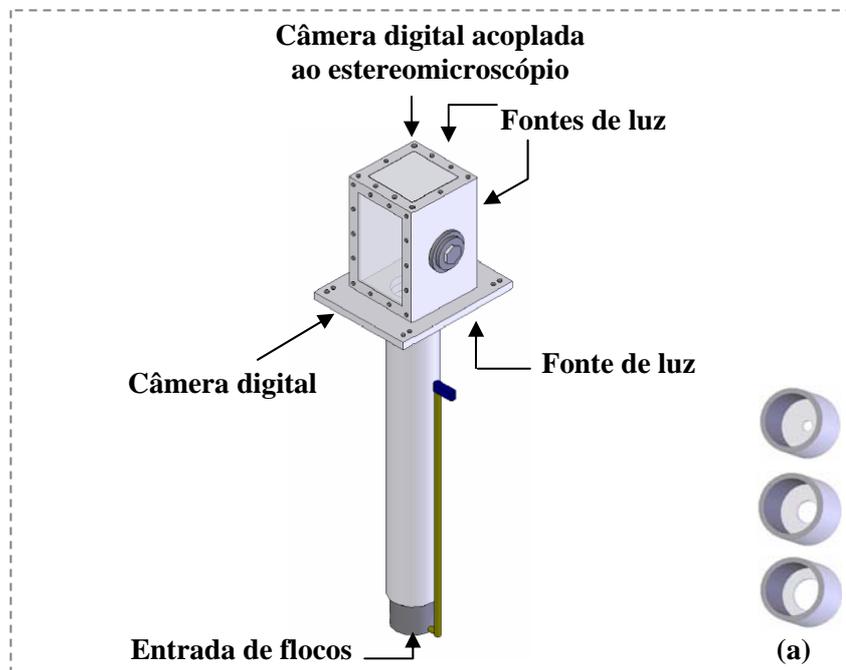


Figura 22. Tubo de ascensão da técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos (CFA) em processos de floculação-flotação. (a) orifícios de entradas de flocos.

O princípio básico do método está baseado no balanço de pressão atmosférica. Assim, quando uma coluna completa com água é fechada, imersa em um recipiente contendo água e, posteriormente, aberta, ocorre uma estabilidade do nível da coluna de água que permanece acima do nível de água do recipiente devido a um equilíbrio de pressões. Deste modo, um fluxo de agregados pode ascender dentro da coluna e uma caracterização hidrodinâmica e morfológica dos agregados e das bolhas de ar, aderidas e/ou aprisionadas nas estruturas dos mesmos pode ser realizada.

Após a montagem do aparato, o efeito de paredes (*wall effect*) foi avaliado com flocos gerados em suspensões modelo de carvão ativado e de caulim com o polímero não-iônico (920SH) com a finalidade de identificar qualquer influência indesejável sobre a velocidade de ascensão dos agregados. Considerando que este efeito depende, principalmente, da distância dos flocos das paredes do tubo, da direção do movimento dos agregados relativa à orientação das paredes, da natureza dos agregados e interfaces e do número de *Reynolds* (R_e), Clift et al. (1978) mostraram que o *wall effect* pode ser avaliado a partir da taxa (Λ) determinada pela relação entre o diâmetro do agregado (d_a) e o diâmetro do tubo de ascensão (d_t) de acordo com a Equação 13.

$$\Lambda = \frac{d_a}{d_t} \quad \text{Equação 13}$$

podendo este efeito ser negligenciado quando ($R_e \leq 0,1$ e $\Lambda \leq 0,06$), ($0,1 \leq R_e < 100$ e $\Lambda \leq 0,08 + 0,02 \log R_e$) ou ($R_e \geq 100$ e $\Lambda \leq 0,12$), sendo o número de Reynolds (R_e) determinado de acordo com a Equação 14.

$$R_e = \frac{v_a * d_F * \rho_a}{\mu_a} \quad \text{Equação 14}$$

onde, v_a é a velocidade de ascensão do agregado, d_F é o diâmetro de *Feret*, ρ_a e μ_a são a densidade e viscosidade da água, respectivamente.

A Figura 23 mostra um esquema de um aparato experimental constituído por todos os componentes para o uso da técnica CFA proposta no presente trabalho. Após a geração dos flocos em todos os estudos de floculação-flotação, o tubo de ascensão foi aberto e imagens estáticas e em movimento foram capturadas para caracterizar os agregados e os sistemas multifásicos com ênfase na caracterização e posicionamento das bolhas de ar nos flocos.

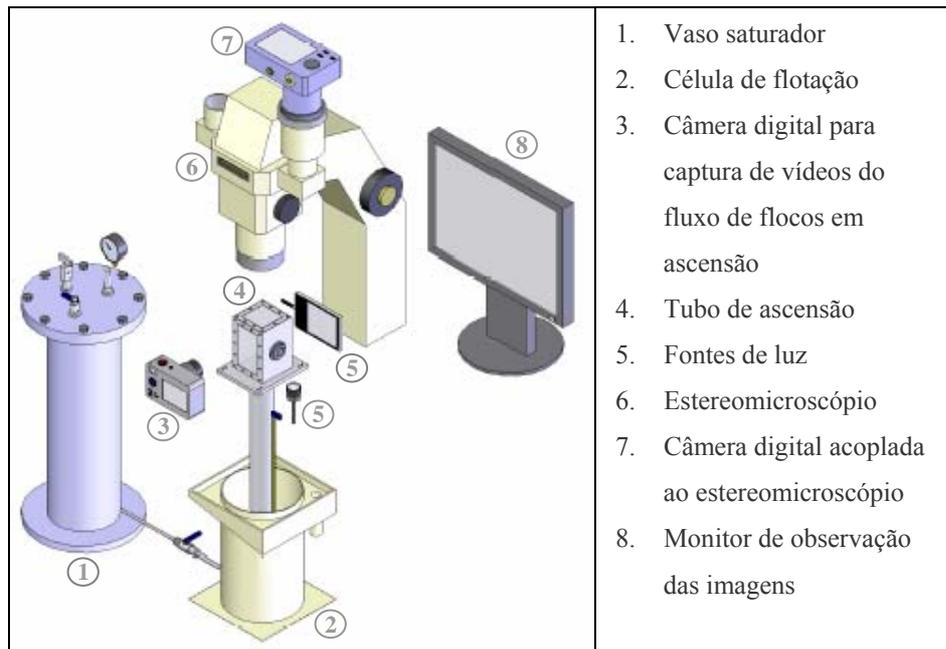


Figura 23. Esquema do sistema experimental de floculação-flotação desenvolvido para caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos.

ii. Aquisição de imagens

Todos os vídeos capturados do fluxo de agregados foram divididos em quadros com intervalos de tempo de 1 s com o auxílio das ferramentas eletrônicas do software Pinnacle Studio (versão 9.0). Após a passagem do primeiro floco, na seção retangular superior do tubo de ascensão, trinta quadros foram isolados, tratados e analisados utilizando o software analisador de imagens ImageTool (versão 3.0, UTHSCS - *University of Texas Health Science Center in San Antonio*), seguindo as seguintes etapas: (a) conversão dos quadros isolados para escala de cinza; (b) threshold dos objetos; (c) reconhecimento dos objetos em cada quadro; (d) determinação dos centros de massa de cada objeto, (e) sobreposição dos quadros subsequentes (quadro t_0 e quadro t_0+1), (f) determinação das distâncias entre dois centros de massa do mesmo objeto nos quadros sobrepostos de acordo com a Equação 15. A Figura 24 mostra um esquema das principais etapas realizadas no processamento e análise das imagens.

$$d = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2} \quad \text{Equação 15}$$

onde, (x_1, y_1) e (x_2, y_2) são as coordenadas do agregado nos quadros t_0 e t_0+1 . A velocidade dos flocos foi determinada pela relação entre a distância percorrida (d) e o intervalo de tempo (Δt) utilizado na divisão dos quadros (1 segundo) conforme a Equação 16.

$$v_{\text{ascensão}} = \frac{d}{\Delta t} \quad \text{Equação 16}$$

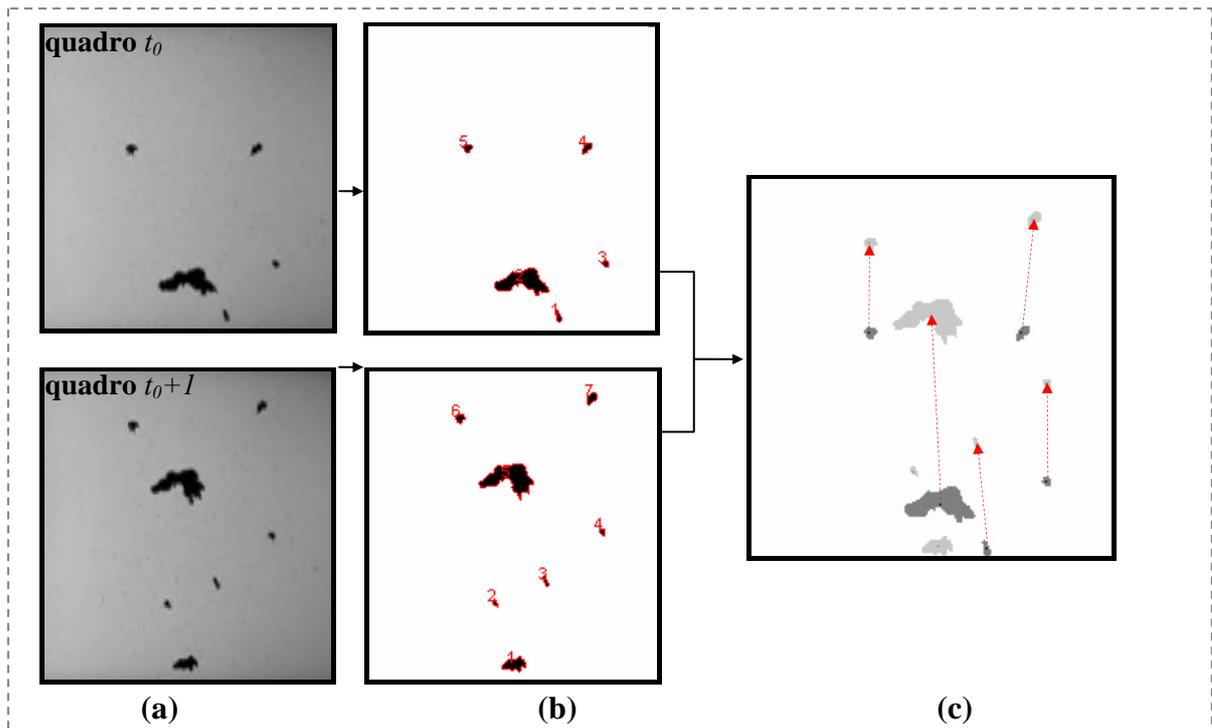


Figura 24. Principais etapas do tratamento e análise das imagens para caracterização dos flocos em ascensão gerados nos sistemas de floculação-flotação. (a) conversão dos quadros isolados para escala de cinza; (b) reconhecimento dos objetos presentes nos quadros; (c) sobreposição dos quadros isolados e análise dos objetos.

Todos os dados obtidos utilizando a técnica apresentada foram tratados considerando uma população de, aproximadamente, 300 agregados (dependendo dos tamanhos e velocidades de ascensão) em cada condição experimental. Esta população foi considerada adequada para viabilizar e permitir uma reprodutibilidade estatística satisfatória. Embora muitos trabalhos na literatura não citem o tamanho de suas populações avaliadas ou relatam valores reduzidos, a população avaliada foi considerada expressiva, principalmente, devido ao fato de permitir uma adequada caracterização dos flocos mais rápidos (flocos aerados) que constituíram o foco principal do presente estudo.

Além da velocidade de ascensão, outros parâmetros de caracterização dos flocos, tais como diâmetro de *Feret*, fator de forma e dimensão fractal, foram determinados através de algoritmos específicos do software ImageTool, utilizando as mesmas etapas de iniciais de tratamento de imagens anteriormente descritas, porém, considerando o dobro do intervalo de tempo (2 s) para divisão dos quadros, com a finalidade de impedir qualquer repetição na análise de um objeto.

O diâmetro do *Feret* (d_F), definido como o diâmetro de um círculo de área igual àquela projetada pelo objeto, foi determinado de acordo com a Equação 17.

$$d_F = \sqrt{\frac{4Area}{\pi}} \quad \text{Equação 17}$$

O fator de forma (FF) foi determinado de acordo com a Equação 18, apresentando valores entre 0 e 1, sendo que valores elevados ($FF \rightarrow 1$) representam objetos que tendem à forma circular, enquanto que valores reduzidos ($FF \rightarrow 0$) indicam objetos irregulares não circulares.

$$FF = \frac{4\pi Area}{perimeter^2} \quad \text{Equação 18}$$

A dimensão fractal (d_f), em termos planares em duas dimensões, foi determinada considerando a Equação 19 que relaciona uma área projetada por um agregado constituído por uma massa de partículas primárias dentro de um círculo de raio r (Chakraborti et al., 2000, Harrison, 1995).

$$A \propto r^{D_2} \quad \text{Equação 19}$$

onde, A é a soma das áreas de todas as partículas primárias e r é o raio do círculo, sendo a d_f determinada pelo coeficiente angular da reta obtida plotando $\log A$ versus $\log r$ apresentando valores entre 0 e 2, sendo que valores menores ($d_f \rightarrow 0$) descrevem uma estrutura aberta e ramificada, enquanto que valores elevados ($d_f \rightarrow 2$) indicam uma estrutura compacta e densa. Neste caso, uma população de flocos (aproximadamente, 100 flocos) das imagens de topo do tubo de ascensão foi considerada para a determinação do fator de forma e da dimensão fractal,

em razão das magnitudes oferecidas pelas fotomicrografias que proporcionam maior definição da superfície dos agregados.

A caracterização dos flocos foi complementada com a determinação da densidade dos agregados (ρ_e), seguindo uma modelagem desenvolvida por Haarhoff e Edzwald, (2001), cujos estudos consistiram no desenvolvimento de um modelo baseado na formação de agregados (flocos-bolhas) em um sistema de Flotação por Ar Dissolvido (FAD).

Todos os dados obtidos de caracterização dos flocos via processamento e análise de imagens foram submetidos a análises estatísticas no software OriginPro (versão 7.5 SRO).

4.2.2. Caracterização de partículas

As distribuições granulométricas das partículas de caulim e de carvão ativado foram determinadas em um granulômetro a Laser (CILAS[®], modelo 1064) equipado com um sistema de ultrassom para dispersão das partículas em suspensão.

As áreas superficiais específicas das partículas de caulim e de carvão ativado foram determinadas em um equipamento Autosorb-1 (Quantachrome Instruments[®]) utilizando gás nitrogênio (N₂) como adsorvato e os dados de volume de gás adsorvido, foram tratados pelo modelo de isothermas BET (Braunauer, Emmet e Teller).

As massas específicas das partículas de caulim e de carvão ativado foram determinadas pelo método de picnometria. Assim, uma quantidade de material foi inserida em um picnômetro e água (em temperatura de 4 °C) foi adicionada a este recipiente até completo volume. As massas do picnômetro vazio, contendo água, contendo partículas e contendo água e partículas foram medidas em balança analítica e as massas específicas das partículas (expressas em g.cm⁻³) foram determinadas de acordo com a Equação 20.

$$\rho_p = \frac{\rho_a(m_p - m_o)}{(m_a + m_o) - (m_{pa} - m_p)} \quad \text{Equação 20}$$

onde, ρ_p é a massa específica das partículas, ρ_a é a densidade da água (1 g.cm⁻³ à 4 °C), m_o é a massa do picnômetro vazio, m_a é a massa do picnômetro contendo água, m_p é a massa do picnômetro contendo partículas e m_{pa} é a massa do picnômetro contendo partículas e água.

A umidade das partículas de caulim e de carvão ativado foi determinada secando 1 g de cada amostra em estufa, à temperatura constante de 100 °C, por um período de 24 h em um recipiente previamente seco e pesado. Subseqüente à secagem, os materiais foram inseridos

em um dessecador a vácuo e, após esfriamento, as massas das partículas foram medidas em balança analítica até peso constante e a umidade determinada pela diferença entre a massa do material seco e a massa do material úmido em equilíbrio com o ambiente.

A pureza das partículas de caulim foi avaliada por medidas de difração de raios-X e de alvura. As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Difractometria de raios-X (LDRX-UFRGS) usando um difratômetro Siemens (Bruker-AXS D5000) com goniômetro θ - θ com radiação $K\alpha$ em tubo de cobre (40 kV e 25 mA). O software DifracPlus[®], acoplado ao equipamento, foi utilizado para determinar as distâncias interplanares e as intensidades relativas dos picos identificados e, conseqüentemente, caracterizar as fases cristalinas da amostra.

Medidas de alvura das partículas de caulim foram realizadas no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM-UFRGS) em um espectrofotômetro (Minolta[®], modelo 2600d), seguindo a norma TAPPI (T534om-86). As amostras foram pulverizadas, prensadas como pastilhas e analisadas medindo a refletância difusa de luz em um comprimento de onda de 457 nm e comparando o resultado a um padrão de alvura 100 %, correspondente às partículas de óxido de magnésio.

As mobilidades eletroforéticas das partículas de caulim e de carvão ativado foram medidas em um equipamento de eletroforese a Laser ZetaPlus (Brookhaven Instruments[®]) com célula de acrílico quadrada (1 cm de aresta) contendo dois eletrodos de platina. As partículas foram suspensas em uma solução aquosa de KNO_3 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) e os ajustes de pH foram realizados pela adição de soluções aquosas de HNO_3 e KOH . Os dados obtidos de mobilidade eletroforética foram convertidos em potencial eletrocinético zeta, expresso em mV, em função do pH do meio.

As mobilidades eletroforéticas das partículas de caulim, na presença de diferentes concentrações do coagulante sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), foram medidas com a finalidade de determinar o potencial zeta na condição de concentração ótima deste reagente. Estes estudos foram realizados utilizando uma suspensão de partículas de caulim (2 g.L^{-1}) em um equipamento JarTest[®] contendo diferentes concentrações de íons alumínio ($5 \times 10^{-6} \text{ mol}_{Al^{3+}}.L^{-1}$, $3 \times 10^{-5} \text{ mol}_{Al^{3+}}.L^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{Al^{3+}}.L^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol}_{Al^{3+}}.L^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ mol}_{Al^{3+}}.L^{-1}$, $3 \times 10^{-3} \text{ mol}_{Al^{3+}}.L^{-1}$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol}_{Al^{3+}}.L^{-1}$). Após 5 min de agitação rápida (120 rpm), sucedidos de 5 min de sedimentação, amostras do líquido sobrenadante foram coletadas para medidas de turbidez residual e de mobilidade eletroforética. Previamente a todos os estudos, as suspensões de

partículas de caulim foram submetidas à um banho de ultrassom por um período de 30 min para promover uma adequada desagregação das mesmas.

4.2.3. Caracterização de polímeros hidrossolúveis

4.2.3.1. Caracterização estrutural de macromoléculas poliméricas

A caracterização estrutural dos polímeros foi realizada por técnicas de espalhamento de luz estático e dinâmico no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM-UFRGS) utilizando um equipamento Brookhaven Instruments® (BI200M, goniômetro BI9000AT) com os seguintes componentes: (a) goniômetro com seleção automática de ângulos; (b) ótica de detecção com fendas e lentes colimadoras para coletar a luz incidente sobre a amostra e dirigir a luz espalhada ao sistema de detecção; (c) polarizador de luz; (d) fotomultiplicadora com sistema discriminador e amplificador de sinal; (e) porta-amostra para cubetas óticas; (f) fonte de Laser He-Ne (SP127-35) com emissão de luz de comprimento de onda de 633 nm; (g) software para armazenamento e tratamento dos dados.

Soluções de polímeros aniônicos (A100, A110, e A150), catiônico (C448), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170) foram preparadas em água deionizada nas concentrações de $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$; $0,15 \text{ mg.mL}^{-1}$; $0,10 \text{ mg.mL}^{-1}$; $0,05 \text{ mg.mL}^{-1}$ e $0,025 \text{ mg.mL}^{-1}$ na presença de cloreto de sódio (NaCl) 1 M e filtradas, no interior de uma capela de fluxo laminar, utilizando seringas de vidro e filtros ($0,25 \mu\text{m}$) com filtração lenta e fluxo direcionado para o interior das cubetas óticas, visando a remoção de qualquer interferente (poeiras). Ainda, todas as cubetas óticas foram submetidas à limpezas cuidadosas com jatos internos e externos de acetona.

As medidas de espalhamento de luz estático (*Static Light Scattering - SLS*) foram conduzidas em diferentes ângulos (35° , 40° , 45° , 60° , 75° , 90° , 95° , 105° , 110° , 120° , 135° e 145°) e importantes parâmetros como peso molecular (PM), coeficiente virial (A_2) e raio de giro (R_g) das macromoléculas poliméricas foram determinados de acordo com a Teoria de Zimm (Hiemenz, 2007, Long et al., 1996, Quake, 1994) extrapolando as medidas obtidas para $c \rightarrow 0$ (limite de comportamento ideal) e $\theta \rightarrow 0$ (limite onde fator de assimetria não é considerado). Ainda, os dados obtidos nestes estudos possibilitaram a determinação da dimensão fractal (d_f) das cadeias poliméricas e plotando $\log I$ versus $\log q$ e determinando o coeficiente angular da curva obtida (Harrison, 1995, Hiemenz, 2007).

Medidas de espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering - DLS*) foram realizadas em ângulos de 90° utilizando as soluções mais diluídas ($0,025 \text{ mg.mL}^{-1}$) e, as funções de autocorrelação obtidas foram tratadas utilizando um o método *Non-negatively*

Constrained Least Squares: Multiple Pass, que possibilitou a determinação das frações percentuais das cadeias poliméricas e de seus raios hidrodinâmico (R_h).

4.2.3.2. Potencial zeta de macromoléculas poliméricas

A determinação do potencial zeta das macromoléculas poliméricas em solução foi realizada em um equipamento de eletroforese a Laser ZetaSizer (Malvern Instruments[®], Nano-ZS 3600) com um titulador automático (MPT-2) acoplado. Soluções aquosas de polímeros aniônicos (A100, A110 e A150), catiônicos (C448 e C498), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170) foram preparadas em água deionizada na concentração de 10 mg.L⁻¹ na presença de 1x10⁻² M de NaCl e, posteriormente, foram filtradas em membranas com porosidade de 0,25 µm. Soluções aquosas de NaOH e HCl (também filtradas) foram inseridas no titulador automático e utilizadas nos ajustes de pH. As mobilidades eletroforéticas das cadeias poliméricas foram medidas e convertidas para valores de potencial eletrocinético zeta, expresso em mV, em função do pH do meio.

4.2.3.3. Propriedades interfaciais ar/soluções poliméricas

A determinação da tensão superficial de soluções poliméricas foi realizada, à temperatura ambiente, em um tensiômetro Kruss[®] (modelo 8451) utilizando o método estático *DuNouy* com um anel de platina (CSC Scientific[®]). Soluções dos polímeros aniônico (A100), catiônico (C448), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170) foram preparadas em água deionizada em diferentes concentrações (1,25 mg.L⁻¹, 5,0 mg.L⁻¹, 10 mg.L⁻¹, 15 mg.L⁻¹, 20 mg.L⁻¹, 30 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹) e transferidas para um recipiente de vidro estruturado em uma plataforma que foi erguida até alcance do anel na superfície do líquido. Após, a altura da plataforma foi gradativamente reduzida, até o anel puxar o peso máximo, e a tensão superficial foi determinada. Previamente a todas as medidas o anel de platina foi imerso em acetona e flambado em bico de *Bunsen* para remoção de impurezas.

A determinação do ângulo de contato dinâmico de soluções poliméricas foi realizada em um equipamento Krüss[®] (DSA100) contendo um software DSA3 (*Drop Shape Analysis* v1-7101) para tratamento dos dados. Um disco de Teflon (2 cm de diâmetro e 0,3 cm de altura) foi utilizado como substrato sólido e uma microseringa automática, preenchida com a solução polimérica (500 mg.L⁻¹), realizou a deposição vagarosa de uma gota do líquido sobre o substrato. Na faixa de volume da gota entre 5 µL - 10 µL, imagens foram capturadas e processadas utilizando o método de análise tangente-1 que ajustou o perfil da gota a uma

equação de seção cônica e derivou esta para a linha de base identificada pelo software determinando a inclinação para o ponto de contato das três fases (ar/teflon/solução) e, conseqüentemente, o ângulo de contato entre as mesmas.

4.2.4. Estudos de floculação de partículas de carvão ativado e de caulim

Os estudos de floculação foram realizados em duplicata em um equipamento Jar Test[®] utilizando jarros de 0,6 L, onde suspensões de partículas de carvão ativado (2 g.L^{-1}) foram preparadas e floculadas com uma concentração de 5 mg.L^{-1} de distintos polímeros (catiônicos, aniônicos, não-iônico e anfótero) sob agitação rápida (120 rpm) durante um período de 1 min para promover os mecanismos de difusão dos polímeros com conseqüente adsorção e conformação das cadeias poliméricas. Esta etapa foi seguida por uma agitação lenta (50 rpm) por 1 min para viabilizar o crescimento dos flocos formados que, após, sedimentaram por um período de 5 min. Após, duas amostras (20 mL) do líquido sobrenadante foram coletadas em alturas específicas dos jarros (6 cm da aresta inferior) e, inserida em cubetas de vidro para medidas de turbidez residual (duas leituras para cada amostra), expressas em unidades nefelométricas de turbidez (NTU), utilizando um turbidímetro (Hach[®]2100N). O desvio padrão das leituras de um mesmo estudo foi determinado e apresentado nos resultados.

Os estudos de floculação utilizando as partículas de caulim como modelo de suspensão, foram realizados de forma similar ao procedimento anteriormente descrito, porém, precedido de uma etapa de coagulação realizada pela adição de uma concentração ótima ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$) do coagulante sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) seguida de 5 min de agitação rápida (120 rpm) para a formação dos coágulos. Previamente a todos os estudos, as suspensões de partículas de caulim foram submetidas a um banho de ultrassom por um período de 30 min para promover adequada desagregação destas partículas.

Alguns dos polímeros que apresentaram maiores eficiências de floculação, determinadas pelos valores de turbidez inicial e residual das suspensões, foram selecionados e aplicados em estudos utilizando o mesmo procedimento experimental descrito, porém, com adição de concentrações variadas dos polímeros ($0,25 \text{ mg.g}^{-1}$; $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$; $2,5 \text{ mg.g}^{-1}$; $7,5 \text{ mg.g}^{-1}$ e 15 mg.g^{-1}) com a finalidade de determinar a dosagem ótima dos mesmos.

Em todos os casos, foram realizadas medidas de velocidade de sedimentação de uma população de flocos a partir da transferência cuidadosa destes agregados (ausência de rupturas) para uma proveta completa com água que, após um transbordo, foi fechada com rolha esmerilhada e invertida, proporcionando uma sedimentação dos flocos. Assim, o tempo

transcorrido para um floco percorrer uma distância estabelecida foi medido e a velocidade de sedimentação do mesmo foi determinada pela relação entre a distância e o tempo.

Também, uma caracterização microscópica dos flocos gerados nos estudos de floculação foi realizada pela inserção de placas de *Petri* no interior dos jarros. Assim, após a sedimentação dos flocos, o líquido sobrenadante foi cuidadosamente removido com auxílio de seringas de vidro e as placas (contendo flocos e líquido) foram retiradas e transferidas para um aparato experimental (Figura 25) constituído por uma câmera digital (Sony, Cyber-Shot DSCS75) acoplada a um estereomicroscópio (Zeiss Stemi SV11), duas fontes de luz providas por meio de fibra ótica e um monitor para visualização das imagens. As imagens foram capturadas e transferidas para um computador para a observação detalhada das estruturas dos flocos, bem como, para a determinação de parâmetros como fator de forma (FF) e dimensão fractal (d_f) dos agregados através de medidas realizadas através de algoritmos específicos do software ImageTool como descritos na seção 4.2.1.

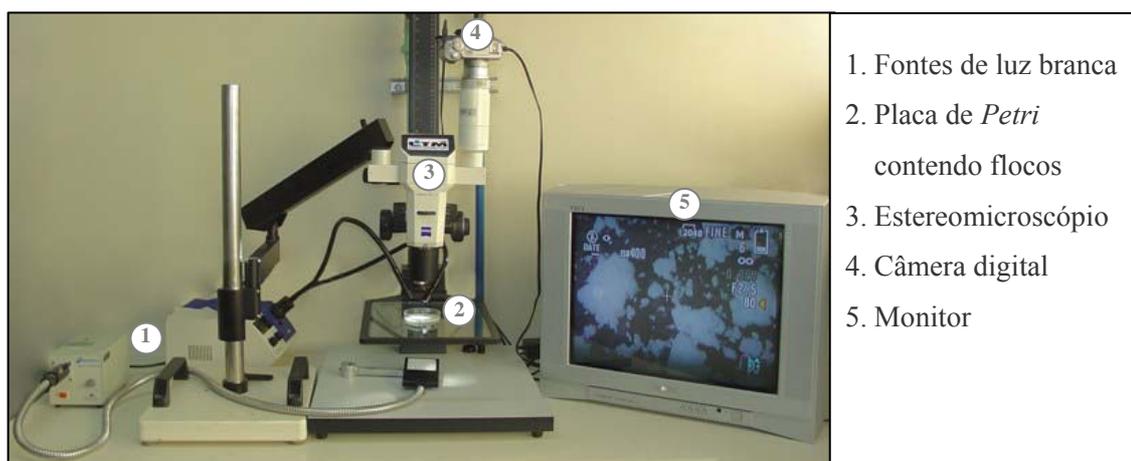


Figura 25. Aparato experimental utilizado nos estudos de caracterização microscópica dos flocos gerados nos estudos de floculação de partículas de caulim e de carvão ativado.

A influência do pH do meio sobre a eficiência de floculação foi avaliada utilizando as partículas de carvão ativado como modelo de suspensão. Assim, o mesmo procedimento experimental descrito inicialmente para estas partículas foi realizado no equipamento JarTest[®] incluindo etapas prévias de ajustes de pH (2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0) pela adição de soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

4.2.5. Caracterização e interatividade de bolhas de ar

4.2.5.1. Distribuição de tamanho de bolhas de ar

Na caracterização da distribuição de tamanhos de bolhas de ar, o mesmo aparato experimental descrito nos estudos de floculação-flotação (em batelada) foi utilizado em conjunto com a técnica CFA para caracterização dos flocos aerados e sistemas multifásicos, porém na ausência de suspensões. Assim, a célula de flotação e a coluna de ascensão foram preenchidas com água deionizada e água saturada no vaso saturador a 4 atm foi despressurizada em uma válvula contendo uma placa de orifício (2 mm de diâmetro) gerando microbolhas que foram injetadas dentro da célula de flotação. Após, o tubo de ascensão foi aberto e as bolhas de ar em ascensão foram amostradas até alcançar o topo onde imagens destas bolhas foram capturadas, processadas e analisadas com o software ImageTool, (versão 3.0, UTHSCSA- *University of Texas Health Science Center in San Antonio*).

Os valores do diâmetro de bolhas, de uma população de 1200 bolhas, foram determinados pelo método do maior eixo do objeto que permitiu uma análise adequada das bolhas. Este método foi utilizado devido ao fato de ocorrer algumas reflexões de luz durante a captura das imagens, resultando em pequenas irregularidades (áreas brancas) na forma das bolhas quando o tratamento threshold foi realizado. Neste tratamento, os objetos constituídos por bolhas encostadas umas às outras e (ou) na borda das imagens foram desconsiderados durante as análises. A Figura 26 mostra um exemplo de imagens obtidas e tratadas nesta caracterização.

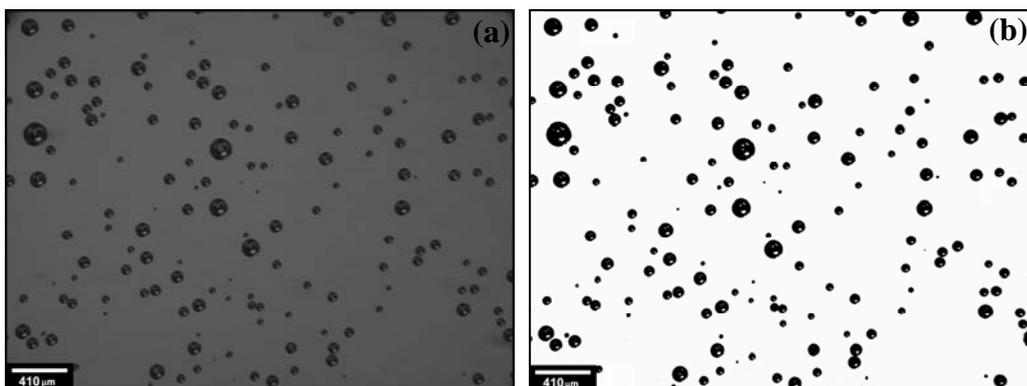


Figura 26. Tratamento de imagens capturadas das microbolhas de ar geradas pela despressurização de ar saturado em água. (a) conversão da imagem para escala de cinza; (b) tratamento threshold para reconhecimento e análise dos objetos.

4.2.5.2. Potencial zeta de microbolhas de ar

As medidas de mobilidade eletroforética de bolhas de ar em diferentes soluções de polímeros foram realizadas com a finalidade de investigar a ocorrência de uma interação entre macromoléculas poliméricas e bolhas de ar. Assim, estudos foram realizados utilizando um equipamento de microeletroforese (Rank Brothers[®], Mark II) acoplado a uma técnica de geração de bolhas por despressurização de ar dissolvido (FAD). A Figura 27 mostra este aparato experimental que foi constituído por um equipamento de microeletroforese com uma célula eletroforética modificada, uma unidade de FAD e uma coluna de ascensão de microbolhas de ar.

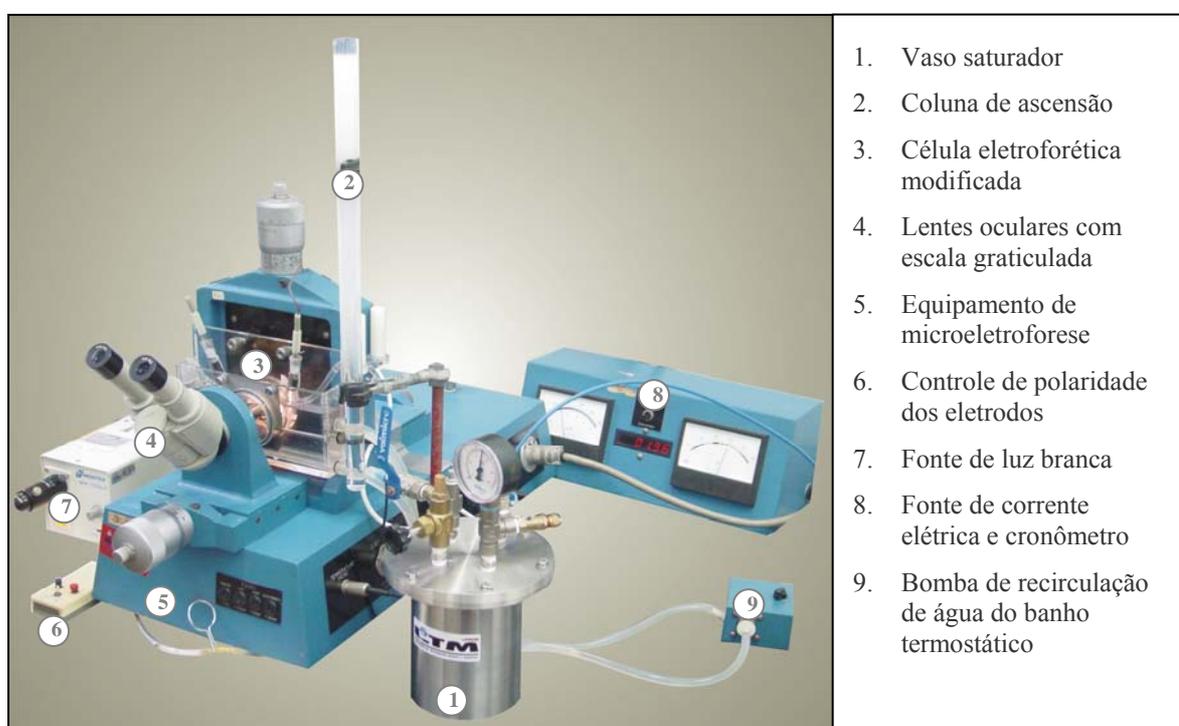


Figura 27. Aparato experimental utilizado para determinação do potencial zeta de microbolhas de ar.

Uma célula eletroforética convencional (seção transversal retangular com 10 mm de altura, 40 mm de comprimento e 1 mm de profundidade), foi modificada de acordo com Yoon e Yordan (1986) pela inclusão de dois tubos de vidro (0,5 cm de diâmetro interno e 2 cm de comprimento) nas laterais da célula para conduzir a amostragem de um fluxo de microbolhas de ar da coluna de ascensão (50 cm de altura; 2 cm de diâmetro interno) para o interior da célula eletroforética. A Figura 28 mostra a célula utilizada nestes estudos com

indicações das direções dos fluxos de entrada e saída de microbolhas e posicionamento dos eletrodos de platina inseridos nas extremidades superiores da mesma.



Figura 28. Fotografia da célula eletroforética modificada com dois tubos de vidro – Detalhe para as direções dos fluxos de microbolhas de ar e para a posição dos eletrodos.

As medidas das dimensões da seção transversal da célula modificada foram determinadas utilizando um estereomicroscópio (Zeiss Stemi SV11) acoplado a uma câmera digital (Mavica MVDC500) para capturar imagens da célula em condições secas (vazia) e molhadas (completa com água). As imagens obtidas foram posteriormente calibradas com uma escala reticulada padrão e tratadas com o auxílio das ferramentas eletrônicas do software ImageTool (versão 3.0, UTHSCSA- *University of Texas Health Science Center in San Antonio*).

Dois eletrodos de platina, previamente enegrecidos, foram inseridos nas duas extremidades superiores da célula eletroforética (Figura 28) e conectados a um circuito de corrente contínua e voltagem constante para a geração de um campo elétrico uniforme ao longo do comprimento da célula com controle de polaridade dos eletrodos, multímetro digital para medida da corrente elétrica e cronômetro para medidas de tempo de deslocamento das bolhas com base em uma escala graticulada nas lentes oculares do estereoscópio.

Durante as medidas, a célula eletroforética foi imersa em um banho termostático que manteve a temperatura em 25 °C. A iluminação da célula foi realizada por uma luz branca proveniente de uma fonte de luz de fibra óptica e a polaridade dos eletrodos foi alternada entre as sucessivas medidas para minimizar o efeito de polarização dos mesmos.

Previamente a todas as medidas, a limpeza do aparato experimental foi cuidadosamente realizada com especial atenção para a célula eletroforética, a coluna de ascensão e o cilindro de vidro do vaso saturador, seguindo os seguintes procedimentos: (a) Imersão em um banho de ultrassom de água contendo detergente por 15 min; (b) Lavagem intensa com água de abastecimento, ácido nítrico 5 % e água deionizada; (c) Imersão em solução sulfocrômica por 1 h; (d) Lavagem abundante com água deionizada. Similarmente, o vaso saturador de aço inox foi submetido a uma limpeza cuidadosa com detergente, água de abastecimento e água deionizada.

Um procedimento para determinação do nível estacionário da célula eletroforética foi realizado previamente às medidas de mobilidade eletroforética das microbolhas de ar utilizando esferas de vidro com diâmetro médio de 10 μm dispersas em uma solução de NaCl 10^{-4} M (0,1 g.L^{-1} preparada em um banho de ultrassom). As medidas foram realizadas utilizando intervalos de deslocamento de 20 μm ao longo de toda profundidade da célula eletroforética. Ainda, medidas de mobilidade eletroforética destas partículas foram realizadas em um equipamento ZetaPlus (Brookhaven Instruments[®]) utilizando a mesma suspensão para obtenção de dados comparativos.

Os polímeros comerciais aniônico (A100); catiônico (C448); anfótero (ANF8170) e não-iônico (920SH) foram preparados de acordo com as instruções dos fabricantes usando água deionizada à temperatura ambiente com condutividade de $1,3 \mu\text{S.cm}^{-1}$, tensão superficial de $72,8 \pm 0,1 \text{ mN.m}^{-1}$ e pH de 6,1. Soluções aquosas de NaOH e HCl foram utilizadas para ajustes de pH das soluções poliméricas.

As medidas de mobilidade eletroforética das bolhas foram realizadas na presença de poliácridamidas (10 mg.L^{-1}) em solução NaCl na concentração de 10^{-2} M. As soluções foram preparadas, com valores de pH ajustados, e transferidas para um vaso saturador de aço inox constituído por um cilindro interno de vidro (40 cm de altura, 10 cm de diâmetro interno e 0,5 cm de espessura).

Ar comprimido filtrado foi injetado dentro do vaso saturador para saturar as soluções poliméricas à pressão de 4 atm por um reduzido período (1 min) que permitiu, após a depressurização por uma placa de orifício (2 mm), uma reduzida concentração de microbolhas de ar geradas dentro da coluna de ascensão. Este fato evitou a formação de uma indesejável nuvem de microbolhas de ar, normalmente, formada em um sistema típico de FAD. Assim, esta reduzida concentração de microbolhas viabilizou as observações no microscópio e a amostragem de bolhas menores da coluna de ascensão. Ainda, este artifício,

evitou uma indesejável migração de ar para os eletrodos, garantindo medidas adequadas de pequenas microbolhas de ar (aproximadamente, 10-20 μm), com baixas velocidades de ascensão.

Após a injeção de microbolhas na coluna de ascensão, as maiores ascenderam rapidamente e alcançaram a superfície do líquido, remanescendo na solução as pequenas microbolhas com menores velocidades. Estas últimas foram amostradas por uma conexão entre a coluna de ascensão e o tubo de entrada da célula eletroforética (Figura 29) permitindo a passagem de um fluxo de microbolhas através da mesma. Durante as medidas, este fluxo foi devidamente estancado através do fechamento de uma válvula conectada ao tubo de saída da célula.

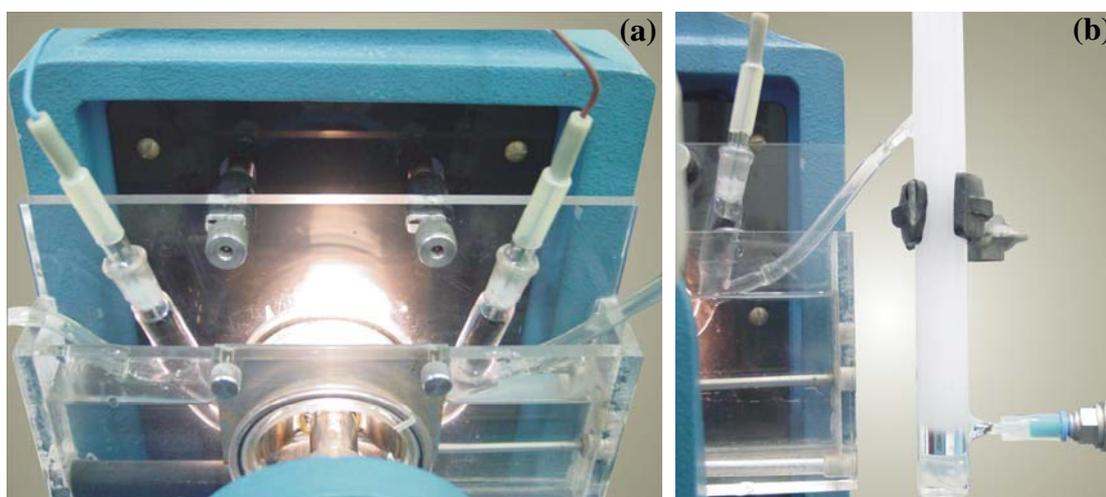


Figura 29. (a) célula eletroforética com eletrodos de platina e conexões laterais para entrada e saída de fluxos de microbolhas de ar; (b) conexão entre a coluna de ascensão de bolhas e a célula eletroforética para amostragem de um fluxo.

O procedimento descrito foi realizado em duplicada para cada condição experimental, sendo reproduzido até a obtenção de 20 leituras seletivas, no nível estacionário, para cada condição investigada (10 leituras por estudo). Esta quantidade de medidas foi escolhida com base aos estudos descritos na literatura (Yang et al., 2001) que enfatizaram o complexo mecanismo de carregamento de bolhas em água, onde algumas bolhas podem não adquirir sempre a mesma carga superficial, ainda que sob as mesmas condições da solução, resultando em variações nas medidas de mobilidade eletroforética. De acordo com Yang et al. (2001), alguns autores têm definido este fato como uma não uniformidade na distribuição de carga

superficial das bolhas e concluem que um valor médio do potencial zeta de múltiplas bolhas de ar dispersas na mesma solução aquosa pode ser um valor estatisticamente significativo.

Assim, o potencial zeta das bolhas, ζ , foi calculado usando a equação de Smoluchowski (Equação 21).

$$\zeta = \frac{\mu}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \frac{v_e}{E} \quad \text{Equação 21}$$

onde, μ é a viscosidade dinâmica da solução de eletrólito (Pa·s), ε_r é a permissividade dielétrica relativa do líquido, ε_0 é a permissividade do vácuo, v_e é a velocidade eletroforética da bolha ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) e E é a força do campo elétrico aplicado ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$).

A velocidade eletroforética (v_e) foi calculada pela relação entre a distância transversal medida sob a influência de um campo elétrico externo e o intervalo de tempo medido para o deslocamento e a força do campo elétrico aplicado, E , para cada medida individual foi determinada a partir da Equação 22.

$$E = \frac{i}{KA} \quad \text{Equação 22}$$

onde, i é a corrente elétrica, K é a condutividade elétrica ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) e A é a área de seção transversal da célula eletroforética (m^2). Nas presentes condições experimentais, o campo elétrico aplicado foi de, aproximadamente, $E = 1000 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$.

4.2.5.3. Nucleação de bolhas de ar em partículas hidrofílicas de quartzo

Os estudos de nucleação de bolhas de ar sobre superfícies de partículas hidrofílicas foram realizados utilizando um aparato experimental (Figura 30) constituído por um sistema de saturação de água com ar, uma célula retangular de acrílico e um estereomicroscópio (Zeiss Stemi SV11) acoplado a uma câmera digital (Sony Mavica MVD500).

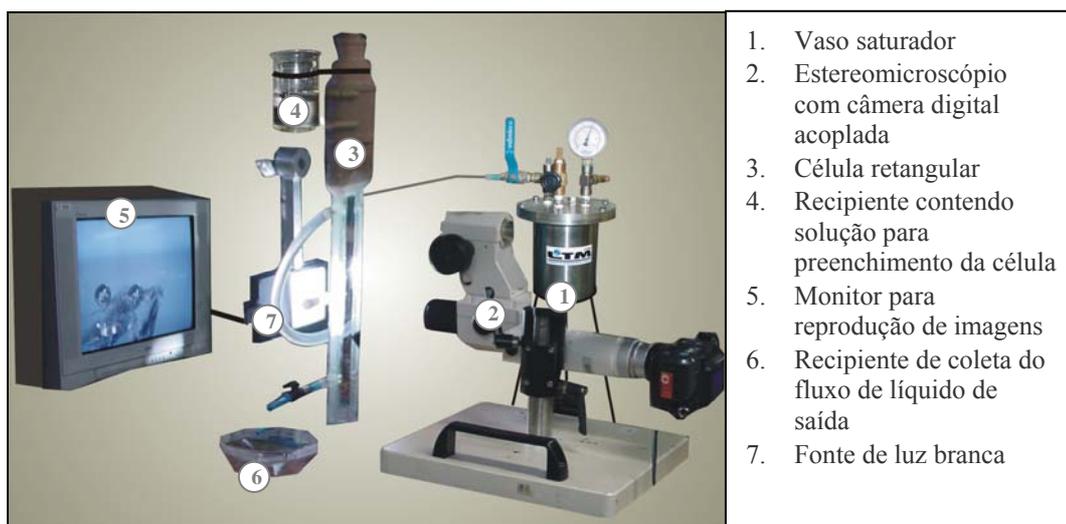


Figura 30. Aparato experimental utilizado nos estudos de nucleação de bolhas de ar sobre partículas hidrofílicas de quartzo.

Previamente a todos os estudos, uma limpeza cuidadosa dos materiais e das partículas de quartzo foi realizada utilizando um banho de ultrassom por 30 min em uma solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 10 %, seguido de imersão em solução sulfocrômica por um período de 1 h e lavagem abundante com água deionizada.

Água e soluções aquosas de polímero não-iônico 920SH, tensoativo Dowfroth-DF250 e alquilamina Flotigam-EDA foram utilizadas como fases líquidas. Estas soluções foram preparadas com água deionizada nas concentrações de 10 mg.L^{-1} , 50 mg.L^{-1} e 30 mg.L^{-1} , respectivamente. As tensões superficiais das fases líquidas, medidas em um tensiômetro Kruss[®] (modelo 8451), são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Tensão superficial (líquido/ar) das fases líquidas utilizadas nos estudos de nucleação de bolhas de ar sobre partículas de quartzo.

| Fase líquida | Tensão superficial, mN.m^{-1} |
|---|--|
| Água | $72,7 \pm 0,04$ |
| Solução de polímero não-iônico (10 mg.L^{-1}) | $70,2 \pm 0,18$ |
| Solução de tensoativo (30 mg.L^{-1}) | $57,9 \pm 0,40$ |
| Solução de amina (50 mg.L^{-1}) | $44,3 \pm 0,38$ |

Nestes estudos, uma partícula de quartzo foi posicionada na ponta de um tubo capilar de vidro (1 mm diâmetro interno e 75 mm comprimento) estruturado em uma tampa acoplada a uma entrada lateral central da célula retangular (28 cm de altura; 4 cm de largura e 1,5 cm de profundidade) preenchida com uma fase líquida. Um volume (0,5 L) desta fase foi inserido em um cilindro de vidro (0,7 L) estruturado no interior de um vaso saturador de aço inox e ar comprimido filtrado foi injetado neste vaso para saturação do líquido a 3 atm por um período de 20 min.

Após, a injeção de ar foi cessada e uma válvula de alívio do vaso saturador foi aberta visando reduzir a pressão do líquido a 1 atm. Assim, o líquido supersaturado com ar foi transferido para a célula por uma entrada lateral superior saindo por uma válvula na extremidade inferior, percorrendo uma trajetória descendente dentro da célula e passando pela partícula posicionada no interior da mesma. Este procedimento evitou que qualquer bolha de ar formada durante a passagem de líquido supersaturado pelas tubulações alcançasse a superfície da partícula de quartzo, possibilitando a visualização dos mecanismos de nucleação. Nestes estudos, duas diferentes partículas de quartzo foram previamente selecionadas e o procedimento experimental descrito foi realizado cinco vezes para cada partícula.

Após a passagem do fluxo de líquido supersaturado pela partícula, os fenômenos de nucleação e crescimento de bolhas de ar foram evidenciados e vídeos foram gravados com resolução de imagem de 640 x 480 pixels durante um período de 5 min. Posteriormente, os vídeos capturados foram divididos em subcenas com intervalos de 1 s. Todas as imagens foram calibradas com uma escala reticulada padrão na ordem de magnitude de doze vezes. Um tratamento das imagens foi realizado com o auxílio das ferramentas eletrônicas do software ImageTool, (versão 3.0, UTHSCSA- *University of Texas Health Science Center in San Antonio*) permitindo medições dos diâmetros equivalentes das bolhas de ar em função de um intervalo de tempo arbitrado em 10 s para todas as condições experimentais.

Ainda, imagens capturadas foram previamente selecionadas e, posteriormente tratadas com o software *Drop Shape Analysis* (Kruss[®], DSA3 v17101) com a finalidade de determinar o ângulo de contato entre a bolha de ar, a superfície da partícula de quartzo e o meio líquido em todas as condições estudadas.

Ainda, crescimento e coalescência de microbolhas de ar aderidas nas partículas de quartzo foram avaliados com a finalidade de simular possíveis condições de geração de flocos aerados que ocorram em sistemas de tratamento de águas e efluentes líquidos via operações de floculação-flotação. Assim, nesta etapa, o fluxo laminar de líquido supersaturado,

anteriormente utilizado, foi substituído por um fluxo de microbolhas geradas via depressurização da água saturada em uma placa de orifício (2 mm) interna à válvula do vaso saturador. As microbolhas foram injetadas em uma entrada lateral inferior da célula e ascenderam no interior desta passando pela região central onde a partícula estava posicionada, resultando nos fenômenos de adesão e crescimento das bolhas de ar na superfície da mesma. Vídeos destes fenômenos foram capturados, utilizando as mesmas configurações anteriormente descritas, porém, com uma magnitude de 9,6 vezes. Assim, uma análise qualitativa e comparativa das imagens foi realizada considerando as diferentes fases líquidas.

4.2.6. Flocculação-Flotação por Ar Dissolvido (FAD) - Sistemas em batelada

Estudos de flocculação-flotação, em batelada, foram realizados para avaliar a influência do tipo de polímero (catiônico, aniônico, anfótero e não-iônico) e da razão ar/sólidos ($0,01 \text{ mg.mg}^{-1}$, $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$, $0,03 \text{ mg.mg}^{-1}$ e $0,04 \text{ mg.mg}^{-1}$) na geração de flocos aerados gerados a partir de suspensões modelo de partículas de carvão ativado e de caulim.

Estas investigações foram realizadas utilizando um aparato experimental constituído por um sistema de Flotação por Ar dissolvido (FAD) com a técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos acoplada. O sistema de flotação por ar dissolvido (FAD) foi composto por um vaso de pressão com capacidade de 5 L para saturar ar na água e uma célula de flotação de acrílico (5 L), ambos conectados por uma válvula esfera contendo uma placa de orifício (2 mm de diâmetro) onde água saturada foi depressurizada para gerar microbolhas de ar. A Figura 31 mostra o aparato experimental utilizado nestes estudos com detalhes para os seus principais componentes.

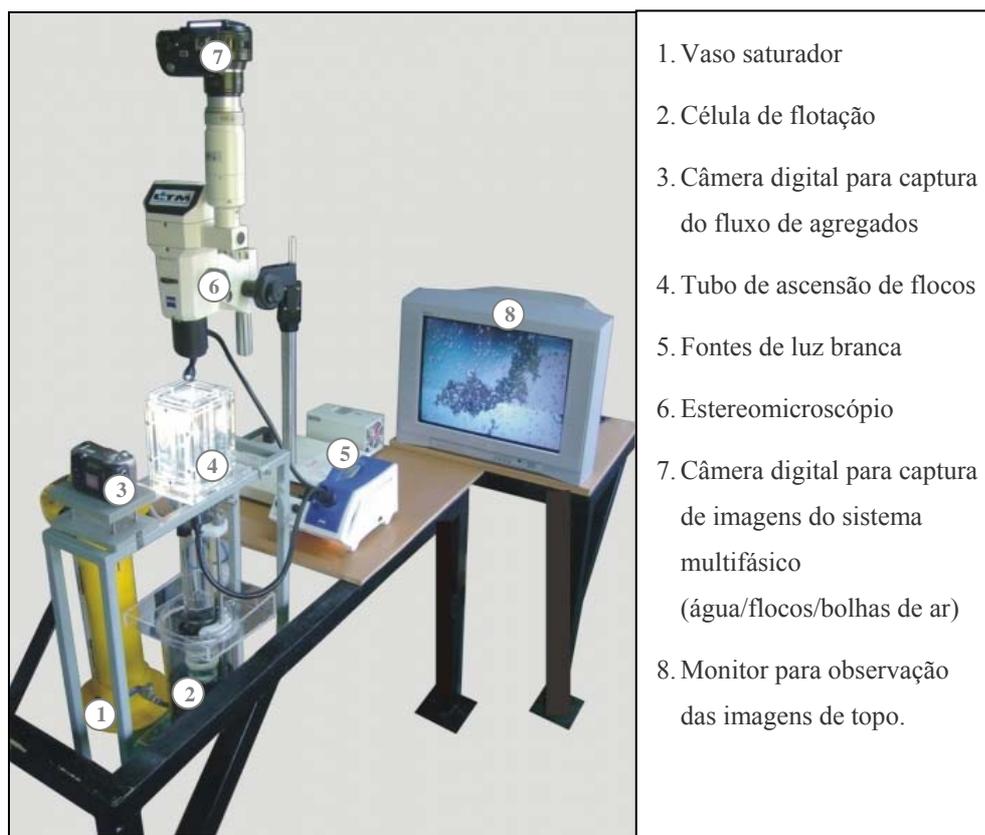


Figura 31. Aparato experimental utilizado nos estudos de floculação-flotação em batelada.

No preparo de suspensões de carvão ativado, um volume (2 L) de água foi transferido para a célula de flotação e 2,5 g de partículas foram misturadas com o auxílio de um agitador magnético, posicionado abaixo da célula. As suspensões de caulim foram preparadas em béquer (2 L) utilizando uma quantidade (2 g) destas partículas misturadas a um volume (1,5 L) de água, sendo a suspensão resultante submetida a um banho de ultrassom por um período de 30 min. Após, esta mistura foi transferida para a célula de flotação e 0,5 L de água foi adicionado resultando em uma concentração de partículas de 1 g.L^{-1} . Na seqüência, uma etapa de coagulação foi realizada pela inserção de uma concentração ótima de íons alumínio ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$) provenientes da adição de uma solução de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

Após a obtenção das suspensões de carvão ativado e de coágulos de caulim, uma concentração ótima dos polímeros, determinada nos estudos prévios de floculação, foi adicionada para realizar a floculação em uma agitação rápida por 0,5 min, seguida do mesmo período de agitação lenta. Posteriormente, foi adicionada uma injeção de microbolhas em razões ar/sólidos promovendo a flotação.

Durante a flotação dos agregados formados, o tubo de ascensão da técnica de caracterização de flocos aerados foi aberto por alguns segundos e imagens estáticas e em movimento foram capturadas e tratadas possibilitando a determinação de parâmetros como velocidade de ascensão, distribuição de tamanhos dos flocos (diâmetro de *Feret*), dimensão fractal, fator de forma e densidade dos agregados, bem como a caracterização do sistema multifásico com ênfase no posicionamento e tamanho das bolhas de ar nas estruturas dos flocos.

Adicionalmente, amostras do líquido subnadante foram coletadas e a turbidez residual (expressa em NTU) foi medida em um turbidímetro (Hach[®]2100N) utilizando o método nefelométrico. Todos os estudos descritos foram realizados em duplicata.

4.2.7. Floculação-Flotação Reator Gerador de Flocos – Flotação por Ar Dissolvido (RGF[®]-FAD) - Sistemas em fluxo contínuo

Os estudos de floculação-flotação em sistemas de fluxo contínuo foram realizados com a finalidade de identificar a representatividade (fração) de flocos aerados gerados em um sistema contínuo, bem como, investigar a influência de parâmetros como vazão de alimentação, razão ar/sólidos (A/S), formas de adição de polímeros, configurações das etapas de floculação, combinação de polímeros (*dual flocculation*) e presença de moléculas surfactantes sobre a formação destes agregados.

Os resultados obtidos nas investigações de floculação-flotação de partículas de caulim e de carvão ativado, em batelada, utilizando diferentes polímeros, conduziram à seleção do modelo de suspensão de partículas de caulim e do polímero não-iônico 920SH para realizar estes estudos, devido esta combinação apresentar satisfatória viabilidade para geração dos flocos aerados.

Estes estudos foram realizados em um aparato experimental (Figura 32) constituído por um tanque de fibra de vidro (capacidade 500 L) com agitador mecânico (Weg[®], modelo 80688) para preparo das suspensões de partículas de caulim, um tanque de PVC (cloreto de polivinila, capacidade 10 L) com agitador mecânico (Fisaton[®], modelo 713D) para preparo e armazenagem de polímeros, um tanque de fibra de vidro (capacidade 80 L) com agitador mecânico (Eberle[®], modelo B80B8) para armazenagem de água, soluções poliméricas ou tensoativas que alimentaram o fluxo de entrada do vaso saturador, uma célula de flotação (60 cm de altura; 25 cm de diâmetro interno; capacidade de 29,5 L), um Reator Gerador de Flocos (RGF[®]) composto por 32 anéis de poliuretano (diâmetro interno de 0,0125 m), envolto

a um tubo de PVC (diâmetro interno de 0,1 m) e um vaso saturador de fluxo contínuo (1,30 m de altura e 0,015 m de diâmetro) composto por um leito interno (0,5 m altura) de anéis de PVC (25 mm de diâmetro e 25 mm de altura). Ainda, três bombas helicoidais (Netzsch®, modelo 3501008B39773BCNE29A, modelo 71187 e modelo NMP08BY03S12B) foram utilizadas para alimentar a suspensão ao sistema, a água saturada no RGF® e a solução polimérica no fluxo de entrada do RGF®, respectivamente. Ainda, a técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos (CFA) foi estruturada no sistema descrito.

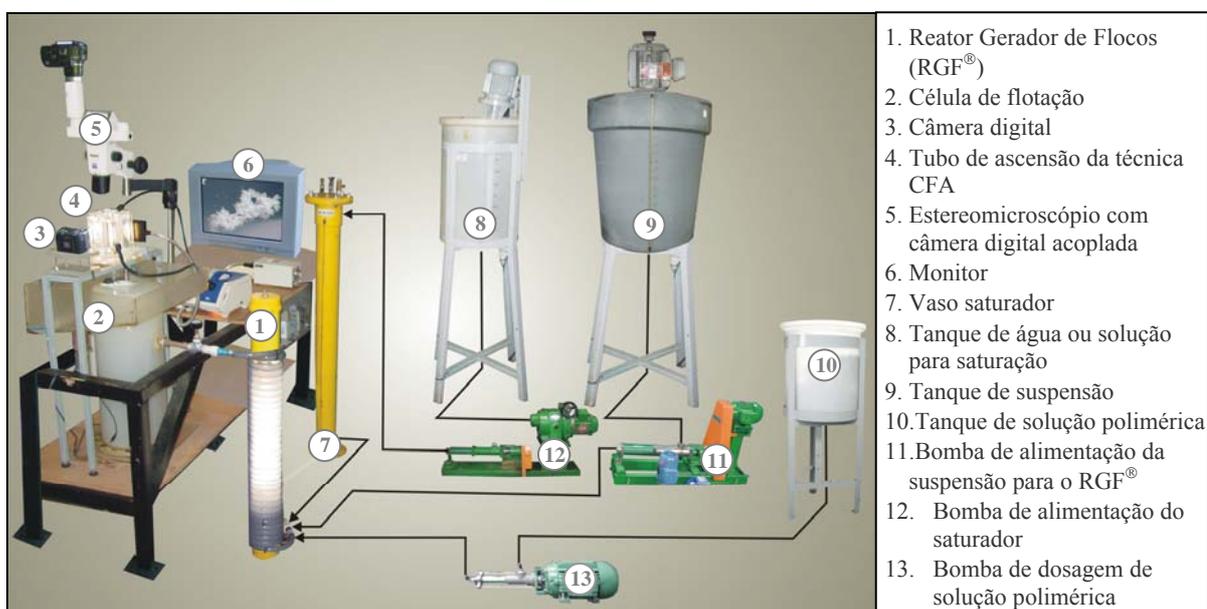


Figura 32. Aparato experimental utilizado nos estudos de floculação-flotação em sistema de fluxo contínuo.

Para a realização destes estudos, uma massa de partículas de caulim foi pesada e previamente dispersa em 5 L de água em um recipiente estruturado em um banho de ultrassom por um período de 30 min para promover a desagregação das partículas. As suspensões resultantes foram transferidas para o tanque de fibra de vidro e entraram em contato com um volume de água resultando em uma concentração de partículas de 1 g.L^{-1} . Logo, uma concentração ótima ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$) do coagulante sulfato de alumínio foi adicionada à suspensão e a coagulação das partículas foi promovida em agitação por um período de 10 min.

Água foi bombeada para o vaso saturador, saturada com ar comprimido a uma pressão de 4 atm, e, posteriormente, despressurizada por uma válvula agulha, gerando um cisalhamento do líquido saturado e promovendo a geração de microbolhas de ar que foram

injetadas no fluxo de entrada do RGF[®]. Assim, fluxos de suspensão de coágulos, de microbolhas de ar e de solução polimérica foram bombeados ao sistema, entrando no Reator Gerador de Flocos (RGF[®]), seguindo para a célula de flotação, onde as operações de separação sólido-líquido dos agregados foram realizadas.

Após o período de estabilização do sistema, o tubo de ascensão da técnica de caracterização de flocos aerados, foi aberto e imagens estáticas e em movimento foram capturadas para caracterizar os agregados e os sistemas multifásicos formados. Amostras de líquido subnadante da célula de flotação foram coletadas e a turbidez residual (expressa em NTU) foi determinada em um turbidímetro (Hach[®]2100N) utilizando o método nefelométrico.

Este procedimento experimental apresentou algumas distinções relacionadas ao parâmetro investigado com variações de condições experimentais consideradas influentes nos mecanismos de geração dos flocos aerados.

Assim, nos estudos de avaliação da influência da razão ar/sólidos (A/S) sobre a formação dos flocos aerados, o procedimento descrito anteriormente foi realizado aplicando variações na vazão de água saturada resultando em razão A/S de 0,02 mg.mg⁻¹, 0,03 mg.mg⁻¹ e 0,04 mg.mg⁻¹. Similarmente, a influência da vazão de alimentação da suspensão de partículas de caulim foi investigada utilizando variações deste parâmetro (2 L.min⁻¹, 4 L.min⁻¹, 6 L.min⁻¹ e 8 L.min⁻¹) com uma razão ar/sólidos de 0,02 mg.mg⁻¹ e diferentes concentrações do polímero (0,5 mg.g⁻¹, 0,8 mg.g⁻¹; 1,0 mg.g⁻¹, 1,25 mg.g⁻¹ e 2,5 mg.g⁻¹, 5,0 mg.g⁻¹; 7,0 mg.g⁻¹; 10 mg.g⁻¹; 15 mg.g⁻¹; 20 mg.g⁻¹; 25 mg.g⁻¹) no sistema.

No caso das investigações para avaliação da forma de floculação, dois tipos de configuração foram aplicados. A primeira foi constituída por uma floculação convencional no Reator Gerador de Flocos (RGF[®]), realizada pela injeção de uma concentração ótima (1,25 mg.g⁻¹) de solução polimérica na linha do fluxo de entrada da suspensão neste reator. A segunda configuração foi constituída por uma floculação primária (em tanque agitado) decorrente da adição de uma concentração de polímero (1,25 mg.g⁻¹) na suspensão e por uma floculação secundária no RGF[®], proveniente do bombeamento desta suspensão, contendo flocos primários, para este reator.

Para avaliar a influência da configuração da dosagem do polímero no sistema foram realizados visando aprimorar as interações entre bolhas-polímeros e avaliar estas influências na geração dos flocos aerados. Assim, nestes estudos, uma configuração utilizou uma dosagem de soluções do polímero não-iônico (920SH) no fluxo de entrada do vaso saturador em concentrações diferentes (0,5 mg.g⁻¹, 1,25 mg.g⁻¹, 1,5 mg.g⁻¹, 2,0 mg.g⁻¹, 5,0 mg.g⁻¹, 10 mg.g⁻¹ e 30 mg.g⁻¹) utilizando uma razão ar/sólidos de 0,02 mg.mg⁻¹ e a outra

configuração, utilizou a adição deste mesmo polímero nos fluxos de entrada da linha e do saturador nas proporções estequiométricas de 1:1, 0,5:1 e 2:1.

Por outro lado, os estudos envolvendo a combinação de polímeros (*dual flocculation*) foram realizados pela combinação de dois polímeros diferentes injetados em proporções estequiométricas de 1:1 utilizando combinações de injeção das soluções poliméricas no saturador:linha (1,25 mg.g⁻¹ de cada polímero) e tanque:linha (1,25 mg.g⁻¹ de cada polímero) e linha:linha em concentrações variáveis (1,25 mg.g⁻¹, 2,5 mg.g⁻¹, 5,0 mg.g⁻¹; 10 mg.g⁻¹ e 20 mg.g⁻¹ de cada polímero).

Ainda, foram realizadas investigações para avaliar a influência da presença de moléculas surfactantes na geração dos flocos aerados utilizando o procedimento experimental descrito inicialmente, com 1 g.L⁻¹ de partículas de caulim, 1,25 mg.g⁻¹ de polímero não-iônico (920SH) e uma solução aquosa de reagente tensoativo (DF250) na concentração de 30 mg.L⁻¹ que alimentou o vaso saturador à 4 atm para a geração de microbolhas em razões ar/sólidos de 0,02 mg.mg⁻¹ e 0,03 mg.mg⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos (CFA)

As Figuras 33 e 34 mostram os principais componentes do sistema integrado da técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos, denominada CFA que foi desenvolvida no presente trabalho.

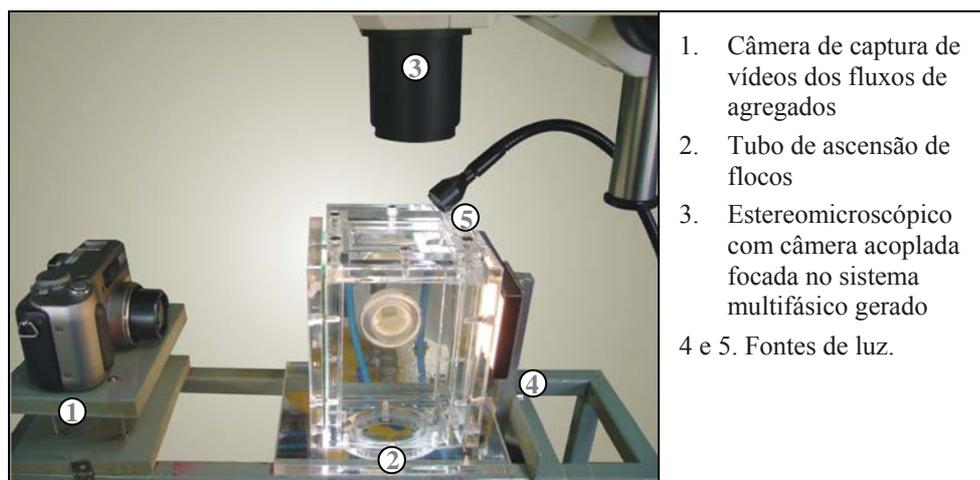


Figura 33. Fotografias dos principais componentes da técnica CFA.

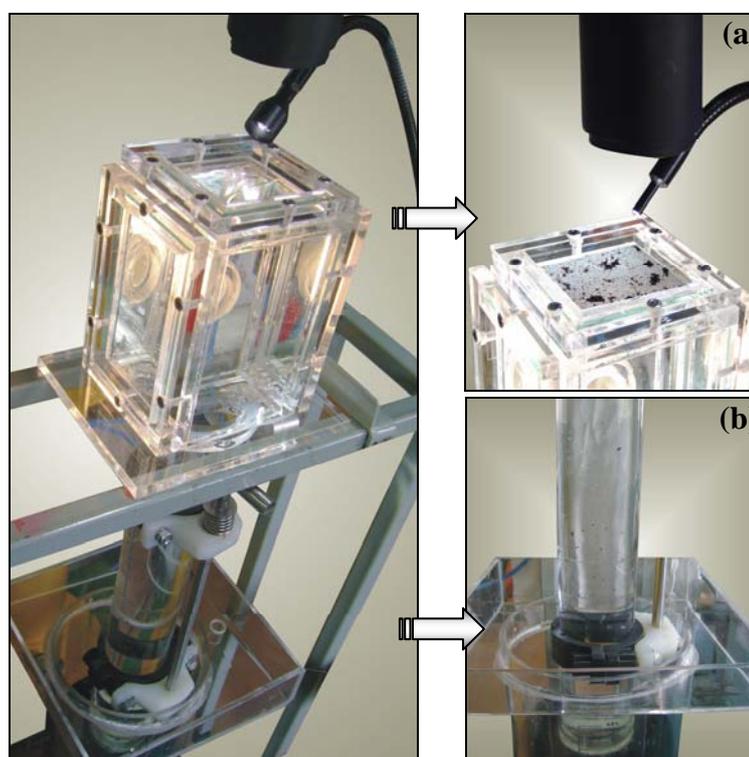


Figura 34. Fotografias do tubo de ascensão da técnica CFA. (a) Seção superior para captura de imagens do sistema multifásico; (b) Seção de entrada do tubo imerso na célula de flotação.

As Figuras 35 e 36 mostram a dependência dos valores da relação (Λ), entre diâmetro do agregado (d_a) e o diâmetro do tubo (d_t), medidos e teóricos, sobre o número de *Reynolds* dos flocos de carvão ativado e de caulim. Estes resultados mostram que os valores de Λ medidos foram menores ou iguais aos valores preditos pela teoria (Clift *et al.*, 1978), comprovando que as velocidades de ascensão dos flocos não foram influenciadas por possíveis fenômenos relacionados ao *design* do tubo e que ocasionam o efeito de paredes (*wall effect*).

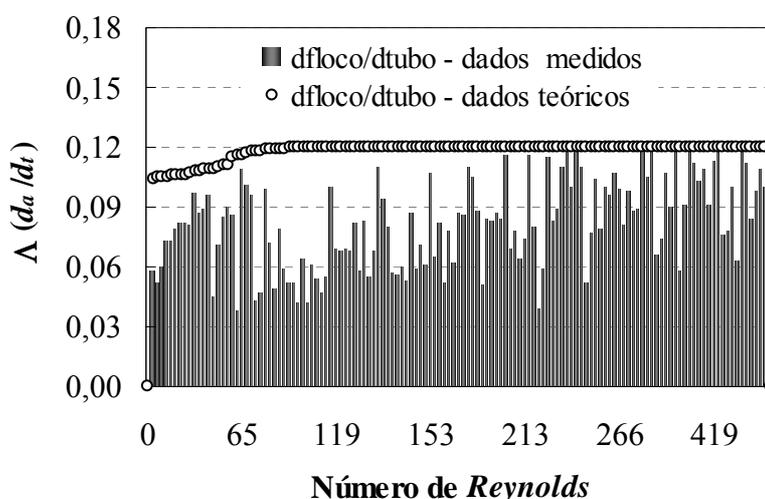


Figura 35. Dependência de $\Lambda (d_a/d_t)$ sobre o número de *Reynolds* dos flocos de carvão ativado. Condições experimentais: diâmetro do orifício de entrada: 2 cm; [carvão ativado]: 1,25 g.L⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; P_s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹.

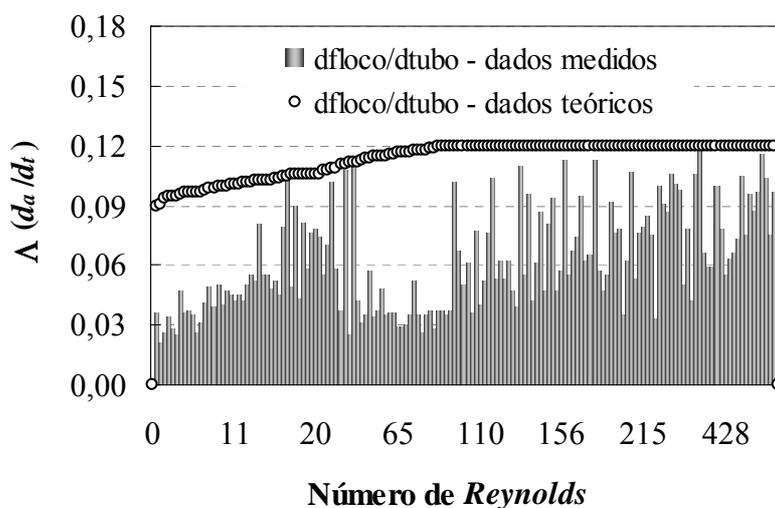


Figura 36. Dependência de $\Lambda (d_a/d_t)$ sobre o número de *Reynolds* dos flocos de caulim. Condições experimentais: diâmetro do orifício de entrada: 2 cm; [caulim]: 2 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; P_s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹.

Os procedimentos de aquisição de imagens dos fluxos de agregados foram satisfatórios para a obtenção de uma caracterização importante dos agregados em ascensão concomitante com uma visualização magnificada das estruturas dos flocos e dos posicionamentos das bolhas de ar aderidas e/ou aprisionadas nos mesmos, bem como, da determinação das distribuições de tamanhos das mesmas. A Figura 37 mostra um exemplo de imagens adquiridas de um fluxo de flocos de carvão ativado em ascensão em um intervalo de tempo de dois segundos, juntamente com algumas etapas de tratamento (conversão para escala de cinza e threshold) destas imagens para posterior análise.

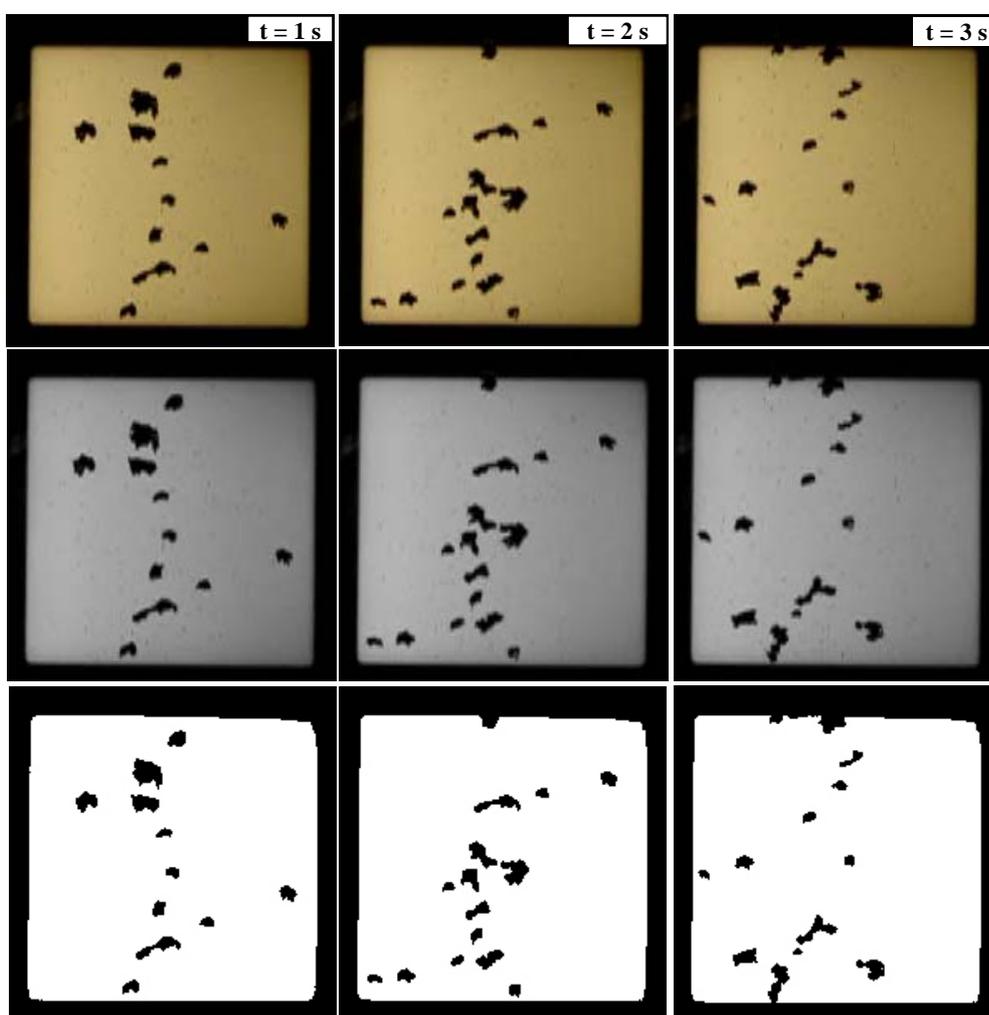


Figura 37. Exemplo de imagens fotográficas obtidas do fluxo de flocos de carvão ativado em ascensão em um intervalo de tempo de dois segundos.

Esta técnica (CFA) mostrou grande praticidade e eficiência na caracterização de todos os agregados. As principais vantagens são as possibilidades de obtenção de amostragens controladas, dados precisos e distribuições estatísticas de tamanhos de flocos e velocidades de

ascensão (normalmente apresentados na literatura como um valor médio), permitindo uma caracterização completa e um entendimento mais abrangente sobre o sistema multifásico gerado. Ainda, o sistema permitiu investigações de diferentes parâmetros a partir de uma mesma amostragem contendo uma elevada população de agregados com maior reprodutibilidade estatística dos estudos.

5.2. Caracterização de partículas

5.2.1. Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica das partículas de carvão ativado e de caulim, obtidas através do analisador de tamanho de partículas CILAS[®], são mostradas na Figura 38.

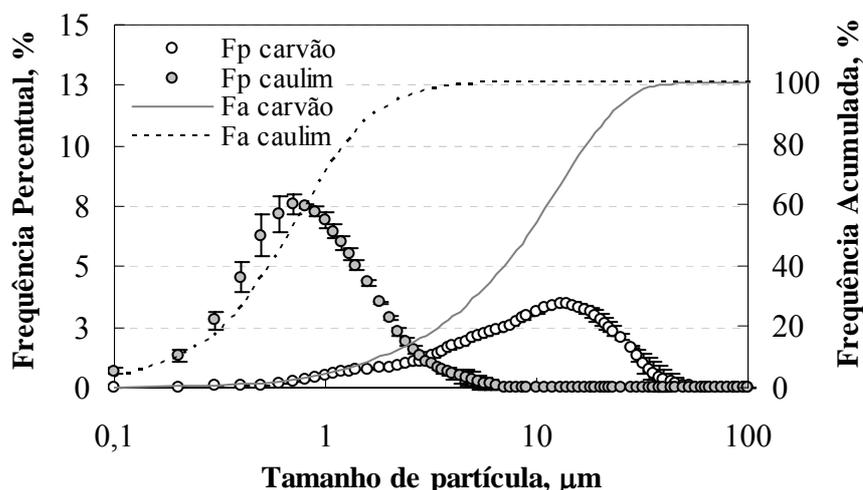


Figura 38. Distribuição granulométrica das partículas de caulim e de carvão ativado.

A caracterização granulométrica mostrou que as partículas de carvão ativado possuíram 100 % das partículas com tamanho inferior a 45 μm e um diâmetro volumétrico médio de 10,9 μm ($\pm 0,38 \mu\text{m}$) com, aproximadamente, 50 % das partículas com diâmetro de 9 μm . Os mesmos estudos mostraram que 100 % das partículas de caulim possuíram tamanho inferior a 7,5 μm , com um diâmetro volumétrico médio de 0,87 μm ($\pm 0,04 \mu\text{m}$) e, aproximadamente, 50 % da população com tamanho inferior a 0,7 μm .

5.2.2. Área superficial, umidade e massa específica

As áreas superficiais específicas das partículas de caulim e de carvão ativado foram 17 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e 703 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Estes valores estão de acordo com dados reportados

na literatura em uma faixa de $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ - $1800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o carvão ativado (Metcalf e Eddy, 2003) e de $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ - $22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o caulim (Da Luz e Chaves, 2000). Ainda, os valores de massa específica foram de $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ($\pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$) para as partículas de caulim e de $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ($\pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$) para as partículas de carvão ativado.

A estimativa do conteúdo de água nas partículas de caulim e de carvão ativado forneceu os valores médios de umidade em base seca de 1,1 % ($\pm 0,04$) e 15,9 % ($\pm 0,05$), respectivamente.

5.2.3. Difração de raios-X e alvura

As medidas de difração de raios-X mostraram um difratograma (Figura 39) constituído por picos referentes à uma composição mineralógica das partículas de caulim composta, essencialmente (aproximadamente, 100 %), de fases cristalinas de argilominerais do grupo das caulinitas, indicando elevada pureza deste material. Corroborando com estes dados, os estudos de alvura destas partículas revelaram um valor médio de 88 ($\pm 0,13$) que é, normalmente, referenciado na literatura (Da Luz e Chaves, 2000) como representante de uma elevada pureza destas partículas minerais.

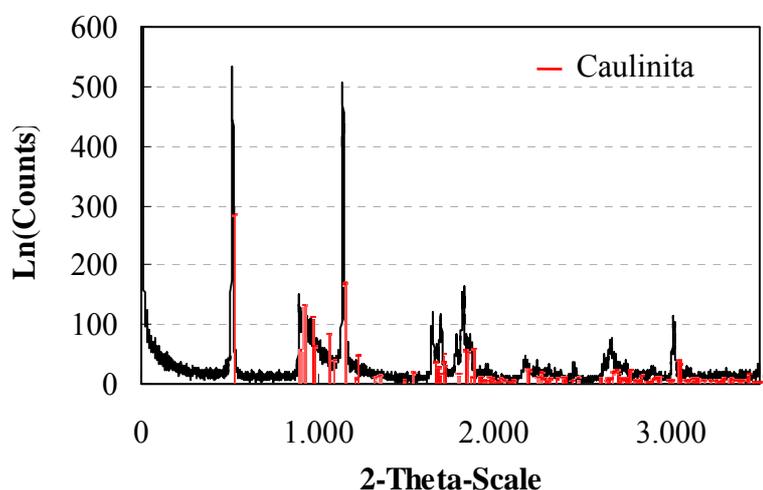


Figura 39. Difratograma de raios-X de partículas de caulim.

5.2.4. Potencial zeta

Os resultados obtidos na determinação do potencial zeta mostraram que ambas as partículas de caulim e carvão ativado apresentaram similares densidades de carga

eletronegativa em, aproximadamente, toda faixa de pH estudada (2,0 - 10,0), indicando um ponto isoelétrico em, aproximadamente, pH 2,5 conforme mostra a Figura 40.

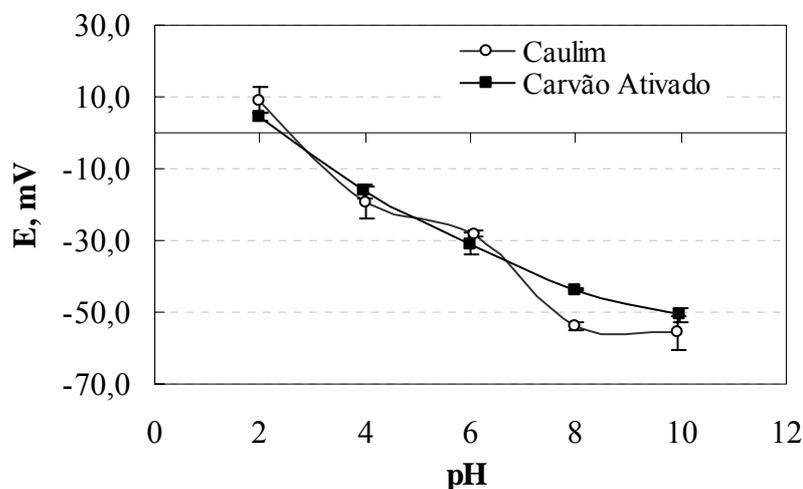


Figura 40. Potencial zeta das partículas de caulim e carvão ativado em função do pH. $[\text{KNO}_3]: 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

A Figura 41 mostra os resultados de turbidez residual e do potencial zeta das partículas de caulim na presença de concentrações distintas do coagulante sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Estes resultados mostraram que na concentração de coagulação ótima deste reagente, ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$), o potencial zeta das partículas de caulim foi levemente negativo (-7,4 mV) e mais próximo do ponto isoelétrico, onde a desestabilização é mais acentuada em consequência de um processo mais eficiente de neutralização de cargas oriundas da adsorção de espécies hidrolizadas de íons alumínio na superfície destas partículas. Estes dados concordam com estudos de Letterman e Vanderbrook (1983) que investigaram a adsorção dos íons alumínio na coagulação de partículas de caulim na presença de diferentes concentrações de íons sulfato e íons ferro. Estes autores também mostraram valores de concentração ótima de íons alumínio (Al^{3+}), na presença de íons sulfato, da mesma ordem de grandeza ($10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$) com baixa negatividade das partículas que, nesta condição, estiveram próximas do ponto isoelétrico.

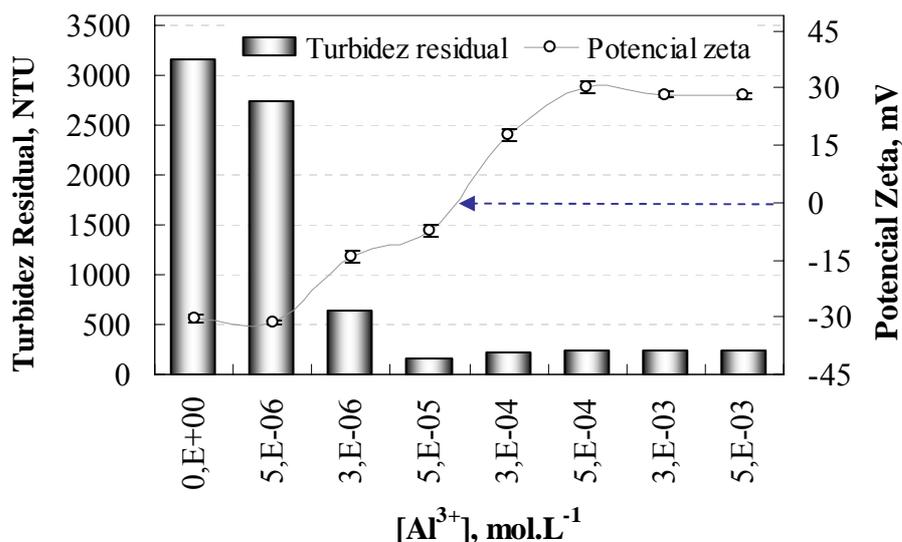


Figura 41. Turbidez residual e potencial zeta das partículas de caulim em função da concentração do coagulante $Al_2(SO_4)_3$. Condições experimentais: [caulim]: 2 g.L^{-1} ; V: $0,5\text{ L}$; pH_i : $7,0$; pH_f : $4,9$.

5.3. Caracterização de polímeros hidrossolúveis

5.3.1. Caracterização estrutural de macromoléculas poliméricas

A caracterização estrutural de polímeros hidrossolúveis através de medidas de espalhamento de luz estático (*SLS*) possibilitou determinar parâmetros como raio de giro (R_g), peso molecular (PM), dimensão fractal (d_f) e coeficiente virial (A_2) das macromoléculas poliméricas em solução. As medidas de espalhamento de luz dinâmico (*DLS*) permitiram confirmar a existência das populações de macromoléculas distintas e suas distribuições de tamanhos de raios hidrodinâmicos (R_h) e frequências percentuais na constituição do polímero.

O tratamento dos dados do gráfico de *Zimm* (Figura 42.a) mostraram que o polímero aniônico (A100) foi constituído por uma população de macromoléculas uniformes com peso molecular de $5,99 \times 10^6\text{ g.mol}^{-1}$. Os valores de R_g (176 nm) e de d_f ($1,3$) indicaram a presença de cadeias ramificadas que tenderam a formação de um novelo polimérico mais esférico em solução. Estes resultados foram obtidos em condições adequadas de solubilidade reveladas pelo valor de A_2 ($7,7 \times 10^{-4}\text{ cm}^3\text{mol.g}^{-2}$). Ainda, os dados de *DLS* concordaram com aqueles obtidos no *SLS* mostrando uma população de macromoléculas com uma distribuição de R_h na faixa de $37 - 51\text{ nm}$ (Figura 42.b) e com um valor médio de R_h de 43 nm . Neste caso, o R_h foi menor que o R_g e este fato pode ser devido à presença de alguns segmentos de cadeias lineares que se estenderam para a solução e ultrapassaram o limite esférico do centro de massa solvatada e, assim, não foram detectadas nesta análise.

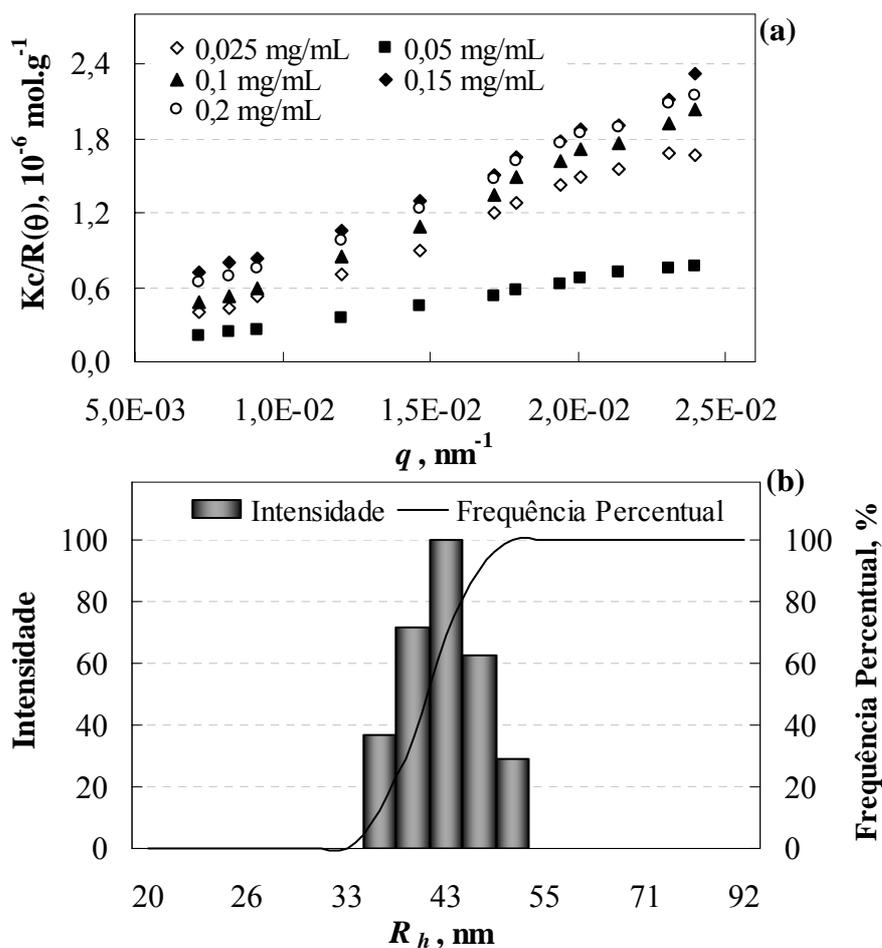


Figura 42. Dados de espalhamento de luz estático (*SLS*) e dinâmico (*DLS*) da solução de polímero aniônico (A100) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de *Zimm*, (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas.

Similarmente, a Figura 43 mostra os dados de *SLS* e *DLS* para o polímero não-iônico (920SH), onde o gráfico de *Zimm* (Figura 43.a) mostrou a existência de duas populações de macromoléculas que possuíram PM distintos ($2,69 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ e $9,41 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$). Estas populações apresentaram diferentes valores de R_g (68 nm e 106 nm, respectivamente) e de d_f (0,8 e 1,3, respectivamente) com um A_2 de $2,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol.g}^{-2}$. Estes resultados indicaram a existência de uma primeira população constituída por estruturas lineares pequenas e uma segunda formada por cadeias grandes e ramificadas. Corroborando com estes indicativos, os dados de *DLS* (Figura 43.b) comprovaram a existência das duas populações presentes em frações de 50 %, porém de tamanhos distintos com R_h médio de 22 nm e 89 nm, respectivamente. Os dados também mostraram que o R_h foi menor que o R_g nas duas populações, entretanto, no caso da primeira (mais uniforme), este fato, juntamente com os reduzidos valores de PM e d_f indicaram a existência de macromoléculas com cadeias lineares

em solução. Por outro lado, embora esta diferença entre R_g e R_h também tenha ocorrido para a segunda população, esta não foi muito discrepante, indicando a presença de cadeias grandes e muito ramificadas devido aos valores elevados de PM e d_f .

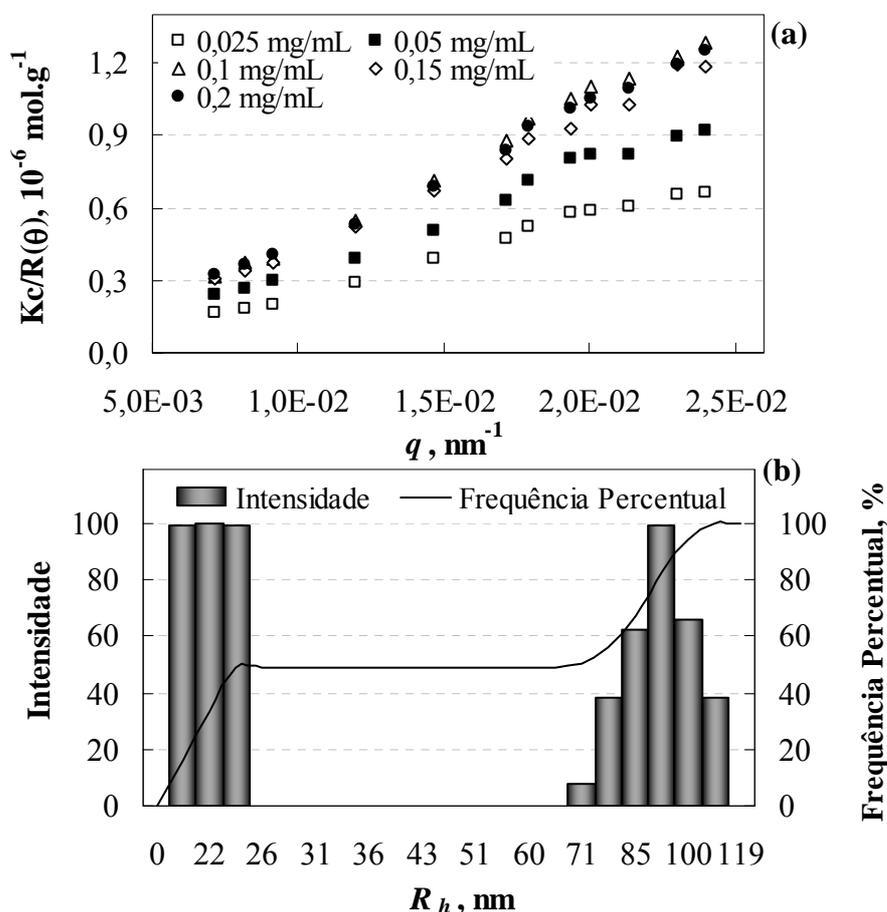


Figura 43. Dados de espalhamento de luz estático (*SLS*) e dinâmico (*DLS*) da solução de polímero não-iônico (920SH) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de *Zimm*, (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas.

No caso da caracterização do polímero catiônico (C448), o tratamento dos dados do gráfico de *Zimm* (Figura 44.a) mostrou a presença de duas populações de macromoléculas que possuíram valores distintos de PM ($2,15 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ e $5,19 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, respectivamente). Estas populações também apresentaram valores diferentes de R_g (84 nm e 169 nm, respectivamente), porém igual para d_f (1,1, ambas). Estes resultados foram obtidos em condições adequadas de solubilidade com um A_2 de $4,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol.g}^{-2}$ que indicou adequadas interações entre as cadeias e o solvente. Os valores reduzidos de PM e de d_f da primeira população indicaram a presença de cadeias com dimensões pequenas, mas muito ramificadas. Em contraste, os dados elevados de PM e d_f da segunda sugeriram a presença de estruturas

ramificadas de dimensões elevadas. Concordando com estes indicativos, os dados de *DLS* (Figura 44.b) mostraram a existência destas populações em frações de 14 % e 79 % com R_h de 11 nm e 53 nm, respectivamente. Estes resultados mostraram que o R_h foi maior que o R_g e este fato também pode ser devido à existência de estruturas ramificadas que tendem a formar um novelo polimérico esférico onde algumas ramificações são estendidas para a solução (fora da área esférica do novelo) e, por isso, não podem ser detectadas para determinação do R_h .

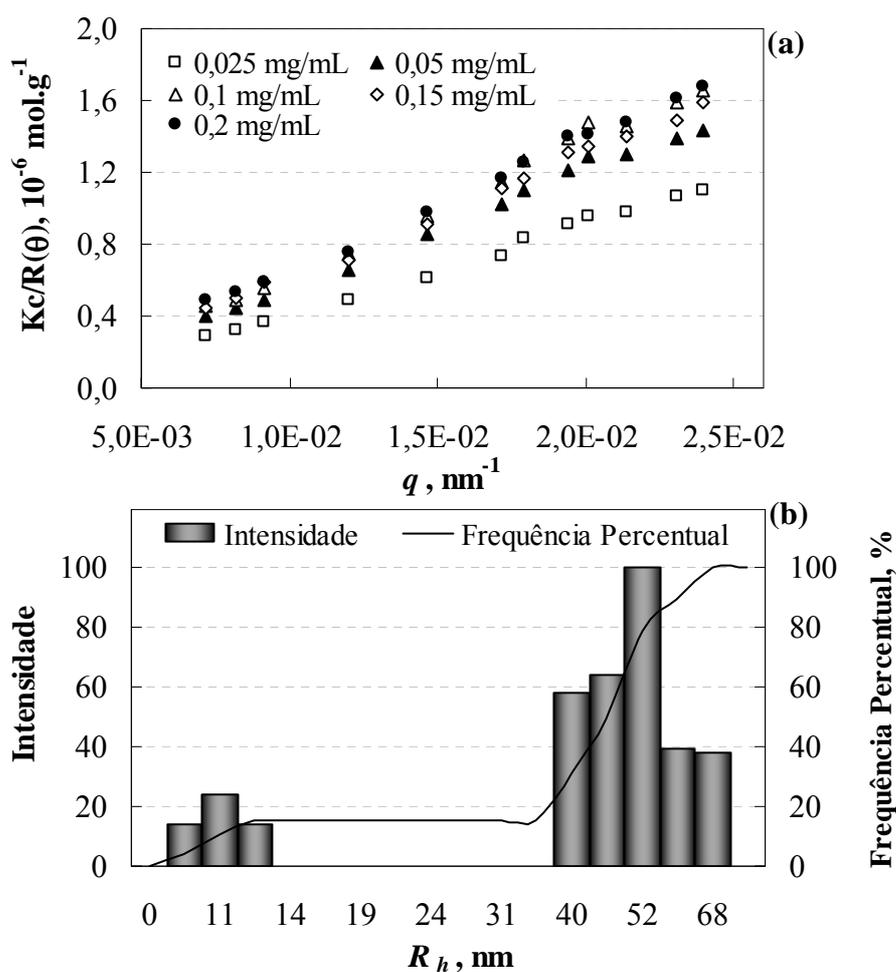


Figura 44. Dados de espalhamento de luz estático (*SLS*) e dinâmico (*DLS*) da solução de polímero catiônico (C448) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de *Zimm*, (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas.

O gráfico de *Zimm* (Figura 45.a) para o polímero anfótero (ANF8170) também mostrou a presença de duas populações com distintos PM , R_g e d_f ($2,63 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, 65 nm e 0,9 e $9,52 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, 138 nm e 1,3, respectivamente) medidos em boas condições de solubilidade (A_2 de $2,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol.g}^{-2}$). Estes resultados sugeriram que a primeira população foi constituída por cadeias lineares podendo conter algumas ramificações de dimensões

medianas e a outra por estruturas grandes e ramificadas. Estes fatos foram comprovados com os dados de *DLS* (Figura 45.b) que mostraram a existência destas em frações de 64 % e 36 % com valores de R_h de 24 nm e 169 nm, respectivamente. Da mesma forma que nas outras situações, a primeira população possuiu um R_h inferior ao R_g e este fato relacionado aos valores baixos de PM e d_f indicaram a presença de estruturas lineares. Em contraste, a outra população apresentou um R_h maior que o R_g que, juntamente com o valor elevado de PM , caracterizou estruturas muito ramificadas.

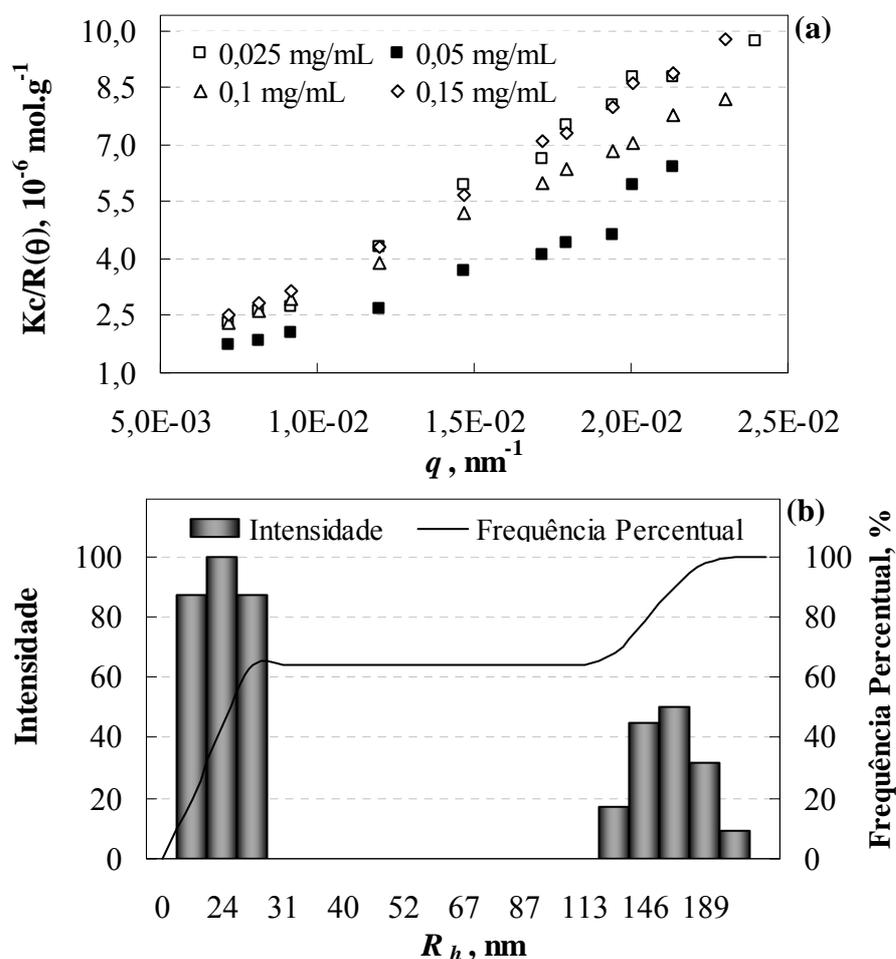


Figura 45. Dados de espalhamento de luz estático (*SLS*) e dinâmico (*DLS*) da solução de polímero anfótero (ANF8170) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de *Zimm*, (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas.

No caso do polímero aniônico (A110), o tratamento dos dados (Figura 46.a) evidenciou a presença de duas populações que possuíram similares PM ($1,19 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $2,28 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), porém, estruturas diferentes. A primeira mostrou valores médios de d_f e R_g de 0,17 e 55 nm, respectivamente, caracterizando estruturas lineares com dimensões

pequenas. Em contraste, a segunda mostrou valores médios de R_g e d_f de 122 nm e 0,6, respectivamente, mostrando estruturas lineares com algumas ramificações responsáveis pelo maior R_g que a primeira. Todos os dados obtidos foram medidos em condições adequadas de solubilidade das cadeias poliméricas expressas pelo valor baixo de A_2 ($1,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-2}$). Ainda, os dados obtidos nos estudos de *DLS* (Figura 46.b) concordaram com os valores descritos anteriormente comprovando a existência das duas populações com valores médios de R_h de 9 nm e 50 nm, constituintes em frações de 19 % e 81 %, respectivamente.

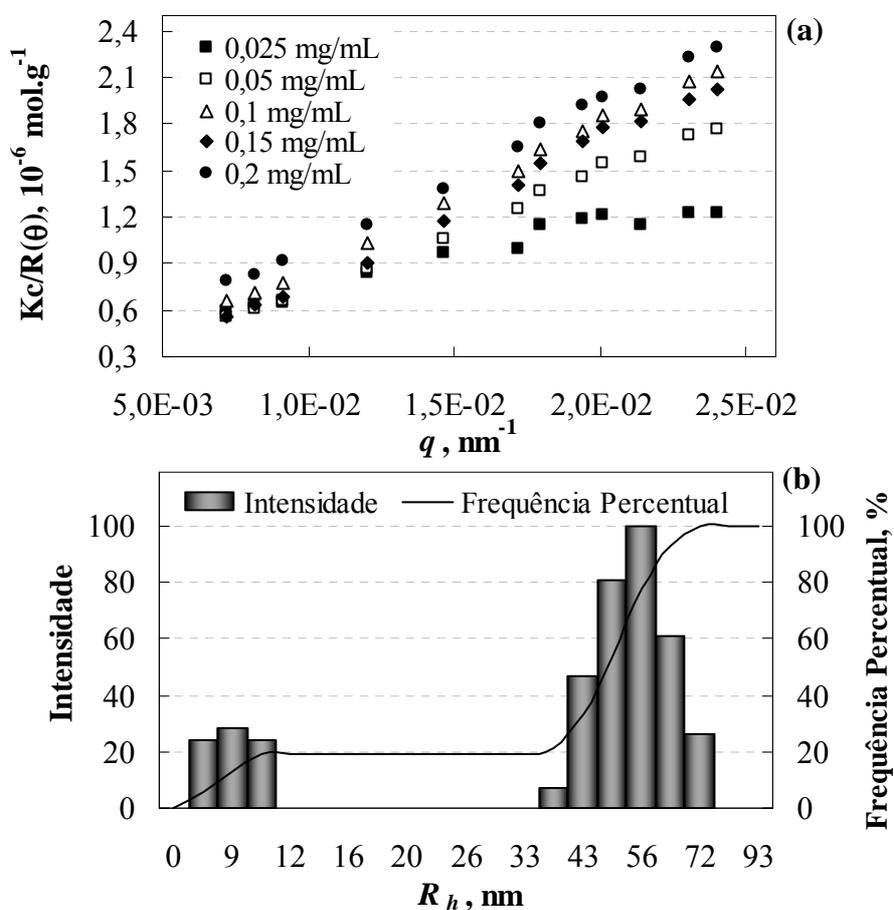


Figura 46. Dados de espalhamento de luz estático (*SLS*) e dinâmico (*DLS*) da solução de polímero aniônico (A110) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de *Zimm*, (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas.

A caracterização do polímero aniônico (A150) mostrou a presença de duas populações de cadeias com valores distintos de PM de $1,55 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $5,82 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. A primeira apresentou valores de d_f e de R_g de 1,1 e 95 nm, respectivamente, indicando a existência de estruturas pequenas. Na segunda, valores mais elevados de R_g e d_f (245 nm e 1,2,

respectivamente) sugeriram a existência de estruturas grandes e muito ramificadas. Igualmente, o A_2 foi de $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-2}$ comprovando boas condições de solubilidade do polímero em solução. Ainda, os dados de *DLS* (Figura 47.b) concordaram com os estudos de *SLS* e, assim, comprovaram a existência destas populações com valores médios de R_h de 9 nm e 39 nm, constituintes em frações de 45 % e 55 %, respectivamente, sendo uma ramificada com dimensões pequenas e outra com dimensões medianas, porém muito ramificada.

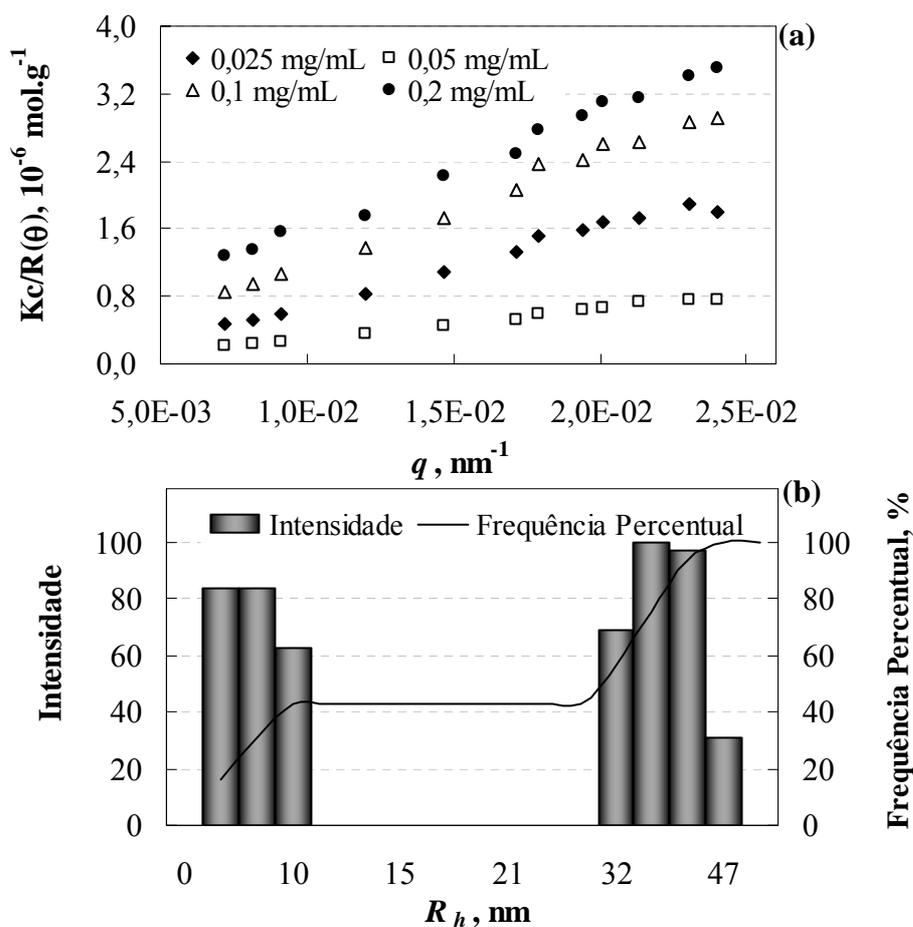


Figura 47. Dados de espalhamento de luz estático (*SLS*) e dinâmico (*DLS*) da solução de polímero aniônico (A150) em NaCl 1 M. (a) Gráfico de *Zimm*, (b) Distribuição de tamanho de raio hidrodinâmico das macromoléculas poliméricas.

A Tabela 5 resume os principais dados obtidos nestes estudos mostrando as principais propriedades das estruturais das macromoléculas poliméricas.

Tabela 5. Características estruturais dos polímeros hidrossolúveis aniônicos (A100, A110 e A150), catiônico (C448), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170).

| Polímero | Populações, % | $PM, \text{g.mol}^{-1}$ | R_g, nm | d_f | R_h, nm | Estruturas |
|--------------------|----------------------|---|------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|---|
| Não-iônico (920SH) | 50 | $2,67 \times 10^6$ | 68 | 0,8 | 22 | Cadeias poliméricas de estruturas lineares |
| | 50 | $9,41 \times 10^6$ | 106 | 1,3 | 89 | Cadeias poliméricas de estruturas muito ramificadas com dimensões elevadas |
| Catiônico (C448) | 14 | $2,15 \times 10^6$ | 84 | 1,1 | 11 | Cadeias poliméricas de estruturas ramificadas e com dimensões pequenas |
| | 79 | $5,19 \times 10^6$ | 169 | 1,1 | 53 | Cadeias poliméricas ramificadas com dimensões grandes |
| Anfótero (ANF8170) | 64 | $2,63 \times 10^6$ | 65 | 0,9 | 24 | Cadeias poliméricas de estruturas lineares ou lineares contendo algumas ramificações com dimensões medianas |
| | 36 | $9,52 \times 10^6$ | 138 | 1,3 | 169 | Cadeias poliméricas de estruturas muito ramificadas com dimensões elevadas |

| Polímero | Populações, % | $PM, \text{g.mol}^{-1}$ | R_g, nm | d_f | R_h, nm | Estruturas |
|-----------------|----------------------|---|------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|--|
| Aniônico (A100) | 100 | $5,99 \times 10^6$ | 176 | 1,3 | 43 | Uma população uniforme constituída por cadeias de macromoléculas poliméricas com estruturas ramificadas. |
| Aniônico (A110) | 19 | $1,19 \times 10^6$ | 55 | 0,2 | 9 | Cadeias poliméricas de estruturas lineares e com dimensões pequenas. |
| | 81 | $2,28 \times 10^6$ | 122 | 0,6 | 59 | Cadeias poliméricas de estruturas alongadas tendendo a lineares, porém com algumas ramificações. |
| Aniônico (A150) | 45 | $1,55 \times 10^6$ | 95 | 1,1 | 9 | Cadeias poliméricas de estruturas ramificadas com dimensões muito pequenas. |
| | 55 | $5,82 \times 10^6$ | 245 | 1,2 | 39 | Cadeias poliméricas de estruturas muito ramificadas com dimensões grandes. |

5.3.2. Potencial zeta de macromoléculas poliméricas

A determinação do potencial zeta das macromoléculas poliméricas possibilitou o conhecimento da densidade de carga das cadeias em função do pH da solução. A Figura 48 mostra os resultados de potencial zeta das poliacrilamidas aniônicas (A100, A110 e A150) em uma ampla faixa de pH (2,0 - 12,0). Estes dados mostraram que estas cadeias aniônicas apresentaram uma densidade de carga negativa em, praticamente, toda a faixa de pH avaliada, sendo os valores de potencial zeta medidos na faixa de -0,2 mV à -17,3 mV para o A110, de 0,9 mV à -27,2 mV para o A100 e de -1,1 mV à -17,4 mV para o A150 com um ponto isoelétrico em, aproximadamente, pH 2,0 para todos estes polímeros. Foi observado ainda que o aumento desta densidade de carga negativa ocorreu na faixa de pH 2,0 - 8,0 e, em valores de pH superiores a 8,0, este efeito foi atenuado, reduzindo a carga nos sítios negativos das macromoléculas. Este fato, provavelmente, está associado, à hidrólise das cadeias poliméricas que é um mecanismo influenciado pelo pH do meio (Holmberg et al., 2002).

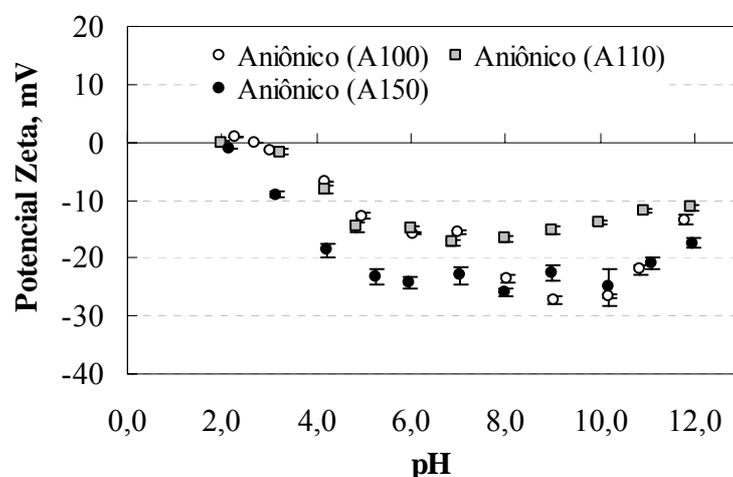


Figura 48. Potencial zeta de macromoléculas poliméricas aniônicas (A100, A150 e A110) em função do pH da solução. Condições experimentais: [A100]: 10 mg.L⁻¹; [A110]: 10 mg.L⁻¹; [A150]: 10 mg.L⁻¹; T: 25 °C; [NaCl]: 1x10⁻² M.

Em contraste aos polímeros aniônicos, as macromoléculas catiônicas (C448 e C498) apresentaram densidades de cargas positivas em grande parte da faixa de pH avaliada (Figura 49), alcançando valores máximos de, aproximadamente, +18,7 mV e +13,6 mV em pH 2,0,

respectivamente. Neste caso, o ponto isoelétrico para ambos os polímeros catiônicos foi obtido em, aproximadamente, pH 10,0. A partir deste valor, as cadeias poliméricas apresentaram um excesso de cargas negativas que resultaram em uma reversão da carga das cadeias alcançando valores máximos de -5,3 mV e -5,7 mV para o C448 e o C498, respectivamente, em pH 12,0. Estes resultados estão, provavelmente, relacionados com a ionização-neutralização das macromoléculas pelos íons OH⁻.

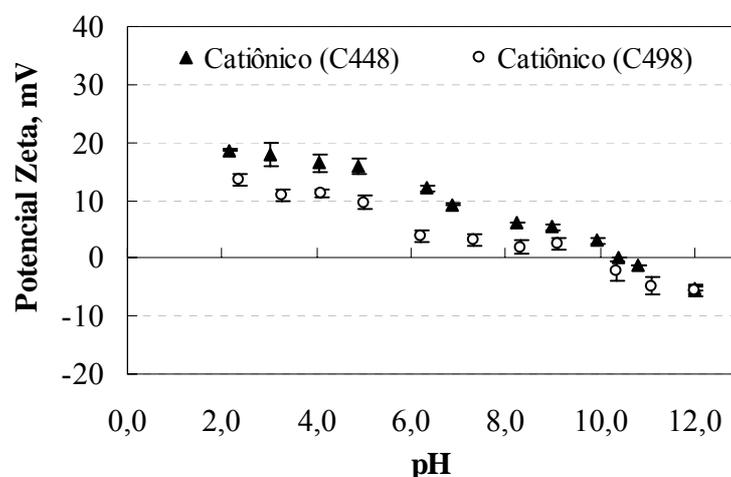


Figura 49. Potencial zeta de macromoléculas poliméricas catiônicas (C448 e C498) em função do pH da solução. Condições experimentais: [C448]: 10 mg.L⁻¹; [C498]: 10 mg.L⁻¹; T: 25 °C; [NaCl]: 1×10⁻² M.

Similarmente à tendência apresentada pelos polímeros aniônicos, as macromoléculas poliméricas não-iônica (920SH) e anfótera (ANF8170) apresentaram uma densidade de carga negativa em grande parte da faixa de pH (Figura 50) com valores na faixa de +1,1 mV à -12,4 mV para o não-iônico e de +2,6 mV à -14,5 mV para o anfótero. No caso do polímero não-iônico (920SH), este fato, possivelmente, esteve relacionado à presença de alguma fração de grupos aniônicos nas cadeias das macromoléculas poliméricas resultantes de reações de hidrólise que, normalmente, ocorrem para estes polímeros durante as reações de polimerização. Entretanto, no caso do polímero anfótero (ANF8170) este efeito, possivelmente, esteve associado a um desbalanço de grupos iônicos na cadeia polimérica com provável concentração de grupos aniônicos mais elevada do que grupos catiônicos. Assim, estes sítios negativos presentes em ambos os polímeros foram ativados com o aumento do pH, aumentando a carga negativa das

cadeias até um valor de, aproximadamente, pH 10, a partir de onde o potencial zeta começou a decrescer.

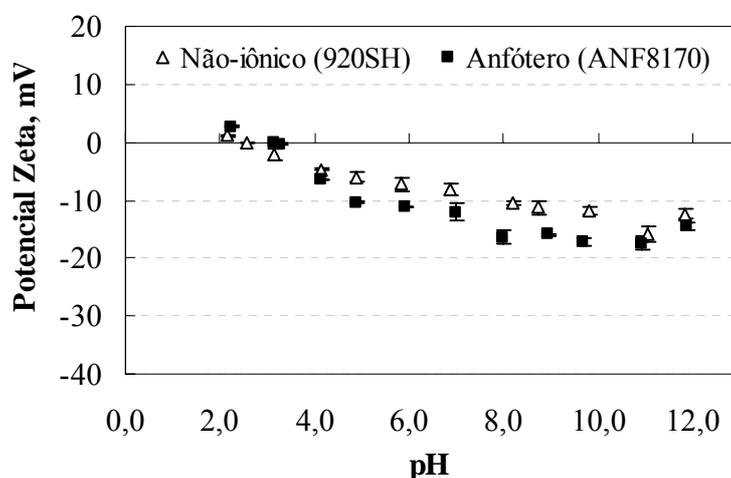


Figura 50. Potencial zeta de macromoléculas poliméricas não-iônica (920SH) e anfótera (ANF8170) em função do pH da solução. Condições experimentais: [920SH]: 10 mg.L⁻¹; [ANF8170]: 10 mg.L⁻¹; T: 25 °C; [NaCl]: 1x10⁻² M.

5.3.3. Propriedades interfaciais ar/solução poliméricas

A caracterização das propriedades interfaciais de soluções poliméricas forneceu dados importantes sobre o comportamento dos polímeros em solução evidenciando a presença de grupos hidrofóbicos nas estruturas das cadeias poliméricas que podem influenciar mecanismos de adsorção sobre partículas que se deseja agregar e mecanismos de interação em interfaces ar/líquido.

A Figura 51 mostra o comportamento da tensão superficial de soluções de poliméricas aniônica (A100), não-iônica (920SH), anfótera (ANF8170) e catiônica (C448) em função das concentrações das mesmas. De acordo com estes resultados, é possível observar que a tensão superficial da água (72,8 mN.m⁻¹) diminuiu com a adição de todos os polímeros avaliados, provavelmente, devido à ocorrência de forças de atração entre as poliácridamidas e as moléculas de água. Esta interação apareceu mais acentuada em algumas concentrações específicas para cada polímero, resultando em picos de redução máxima de tensão superficial para cada poliácridamida.

Este efeito apareceu mais pronunciado para as soluções do polímero catiônico (C448) que mostrou redução da tensão superficial (60,5 mN.m⁻¹) em concentração de 10 mg.L⁻¹. No caso dos

polímeros aniônico (A100), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170), os menores valores de tensão superficial foram de 68,8 mN.m⁻¹, 70,3 mN.m⁻¹ e 66,0 mN.m⁻¹, respectivamente em concentrações de 1,25 mg.L⁻¹ para os polímeros aniônico e não-iônico e 30 mg.L⁻¹ para o polímero anfótero.

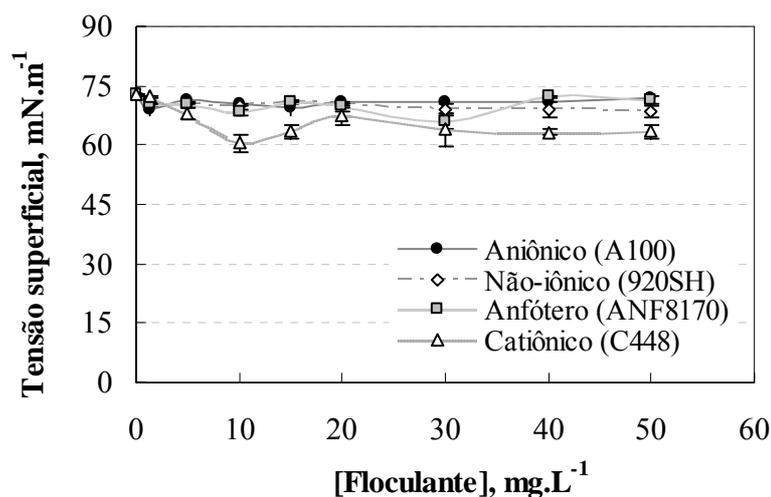


Figura 51. Efeito da concentração de polímeros aniônico (A100), não-iônico (920SH), anfótero (ANF8170) e catiônico (C448) sobre a tensão superficial das soluções. Condições experimentais: T: 25 °C; pH: 7,0.

Estes resultados concordam com dados reportados por Ghannam (1999) que mediu a tensão superficial de soluções de uma poliacrilamida em função da concentração e temperatura das mesmas. Este autor também mostrou picos de máxima redução da tensão superficial seguidos de aumento nos valores deste parâmetro para todas as temperaturas avaliadas em uma ampla faixa de concentração (0 - 1000 mg.L⁻¹) destas macromoléculas e enfatizou que este efeito ocorre, principalmente, devido ao fato de existirem condições ótimas para interações entre as macromoléculas poliméricas e as moléculas de água. Porém, aumentos nas concentrações de polímero resultam em maior afinidade de interação entre as macromoléculas poliméricas e, este fato, atenua a interação destas com as moléculas de água resultando em uma elevação nos valores de tensão superficial.

Adicionalmente, as medidas de ângulo de contato dinâmico das três fases ar/sólido/solução polimérica (Figura 52) que a água ofereceu um de ângulo de contato médio maior (122 ° ± 2,6 °), do que as soluções poliméricas (100° ± 1,5; 95° ± 2,2; 100° ± 1,2 e

$100^\circ \pm 2,1$, para os polímeros A100, C448, ANF8170 e 920SH, respectivamente). Estas reduções nos valores do ângulo de contato, possivelmente, estiveram relacionadas à presença de grupos hidrofóbicos nas cadeias poliméricas que aparecem em proporções suficientes para influenciar as propriedades interfaciais da água. Estes dados também concordaram com Ghannam (1999) que mostrou valores de ângulos de contato muito próximo de 100° para soluções de poliacrilamidas em diferentes concentrações sobre um substrato de teflon.

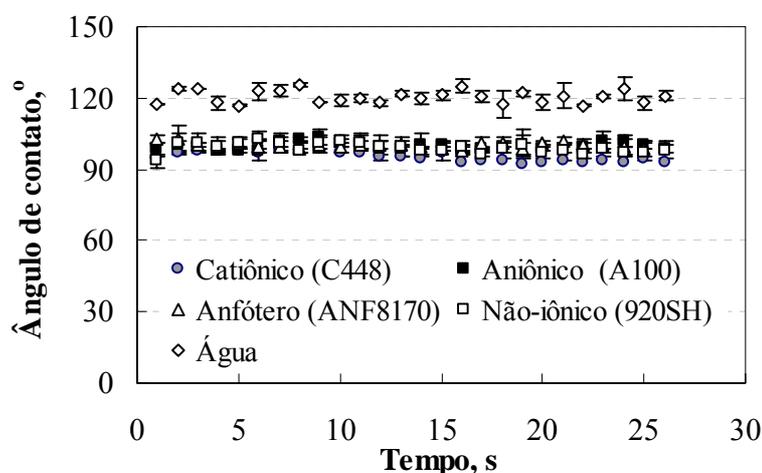


Figura 52. Ângulo de contato dinâmico ar/sólido/solução polimérica em função do tempo de deposição da gota utilizando polímeros aniônico (A100), catiônico (C448), anfótero (ANF8170) e não-iônico (920SH). Condições experimentais: [polímeros]: 500 mg.L^{-1} ; T: 25°C ; V_{gota} : $5 \mu\text{L} - 10 \mu\text{L}$; substrato sólido: teflon.

5.4. Estudos de floculação de partículas de carvão ativado e de caulim

5.4.1. Influência do tipo e concentração de polímero

Os estudos de floculação de partículas de caulim e de carvão ativado utilizando vários polímeros aniônicos (A110, A100, A150, A130, A130L, A130H), não-iônico (920SH), catiônicos (C448 e C498) e anfótero (ANF8170) permitiram selecionar, dentre estes, os reagentes mais adequados para os sistemas estudados e determinar as suas concentrações ótimas para estudos subsequentes de floculação-flotação. Ainda, a caracterização microscópica dos flocos formados nestes estudos possibilitou observar diferenças estruturais nos flocos de acordo com a adição de polímeros distintos mostrando que a constituição estrutural das cadeias poliméricas

pode ser um fato de grande influência na estrutura dos agregados gerados. A Figura 53 mostra os dados obtidos de turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos formados nos estudos de floculação de partículas de carvão ativado.

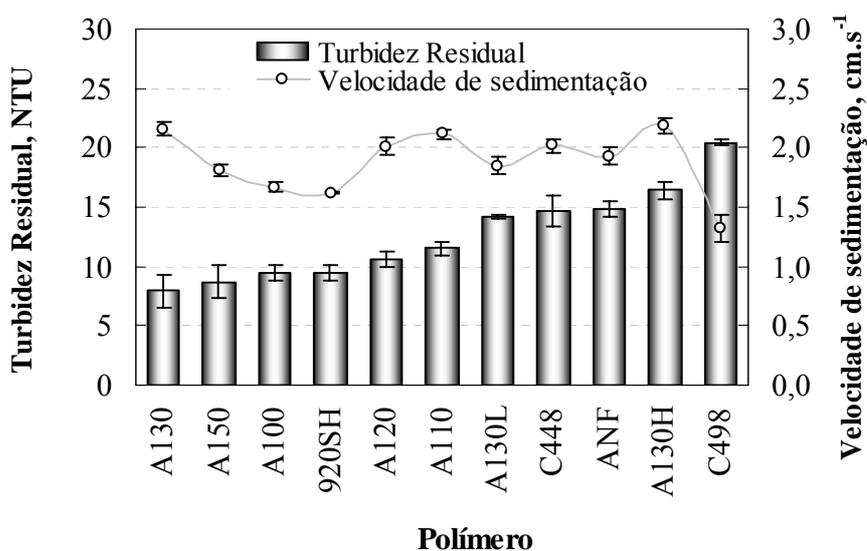


Figura 53. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de carvão ativado em função do tipo de polímero. Condições experimentais: T_i : 627 NTU ; [carvão ativado]: 2 g.L⁻¹; [polímeros]: 5 mg.L⁻¹; V: 0,5 L; T: 24 °C; pH: 7,0.

Os resultados (Figura 53) mostraram boas eficiências de agregação (superiores a 97 %) para todos os polímeros utilizados. Dentre os polímeros aniônicos utilizados, os A100, A130, A120, A110 e A150 mostraram maiores índices de remoções (aproximadamente, 98 %) que foram similares aos proporcionados pelos polímeros anfótero (ANF8170) e não-iônico (920SH).

Os polímeros catiônicos, C448 e C498, também foram altamente efetivos (98 e 97 %, respectivamente), porém, formaram flocos com dimensões menores do que aquelas observadas para os outros polímeros. A Figura 54 ilustra estas observações a partir de um exemplo de imagens comparativas de flocos formados pelos polímeros catiônicos (C448 e C498) e aniônico (A100). Este fato, possivelmente, esteve associado a um mecanismo de floculação *patch* que é decorrente de forças de atração entre as partículas de carvão ativado altamente negativas e os polímeros catiônicos carregados positivamente. Assim, as fortes interações resultaram em uma adsorção plana do polímero sobre a superfície das partículas, atenuando a conformação das cadeias poliméricas que não foram estendidas para a solução e, por isso, minimizaram o

crescimento dos flocos. Estes dados concordam com estudos de Sabah e Cengiz (2004) que apresentaram resultados de agregação de partículas de carvão com diferentes polímeros. Estes autores explicaram que o mecanismo de atração eletrostática *patch* predominou para o polímero catiônico (apesar da longa cadeia) em relação ao mecanismo de pontes poliméricas produzidos por outros tipos de polímeros, de modo que o crescimento dos flocos foi menos acentuado do que para os outros polímeros resultando em agregados de dimensões menores. Ainda, estes agregados mostraram valores médios de fator de forma de $0,8 (\pm 0,04)$ para os polímeros anfótero (ANF8170), aniônicos (A100, A110 e A150), catiônicos (C448 e C498) e não-iônico (920SH) e de $0,9 (\pm 0,06)$ para o aniônico (A110) com dados de dimensão fractal de $1,5 (\pm 0,03)$ para o polímero aniônico (A110) e $1,2 (\pm 0,02)$ para os demais polímeros.

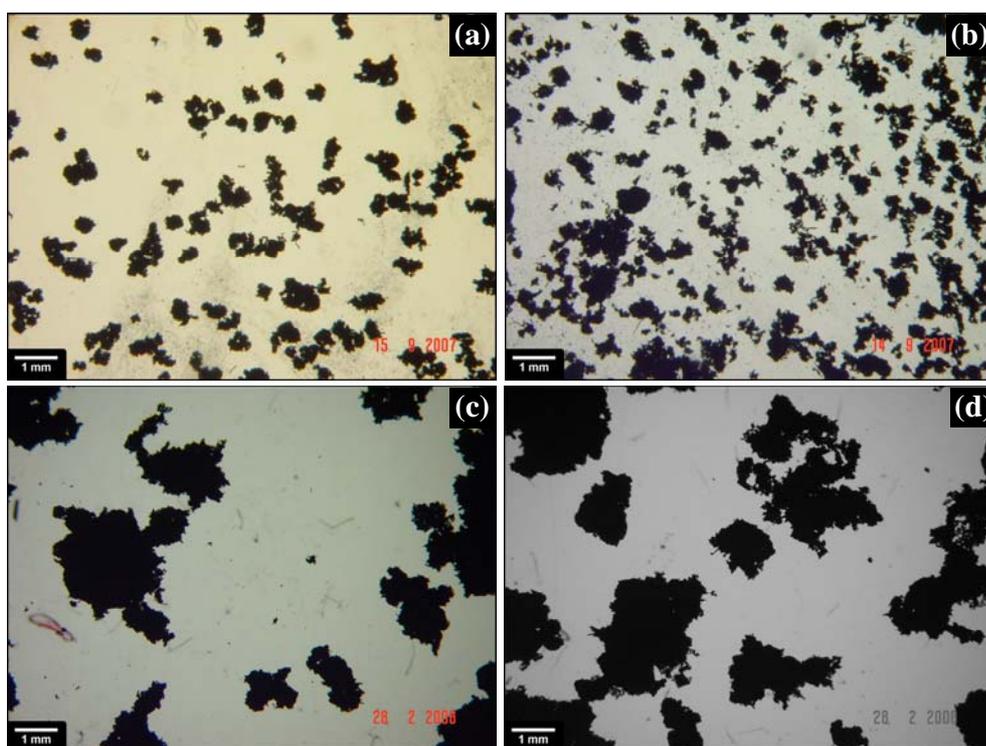


Figura 54. Fotomicrografias comparativas de flocos de carvão ativado gerados por dois polímeros catiônicos e um aniônico. (a) catiônico (C448); (b) catiônico (C498); (c e d) aniônico (A110).

Além disto, embora todos os polímeros estudados proporcionaram boas eficiências de remoção, a caracterização microscópica mostrou que, em alguns casos, os flocos apresentaram distribuições de tamanho similares, porém estruturas diferenciadas como no caso da adição dos

polímeros aniônicos A100, A110 e A150. A Figura 55 mostra estas observações a partir de imagens de flocos de carvão ativado gerados por estes polímeros (A100, A110 e A150), onde foi possível observar que a adição do polímero A100 gerou estruturas mais abertas e ramificadas que apresentaram um valor médio de velocidade de sedimentação de $1,6 \text{ cm.s}^{-1}$. Similarmente, o polímero A150 gerou flocos com estruturas não muito compactas formadas por flocos primários, alguns unidos por algumas extremidades, indicando um crescimento de flocos na geração de flocos secundários. Em contraste, o polímero aniônico A110 interagiu com as partículas de carvão ativado gerando flocos com estruturas muito compactas que tenderam à esfericidade, caracterizando agregados com velocidades de sedimentação, aproximadamente, 30 % mais elevadas ($2,2 \text{ cm.s}^{-1}$) do que aquelas geradas pelos polímeros anteriores (A100 e A110).

Estes resultados, possivelmente, estiveram relacionados ao fato de que estes polímeros apresentaram densidades de cargas negativas similares no pH (7,0) da suspensão e pesos moleculares médios da mesma ordem de grandeza, porém com estruturas das cadeias poliméricas diferenciadas que, possivelmente, influenciaram as estruturas dos flocos formados.

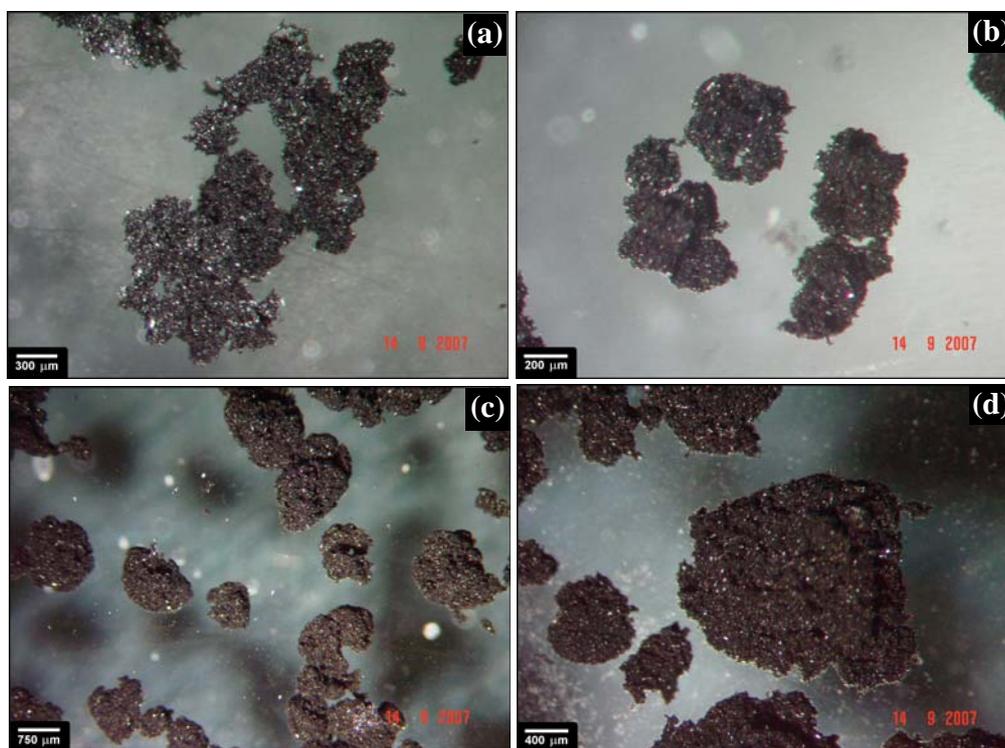


Figura 55. Fotomicrografias comparativas de flocos de carvão ativado formados por diferentes polímeros aniônicos. (a) A100; (b) A150; (c e d) A110.

No caso da floculação de partículas de caulim, os polímeros adicionados promoveram menores reduções de turbidez do que aquelas alcançadas nos estudos de agregação de partículas de carvão ativado. A maioria dos polímeros aniônicos (A120, A130, A130H, A130L e A150) não proporcionou satisfatória formação dos flocos produzindo agregados com dimensões muito pequenas que não possibilitaram as análises de velocidade de sedimentação, o que se torna uma desvantagem para aplicações em processos de separação sólido-líquido. A Figura 56 mostra os dados obtidos de turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de caulim formados nestes estudos.

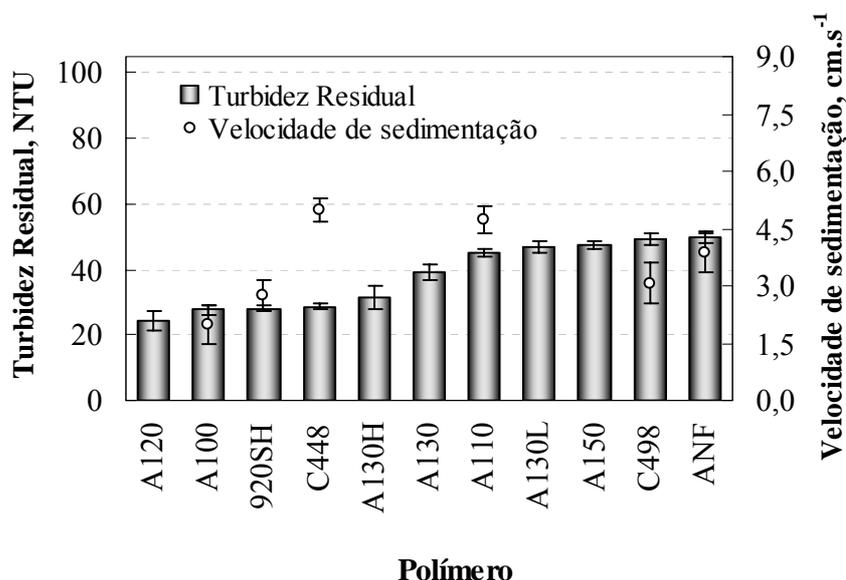


Figura 56. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de caulim em função de determinados polímeros. Condições experimentais: T_i : 2180 NTU; [caulim]: 2 g.L⁻¹; [polímeros]: 5 mg.L⁻¹; [Al³⁺]: 5x10⁻⁵ mol.L⁻¹; V: 0,5 L; T: 24 °C, pH: 5,0.

Da mesma forma à agregação de partículas de carvão ativado, a caracterização microscópica possibilitou avaliar a estrutura dos agregados que, na maioria dos casos (exceto para a maior parte dos polímeros aniônicos) mostraram estruturas muito compactas (Figura 57). Estes agregados mostraram valores médios de fator de forma de 0,8 (\pm 0,04) para os polímeros anfótero (ANF8170) e aniônico (A100) e de 0,9 (\pm 0,03) para os polímeros aniônicos (A110 e A150), catiônicos (C448 e C498) e não-iônico (920SH) com valores dimensão fractal de 1,3 (\pm 0,03) para o polímero não-iônico (920SH) e 1,2 (\pm 0,05) para os demais polímeros.

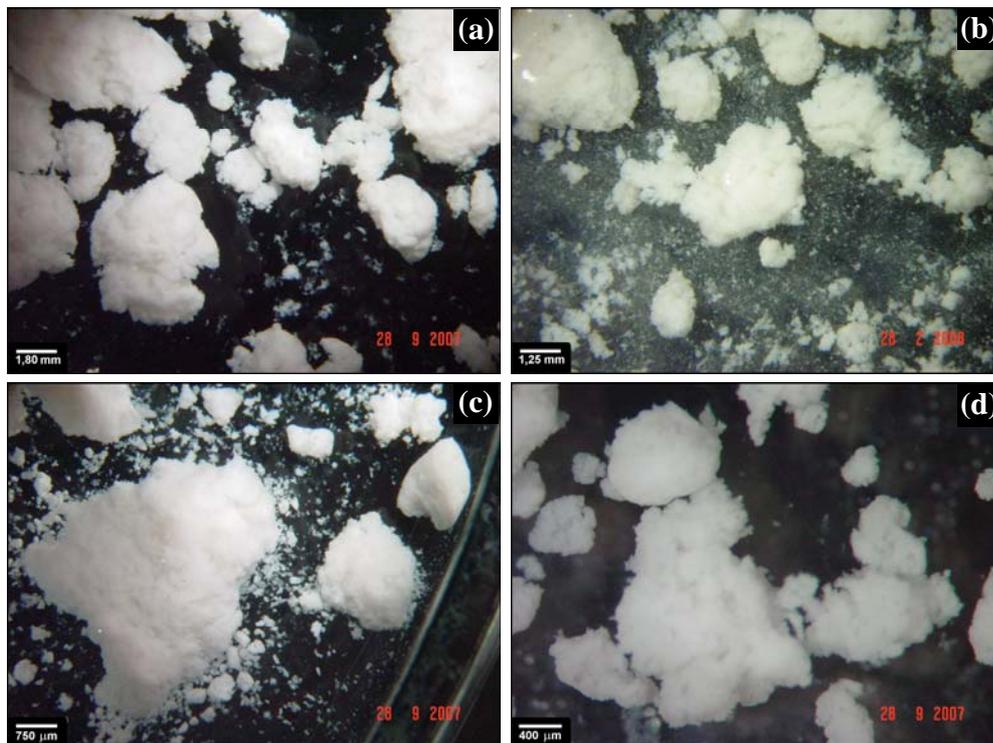


Figura 57. Fotomicrografias de flocos compactos de caulim formados por diferentes polímeros. (a) catiônico (C498); (b) anfôtero (ANF8170); (c) não-iônico (920SH); (d) aniônico (A100).

Seguindo o comparativo realizado anteriormente com os polímeros aniônicos (A110, A100 e A150), é possível observar que o primeiro polímero (A100) mostrou maior eficiência de remoção de partículas (99 %) proporcionando um valor de turbidez residual de 28 NTU para o líquido sobrenadante, enquanto que os polímeros A110 e A150 conferiram remoções similares de, aproximadamente, 98 % com valores de turbidez residual de 45 NTU e 48 NTU, respectivamente. Embora algumas similaridades nas remoções, as estruturas dos flocos gerados pela adição destas poliacrilamidas (A100 e A150) foram distintas (Figura 58). Entretanto, os flocos formados com o polímero aniônico A100 foram mais uniformes e não exibiram uma quantidade expressiva de pequenos flocos ou partículas não floculadas. Este fato, provavelmente, esteve associado à composição desta poliacrilamida que foi constituída por 100 % de uma população de cadeias poliméricas uniformes com estruturas ramificadas. Por outro lado, o polímero aniônico A110 formou uma quantidade elevada de ambos os flocos grandes e pequenos, provavelmente, devido ao fato desta poliacrilamida ser constituída por duas populações de macromoléculas com estruturas lineares e ramificadas.

Por outro lado, o polímero aniônico A150 gerou flocos com dimensões muito pequenas que não possibilitam vantagens para aplicações em processos de sedimentação e flotação. Este fato, possivelmente, esteve relacionado a maior densidade de cargas negativas nas cadeias poliméricas deste polímero no pH (5,0) da suspensão de coágulos de caulim, onde o potencial zeta do A150 foi, aproximadamente, duas vezes mais eletronegativo do que para os demais polímeros aniônicos resultando em forças de repulsão maiores entre estas macromoléculas e as partículas de caulim, ocasionando menores capacidades de adsorção do polímero.

Assim, estes resultados sugerem que as boas adsorções de macromoléculas poliméricas aniônicas sobre a superfície eletronegativa de partículas de carvão ativado podem ser auxiliadas por forças de interações hidrofóbicas, inexistentes nos modelos de suspensão constituídos por partículas hidrofílicas de caulim.

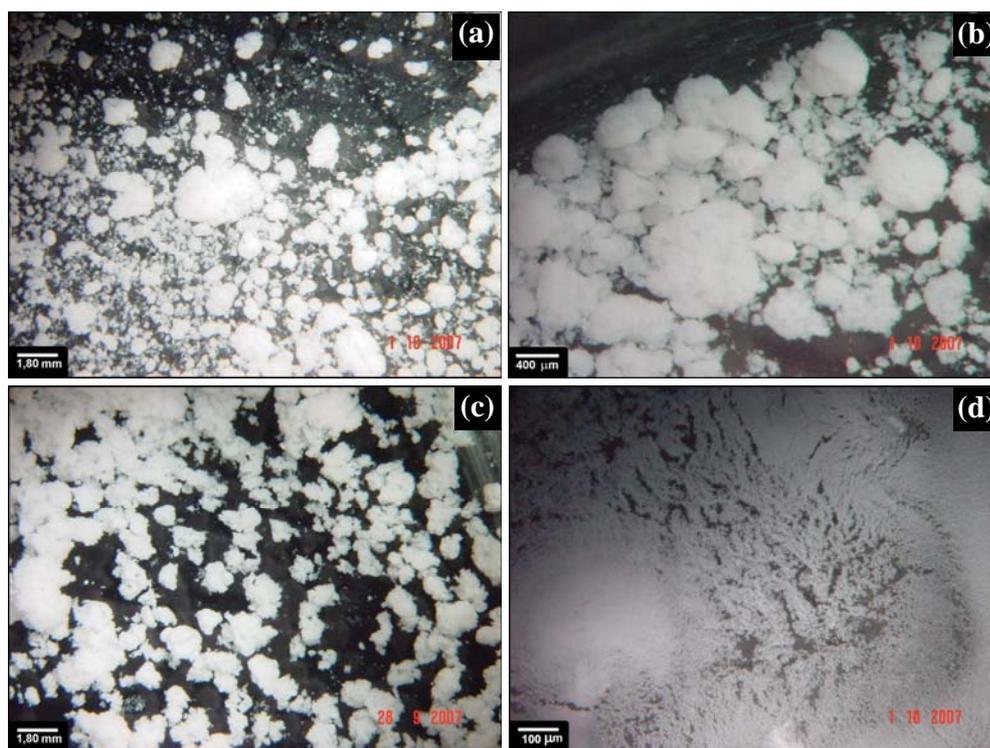


Figura 58. Fotomicrografias de flocos de caulim formados por diferentes polímeros aniônicos. (a e b) polímero aniônico (A110); (c) polímero aniônico (A100); (d) polímero aniônico (A150).

Além das observações em relação às diferentes estruturas de flocos formadas pelos diferentes polímeros estudados, os estudos de floculação de partículas de carvão ativado e caulim

possibilitaram uma seleção adequada de polímeros com diferentes propriedades para utilização nos estudos subsequentes de floculação-flotação. Assim, os polímeros não-iônico (920SH), anfótero (ANF8170), catiônico (C448) e aniônico (A100) foram escolhidos para a continuidade dos estudos em razão de promoverem eficiências de floculação elevadas (acima de 98 %) com geração de flocos com características de tamanhos e velocidades apropriadas para separações sólido-líquido via flotação, bem como, devido ao fato de que foram passíveis de uma caracterização das estruturas e das densidades de cargas das cadeias poliméricas. Complementarmente, os resultados dos estudos de floculação de partículas de carvão ativado e de caulim utilizando diferentes concentrações destes polímeros possibilitaram a determinação das condições ótimas para os estudos posteriores. A Figura 59 mostra os resultados de turbidez residual da suspensão e de velocidade de sedimentação dos flocos de carvão ativado obtidos nestas investigações.

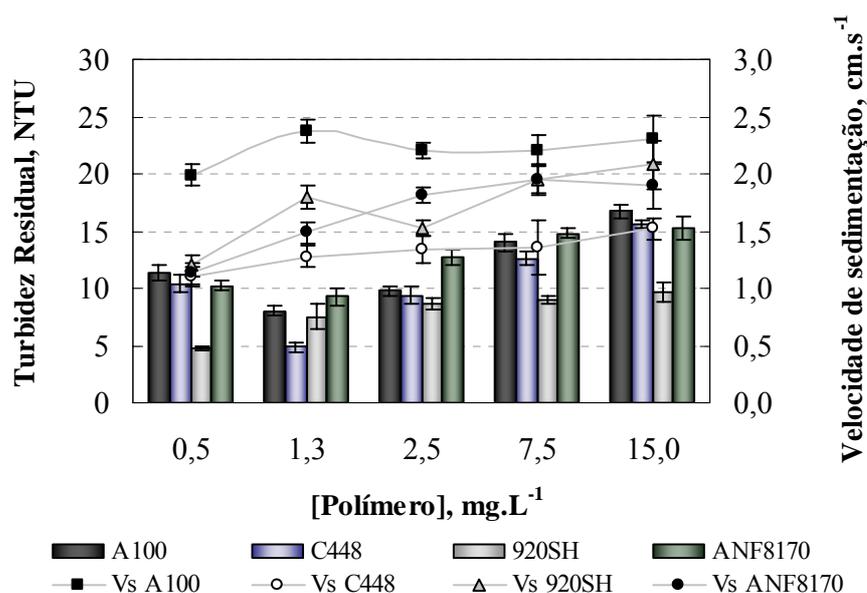


Figura 59. Turbidez residual da suspensão e velocidade de sedimentação dos flocos de carvão ativado em função da concentração dos polímeros aniônico (A100), catiônico (C448), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170). Condições experimentais: T_i : 623 NTU ; [carvão ativado]: 2 g.L⁻¹; V: 0,5 L; T: 24 °C; pH: 7,0.

De acordo com a Figura 59, é possível observar que, com a concentração de 0,5 mg.L⁻¹ (0,25 mg.g⁻¹) do polímero não-iônico (920SH), foram obtidos valores superiores de remoção de

turbidez dos sobrenadantes (aproximadamente 98 %). No caso dos polímeros catiônico (C448), aniônico (A100) e anfótero (ANF8170), a concentração de $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$ ($0,63 \text{ mg.g}^{-1}$) apareceu como ótima com eficiências mais elevadas (99 % para o catiônico e, aproximadamente, 97 % para os demais polímeros).

Os valores médios de velocidade de sedimentação dos flocos mostraram que a concentração de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ gerou flocos mais lentos, entretanto, estes valores não foram muito discrepantes (diferenças de, aproximadamente, $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$), daqueles obtidos com a concentração de $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$ e, por isso, esta concentração continuou sendo considerada a mais adequada para os polímeros catiônico (C448), aniônico (A100) e anfótero (ANF8170).

Os mesmos estudos para o modelo de suspensão de partículas de caulim mostraram as melhores condições para os mesmos polímeros conforme mostra a Figura 60.

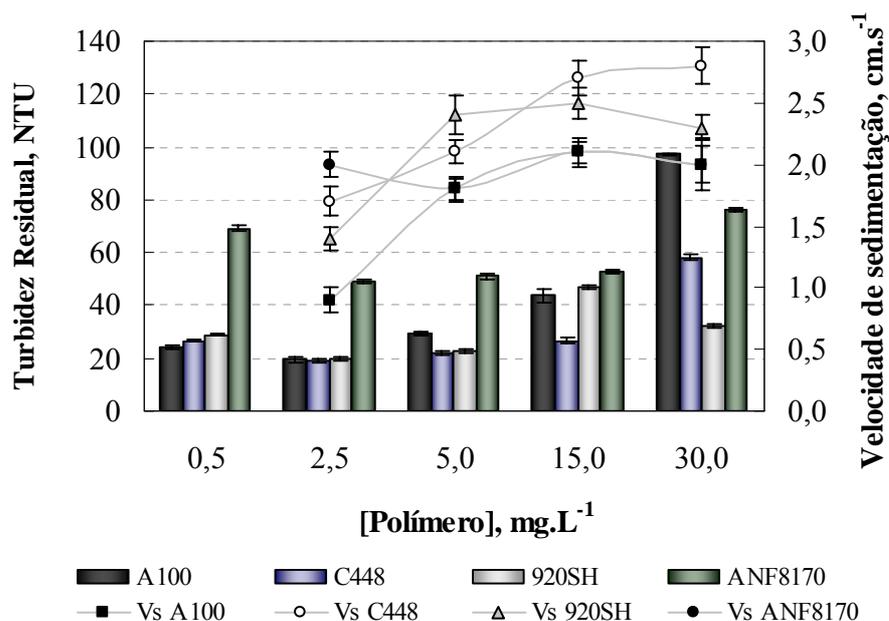


Figura 60. Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de caulim em função da concentração dos polímeros aniônico (A100), catiônico (C448), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170). Condições experimentais: T_i : 2265 NTU; [caulim]: 2 g.L^{-1} ; V: 0,5 L; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; T: 24 °C; pH: 5,0.

De acordo com a Figura 60, todos os polímeros proporcionaram remoções superiores a 99 % na concentração de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ($1,25 \text{ mg.g}^{-1}$). Em alguns casos, os valores de turbidez

residual em função da concentração não variaram de forma expressiva, entretanto, foi possível observar diferenças relevantes nas dimensões dos flocos formados. A Figura 61 ilustra este fato mostrando flocos de caulim formados pela adição do polímero aniônico (A100) nas concentrações de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Estas condições proporcionaram valores médios de turbidez residual similares (24,3 NTU e 19,5 NTU, respectivamente), porém dimensões distintas dos agregados com formação de flocos muito pequenos (na concentração de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) que inviabilizam operações de separação sólido-líquido via flotação ou sedimentação.

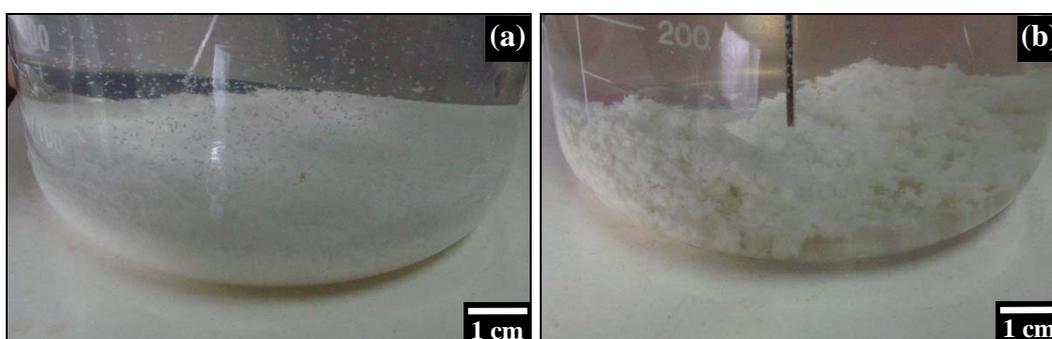


Figura 61. Fotografias de flocos de caulim formados pela adição do polímero aniônico (A100) em distintas concentrações. (a) $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$; (b) $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

5.4.2. Influência do pH da suspensão

Os estudos de floculação de partículas de carvão ativado em função do pH da suspensão confirmaram a influência deste parâmetro na eficiência de agregação das partículas. A partir dos dados obtidos (Figura 62) nestes estudos, foi possível observar que a maioria dos polímeros desempenharam elevadas eficiências floculação (até 93 %) na faixa de pH entre 2,0 e 8,0. Porém, em pH 10,0 as eficiências foram reduzidas em até 55 %, provavelmente, devido às condições não favoráveis para interações entre os polímeros e as partículas.

Consideravelmente, é possível evidenciar que as menores eficiências foram encontradas em valores de pH 10 onde os sítios negativos dos polímeros aniônicos (A100, A110 e A150), anfótero (ANF8170) e não-iônico (920SH) estão mais ativados, propiciando a existência de maiores forças de repulsão entre as suas macromoléculas e as partículas negativas de carvão ativado, ambas mais intensamente carregadas neste pH (potencial zeta de -26,5 mV, -13,8 mV, -25,1 mV, -17,2 mV e -43,9 mV para os polímeros aniônico A100, A110, A150 e anfótero

ANF8170 e partículas de carvão ativado, respectivamente). No caso dos polímeros catiônicos (C448 e C498), que possuem menores cargas positivas, ou até mesmo se encontram neutralizados, exibindo baixas afinidades pelas superfícies das partículas altamente eletronegativas.

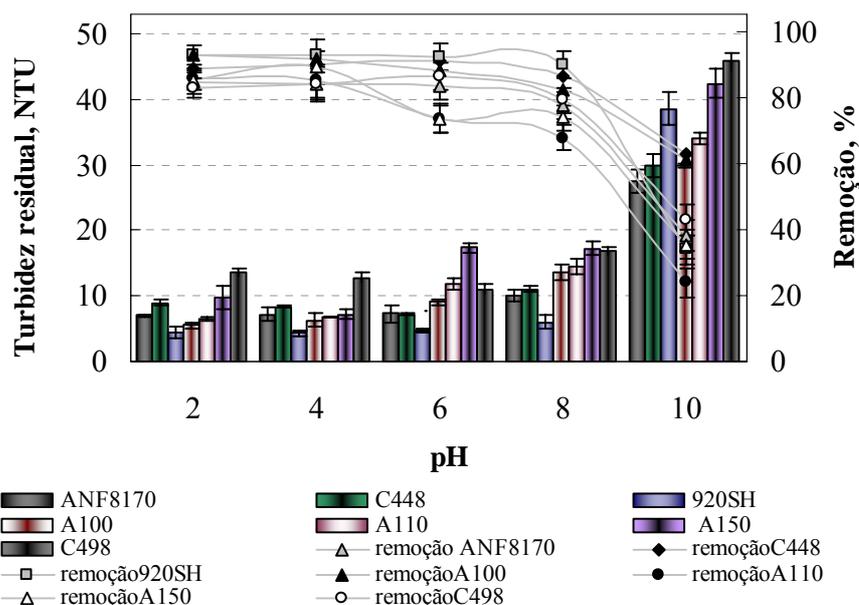


Figura 62. Turbidez residual da suspensão e remoção de partículas de carvão ativado em função do pH. Condições experimentais: [carvão ativado]: 1 g.L⁻¹; [polímeros]: 5 mg.L⁻¹; V: 0,5 L; T: 24 °C; pH_i: 7,2.

5.5. Estudos de caracterização e interatividade de bolhas de ar

5.5.1. Distribuição de tamanhos de bolhas de ar

A caracterização de bolhas mostrou uma distribuição de tamanhos na faixa de 10 µm – 230 µm com um diâmetro médio de 73 µm (Figura 63) com grande parte da população constituída por tamanhos entre 30 – 90 µm. Estes dados são consistentes com resultados de Rodrigues e Rubio (2003) que desenvolveram uma técnica, denominada LTM-Bsizer, para medir distribuições de tamanhos de bolhas de ar geradas por Flotação por Ar Dissolvido (FAD) e que, nas condições similares as do presente estudo, mostraram tamanhos predominantes na faixa de 30 – 70 µm com um diâmetro médio de bolhas de 65 µm. Embora a consistência dos dados seja

evidenciada, é importante enfatizar que o histograma obtido no presente estudo apresentou um leve deslocamento positivo quando comparado aos dados apresentados por estes autores, mostrando maiores incidências de bolhas com diâmetros mais elevados. Este fato, possivelmente, está relacionado à mecanismos de crescimento das bolhas dentro da célula de flotação durante seus percursos de ascensão, indicando que estes crescimentos também podem ocorrer nas estruturas dos flocos aerados.

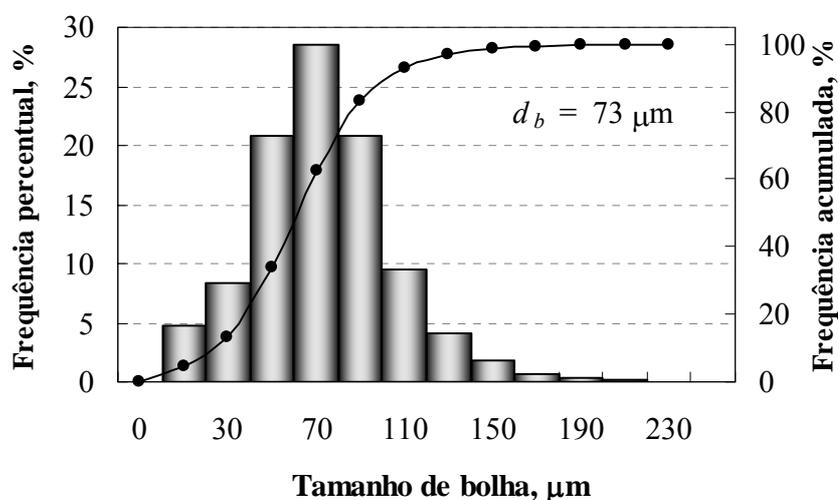


Figura 63. Distribuição de tamanhos de bolhas geradas na flotação por ar dissolvido (FAD).

Condições experimentais: V : 2 L; P_s : 4 atm; razão A/S: $0,02 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$. Dados estatísticos:

media: $73 \mu\text{m}$; mínimo: $8 \mu\text{m}$ e máximo: $222 \mu\text{m}$.

5.5.2. Potencial zeta de bolhas de ar

Os resultados de potencial zeta das partículas esféricas de vidro (Figura 64), medidos em diferentes localizações ao longo da profundidade da célula eletroforética modificada, permitiram determinar o nível estacionário da mesma para a realização adequada das medidas de potencial zeta de bolhas de ar. Estes dados foram comparados com outros obtidos pela técnica de eletroforese a Laser, cujos resultados mostraram um potencial zeta médio $-51,6 \text{ mV}$ ($\pm 5,8 \text{ mV}$) em pH 5,6. Este valor concordou com dados apresentados por Somasundaran (2005) de, aproximadamente, -45 mV em pH 6,0 para partículas similares em condições semelhantes às utilizadas no presente estudo.

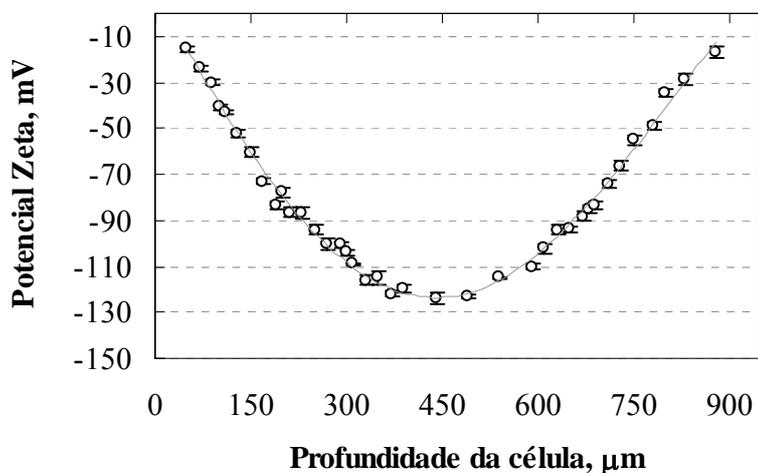


Figura 64. Distribuição de potencial zeta de partículas esféricas de vidro ao longo da profundidade da célula eletroforética para determinação do nível estacionário.

A partir do conjunto de dados obtidos, foi constatado que o plano estacionário da célula eletroforética estava localizado na região posicionada em 115 μm e 130 μm distante das paredes internas da célula. Uma consideração importante, é que estes valores diferiram razoavelmente do valor teórico de 223 μm , obtido por equacionamentos matemáticos das previsões teóricas (Hunter, 2001). Entretanto, estas diferenças são muito frequentes e, normalmente, encontradas por outros autores como Yang et al. (2001) que usaram uma célula eletroforética similar à utilizada no presente trabalho. Estes autores relataram diferenças entre os dados medidos e teóricos que, provavelmente, estariam relacionadas a imperfeições na profundidade da célula. Assim, diante de todos os resultados e considerações, uma das posições determinadas (130 μm) foi selecionada e fixada como nível estacionário para todas as medidas de mobilidade eletroforética das bolhas.

Os dados obtidos de potencial zeta das bolhas de ar em água em função do pH concordaram com os resultados apresentados por Li e Somasundaran (1992) que também mostraram um ponto isoelétrico em, aproximadamente, pH 2,0 e valores de densidade de carga negativa para toda a faixa de pH estudada (2,0 – 12,0). A mesma tendência dos resultados, obtidos em condições similares, foi apresentada por Yang et al. (2001) com algumas diferenças que estão, provavelmente, relacionadas às distintas técnicas experimentais utilizadas (Najafi et al., 2007). Estes resultados comparativos são mostrados na Figura 65 com as variações nas cargas superficiais das bolhas de ar que, de acordo com Yang et al. (2001), podem ser decorrentes de

adsorções de ânions OH^- e/ou desorções de cátions H^+ , de modo que elevações nas concentrações de íons H^+ , aumentam as adsorções destes íons na interface gás-líquido e, conseqüentemente, reduzem o potencial zeta da superfície negativa.

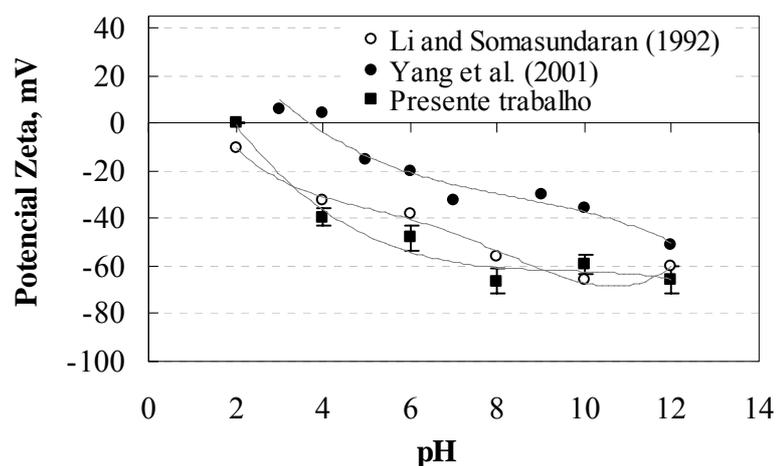


Figura 65. Potencial zeta de bolhas de ar em função do pH da água, obtidas por diferentes autores. $[\text{NaCl}]$: 1×10^{-2} M

Os estudos de potencial zeta de bolhas de ar em soluções de poliacrilamidas mostraram uma influência importante da presença destas macromoléculas no meio aquoso. Os resultados de potencial zeta de bolhas na presença de polímero aniônico (A100) comparados àqueles obtidos para bolhas de ar em águas (Figura 66) mostraram um claro efeito da carga do polímero sobre a carga negativa das bolhas de ar. A carga aumentou na faixa de pH de 2,0 à 8,0, devido à uma adsorção das macromoléculas poliméricas resultando em um estendimento das cadeias aniônicas para a solução. Acima do pH 8,0, a carga superficial negativa das bolhas foi reduzida, alcançando um valor de potencial zeta similar àquele obtido para o pH 12,0, provavelmente, devido a um mecanismo de hidrólise muito dependente do pH do meio (Holmberg et al., 2002) ou a um mecanismo *salting out* das macromoléculas poliméricas em meio alcalino. Assim, é possível constatar que na presença de poliacrilamidas aniônicas, as bolhas são cobertas pelas macromoléculas gerando uma densidade de carga negativa altamente dependente do pH do meio.

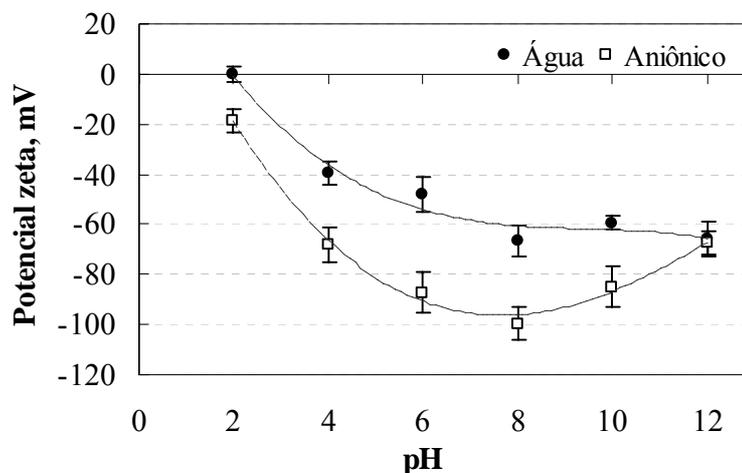


Figura 66. Potencial zeta de bolhas de ar em água e em solução de polímero aniônico (A100).
 [A100]: 10 mg.L^{-1} ; [NaCl]: $1 \times 10^{-2} \text{ M}$; T: 25° C .

Seguindo a mesma tendência que em água, o potencial zeta das bolhas de ar em solução de poliacrilamida não-iônica (920SH) mostraram uma densidade de carga negativa (Figura 67) cujos valores variaram entre -12 mV à -93 mV . Assim, é possível evidenciar que a tendência geral permaneceu similar à obtida sem o polímero, porém com um aumento na carga negativa das bolhas de ar, de modo que em alguns valores de pH, tais como 6,0 e 8,0, o potencial zeta não apresentou variação importante. Estes resultados concordam com os estudos de caracterização das macromoléculas que mostraram um potencial zeta negativo para este polímero em, praticamente, toda a faixa de pH avaliada, possivelmente, decorrente da presença de grupos aniônicos no corpo das cadeias poliméricas originados em reações de hidrólise muito comuns durante os processos de polimerização destes reagentes e/ou em função do pH da solução.

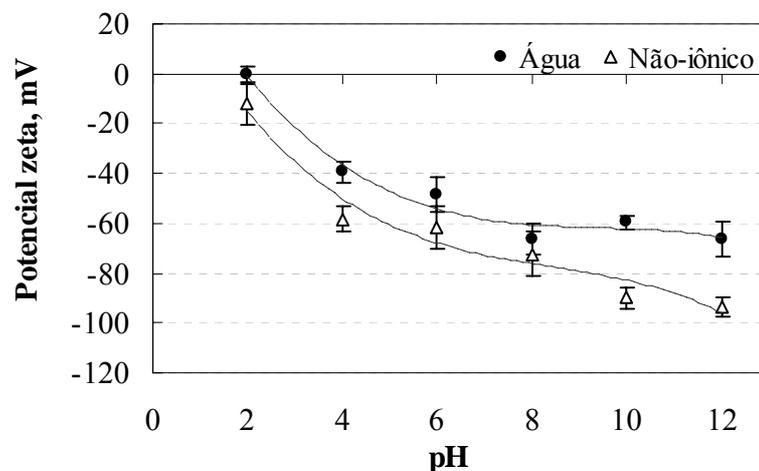


Figura 67. Potencial zeta de bolhas de ar em água e em solução de polímero não-iônico (920SH).
 [920SH]: 10 mg.L^{-1} ; [NaCl]: $1 \times 10^{-2} \text{ M}$; T: 25° C .

Similarmente, a Figura 68 mostra um comparativo do potencial zeta de bolhas de ar em água e na presença de uma poliacrilamida anfótera com valores também negativos ao longo da faixa de pH investigada, variando de -6 mV à -67 mV. Embora estas macromoléculas também resultaram em uma elevação das cargas negativas das bolhas, não houve modificação no ponto isoelétrico que mostrou permanecer em, aproximadamente pH 2,0. Estes resultados também confirmam os estudos de potencial zeta das macromoléculas poliméricas evidenciando que esta poliacrilamida possui um desbalanço de grupos iônicos com maior concentração de grupos aniônicos do que catiônicos, de modo que os sítios negativos das cadeias foram ativados com o aumento do pH aumentando a carga negativa das bolhas de ar até um valor de pH onde o potencial zeta das macromoléculas decresceu (como, por exemplo, para o pH 12,0), da mesma forma como obtida nos estudos anteriores de caracterização das macromoléculas.

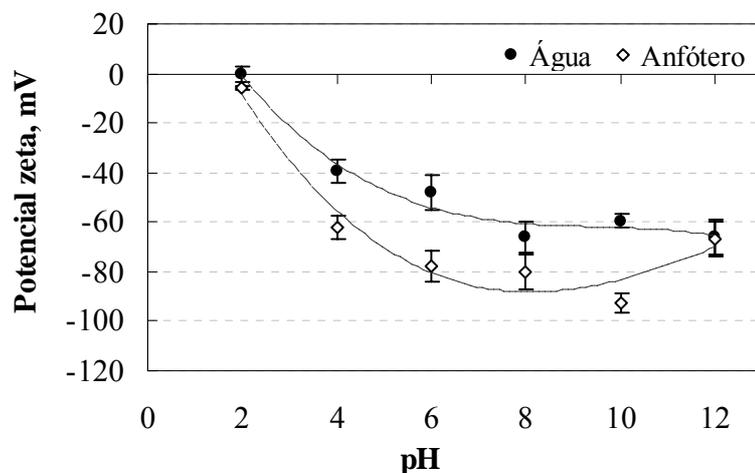


Figura 68. Potencial zeta de bolhas de ar em água e em solução de polímero anfótero (ANF8170).
[ANF8170]: 10 mg.L^{-1} ; [NaCl]: $1 \times 10^{-2} \text{ M}$; T: 25° C .

Em contraste a todos os efeitos ocasionados pelos polímeros anteriores, o polímero catiônico causou uma reversão na carga superficial das bolhas de ar, tornando estas positivas em uma faixa específica de pH, alterando o ponto isoelétrico para pH 8,0. A Figura 69 mostra estes resultados onde é possível observar que as bolhas de ar alcançaram um potencial zeta máximo de +44 mV para o pH 4,0 mostrando que as cadeias poliméricas catiônicas são altamente positivas e facilmente adsorvidas sobre as bolhas de ar, provavelmente, devido aos mesmos mecanismos já citados para os outros polímeros, ocasionando a reversão de cargas observada.

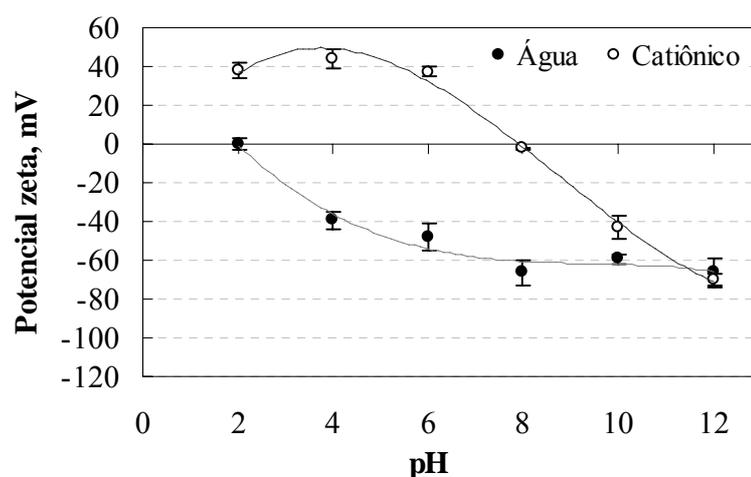


Figura 69. Potencial zeta de bolhas de ar em água e em solução de polímero catiônico (C448).
[C448]: 10 mg.L^{-1} ; [NaCl]: $1 \times 10^{-2} \text{ M}$; T: 25° C .

5.5.3. Nucleação de bolhas de ar em partículas hidrofílicas de quartzo

i. Nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar

Os estudos de nucleação de bolhas de ar sobre partículas hidrofílicas de quartzo possibilitaram observar e registrar a ocorrência deste fenômeno na presença de diferentes fases líquidas juntamente com o crescimento e coalescência de bolhas de ar. Estas investigações comprovam a existência destes mecanismos (mesmo sobre superfícies hidrofílicas) que podem ser influentes na origem de bolhas grandes (aderidas e aprisionadas) nas estruturas dos flocos aerados e que desempenham função importante nas elevadas velocidades de ascensão destes agregados.

A Figura 70 mostra o diâmetro de bolhas de ar em função do tempo de crescimento das mesmas sobre superfícies de partículas de quartzo em diferentes fases líquidas.

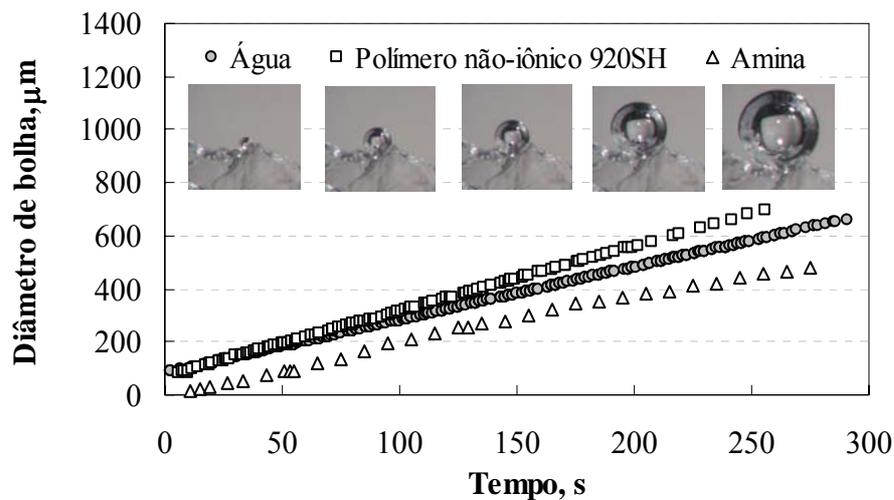


Figura 70. Diâmetro de bolhas de ar em função do tempo de crescimento após nucleação sobre a superfície hidrofílica de quartzo em diferentes fases líquidas. [polímero não-iônico 920SH]:

10 mg.L⁻¹; [surfactante DF250]: 30 mg.L⁻¹; [amina Flotigan EDA]: 50 mg.L⁻¹.

A partir dos dados da Figura 70 é possível observar que as bolhas de ar apresentaram uma maior tendência de crescimento na presença de solução polimérica. Este fato pode ser devido à adsorção das macromoléculas poliméricas na superfície das bolhas de ar resultando em uma camada de macromoléculas adsorvidas que, devido à presença de grupos hidrofóbicos,

potencializam a migração do gás dissolvido para a interface gás-líquido (bolha-solução) facilitando a transferência de massa para a fase gasosa.

Do mesmo modo, uma adsorção de moléculas de amina sobre a superfície das bolhas de ar pode ocorrer na interface gás-líquido (Eastoe e Dalton, 2000, Jones et al., 1999a), porém, neste caso, devido a elevada hidrofobicidade destas moléculas, possivelmente, ocorreu uma forte afinidade e conseqüente adsorção, resultando em uma espessa camada de moléculas de amina na superfície das bolhas criando uma espécie de película (barreira) que dificultou a transferência de massa na interface gás-líquido e, portanto, um crescimento mais lento das bolhas de ar.

Por outro lado, a presença de moléculas do tensoativo (DF250) mostrou claramente que a ocorrência do fenômeno de nucleação foi reduzida, impossibilitando a obtenção de uma quantidade expressiva de dados como obtida nas demais fases líquidas. Por esta razão, embora estes estudos obtiveram alguns dados nestas condições, o presente trabalho considerou que os resultados das investigações posteriores (com adesão e crescimento de microbolhas) foram mais satisfatórios para realizar as comparações almejadas.

Outra observação importante foi que em solução de tensoativo (DF250) o desprendimento das bolhas de ar da superfície da partícula foi facilitado reduzindo o tempo de ocorrência do crescimento das bolhas. Este fato, possivelmente, esteve associado à redução da tensão superficial do líquido aliada à hidroflicidade da superfície sólida que adquirem uma leve hidrofobicidade com as moléculas de tensoativo e, assim, a afinidade da bolha pela partícula foi baixa e as propriedades físicas do meio líquido facilitaram a saída do ar promovendo uma redução no tempo para ocorrer o desprendimento da bolha de ar da superfície da partícula. A Figura 71 mostra imagens comparativas de períodos de desprendimento de bolhas de ar sobre partículas de quartzo em água e em solução de tensoativo (DF250).

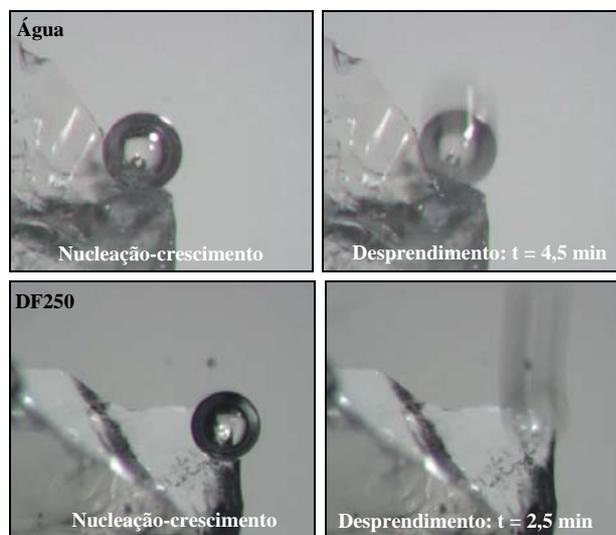


Figura 71. Imagens de nucleação seguida de crescimento e desprendimento das bolhas de ar (água e solução de tensoativo DF250; 30 mg.L⁻¹).

Outro fato importante observado foi o fenômeno de coalescência de bolhas de ar provenientes dos crescimentos de duas ou mais bolhas que aumentaram seus diâmetros resultando em uma aproximação e conseqüente coalescência das mesmas. A combinação destes dois fenômenos (nucleação e coalescência) apresenta extrema importância e explica a causa potencial para a geração de bolhas grandes nas estruturas dos flocos aerados que conferem elevadas velocidades de ascensão aos mesmos. As Figuras 72 e 73 mostram imagens capturadas durante a ocorrência deste conjunto de fenômenos (nucleação-crescimento-coalescência).



Figura 72. Imagens fotográficas dos fenômenos de nucleação seguidos de crescimento e coalescência de bolhas de ar sobre uma partícula de quartzo em água.

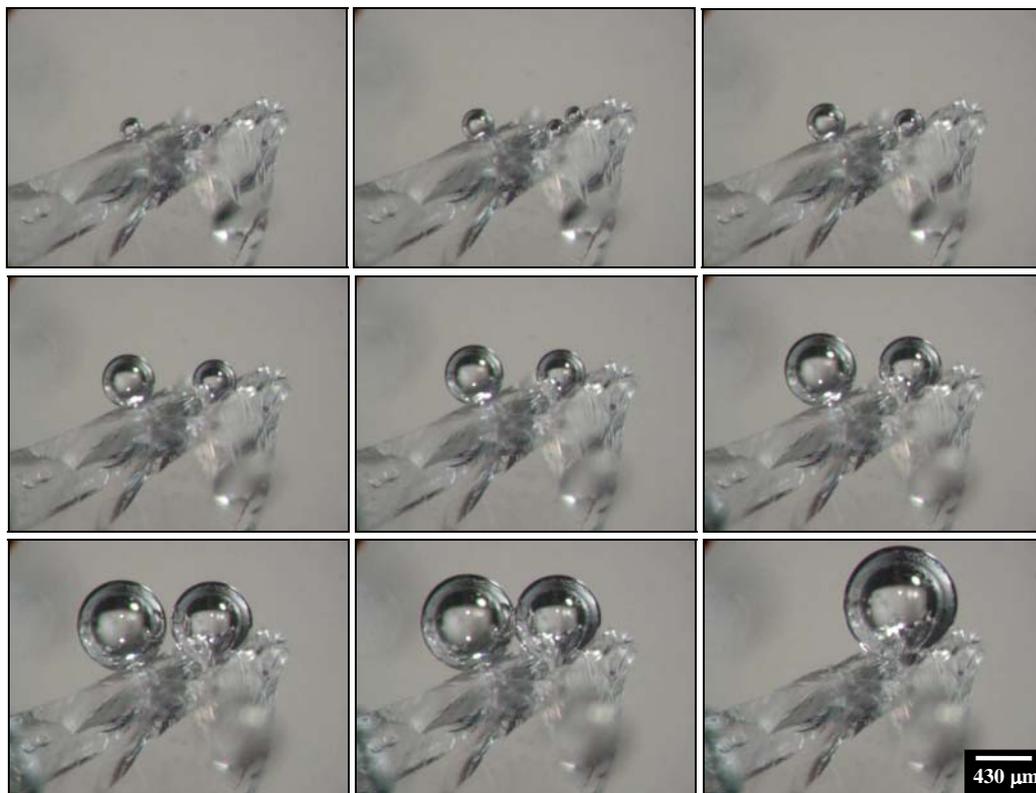


Figura 73. Imagens fotográficas dos fenômenos de nucleação seguidos de crescimento e coalescência de bolhas de ar sobre uma partícula de quartzo em solução de polímero (920SH; 10 mg.L^{-1}).

As medidas de ângulo de contato entre bolhas de ar, superfície da partícula de quartzo e meio líquido mostraram que as moléculas em solução foram adsorvidas na superfície das partículas, resultando em uma diminuição do ângulo de contato entre as três fases, conforme mostra a Figura 74. Estes resultados mostraram claramente que o menor ângulo de contato (10°) ocorreu entre a bolha/partícula/água, devido ao fato de que as partículas são altamente hidrofílicas. Por outro lado, na presença de moléculas de polímero e tensoativo houve uma elevação nos valores dos ângulos de contato entre as três fases (14° e 24° , respectivamente) devido à adsorção destas moléculas na superfície da partícula que alterou (diminuiu) a hidrofílicidade do sólido devido à contribuição de grupos hidrofóbicos presentes nas cadeias moleculares destes reagentes. Este efeito foi observado com grande intensidade quando a fase líquida foi constituída por moléculas de amina que são altamente hidrofóbicas e apresentam elevadas capacidades de adsorção sobre superfícies de silicatos como, por exemplo, o quartzo e,

por isso, promoveram maior hidrofobização e conseqüente afinidade pela fase gasosa (bolha de ar) resultando em uma elevação do ângulo de contato (47°) entre as fases.

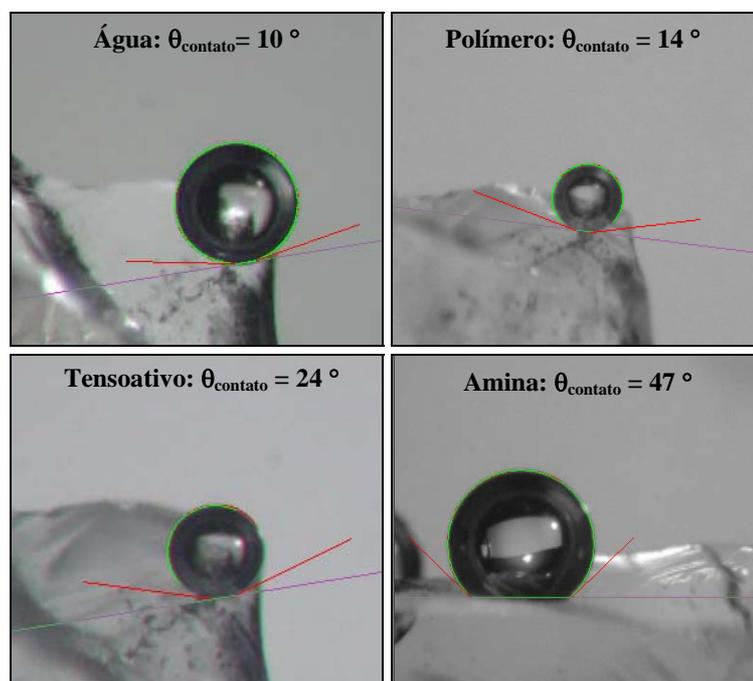


Figura 74. Imagens fotográficas com medidas de ângulos de contato entre bolha de ar/partícula/líquido. [polímero 920SH]: 10 mg.L^{-1} ; [tensoativo DF250]: 30 mg.L^{-1} ; [amina]: 50 mg.L^{-1} .

Todos os fenômenos de nucleação observados nestes estudos foram caracterizados pela nucleação não-clássica (ou tipo IV) onde não existem barreiras energéticas a serem superadas para ocorrer a nucleação devido às cavidades pré-existentes de gás na superfície das partículas que fornecem um recurso estável para a nucleação de bolhas com sustentação de um ciclo de nucleação que diminui com a redução dos níveis de supersaturação (Jones et al., 1999a, Jones et al., 1999b). Assim, as bolhas quantificadas no presente estudo foram decorrentes destes mecanismos de nucleação que permitiram um crescimento mais acentuado das bolhas e, conseqüente, análise de imagens. Entretanto, pequenas bolhas também foram observadas, com iguais tamanhos, tempos para aparecer (*waiting time* ou *delay time* de, aproximadamente 6 s em água) e tempos para desprender da partícula, que após nucleação em cavidades micrométricas (poros), desprenderam e ascenderam para a superfície do líquido ou aderiram na partícula ou em

bolhas de ar já formadas nesta superfície contribuindo para o crescimento das mesmas. Estas constatações concordaram com investigações de Burman (1974) citado por Jones et al. (1999a) que observou a produção de bolhas de dióxido de carbono originadas em uma ponta de um capilar de vidro em uma solução supersaturada e reportou que o crescimento foi contínuo com dados que mostraram que sucessivas bolhas cresceram de forma similar, com iguais tamanhos, tempos para crescer, desprender reaparecer (*waiting time* ou *delay time*). Assim, estas observações também ratificam a importância dos mecanismos de nucleação de bolhas de ar nas estruturas dos flocos aerados que contribuem de forma importante para um crescimento e coalescência de bolhas nos mesmos.

ii. Adesão, crescimento e coalescência de bolhas de ar

Os estudos de adesão de microbolhas de ar em partículas de quartzo seguida por fenômenos de crescimento na superfície das mesmas mostraram que os diferentes comportamentos estão de acordo com os resultados anteriormente obtidos nos estudos de nucleação-crescimento de bolhas as mesmas superfícies. Neste caso, as imagens obtidas mostraram que as bolhas de ar cresceram expressivamente apresentando maiores facilidades de crescimento e coalescência quando os meios líquidos foram água e solução polimérica. As Figuras 75 e 76 mostram a adesão de microbolhas de ar seguida de crescimento acentuado decorrente do conjunto de fenômenos de crescimento-coalescência de bolhas de ar.

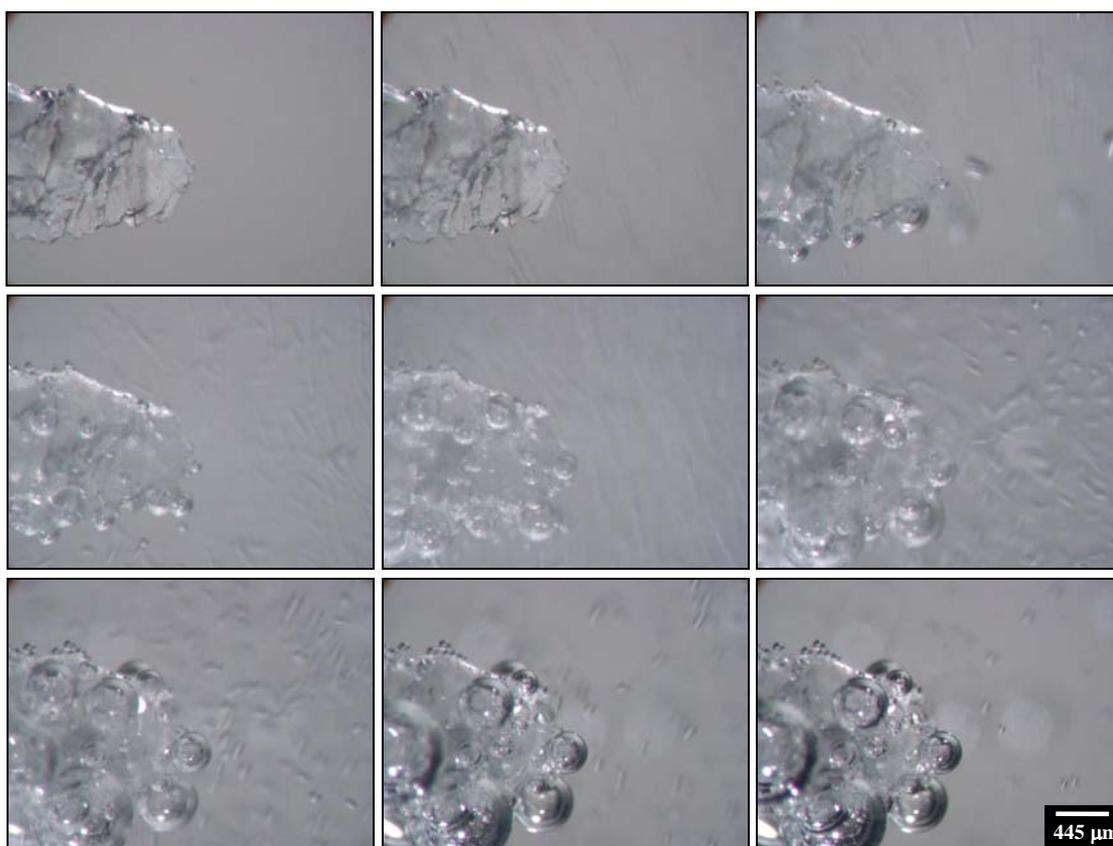


Figura 75. Imagens fotográficas dos fenômenos de adesão, crescimento e coalescência de bolhas de ar na superfície de uma partícula de quartzo em água.

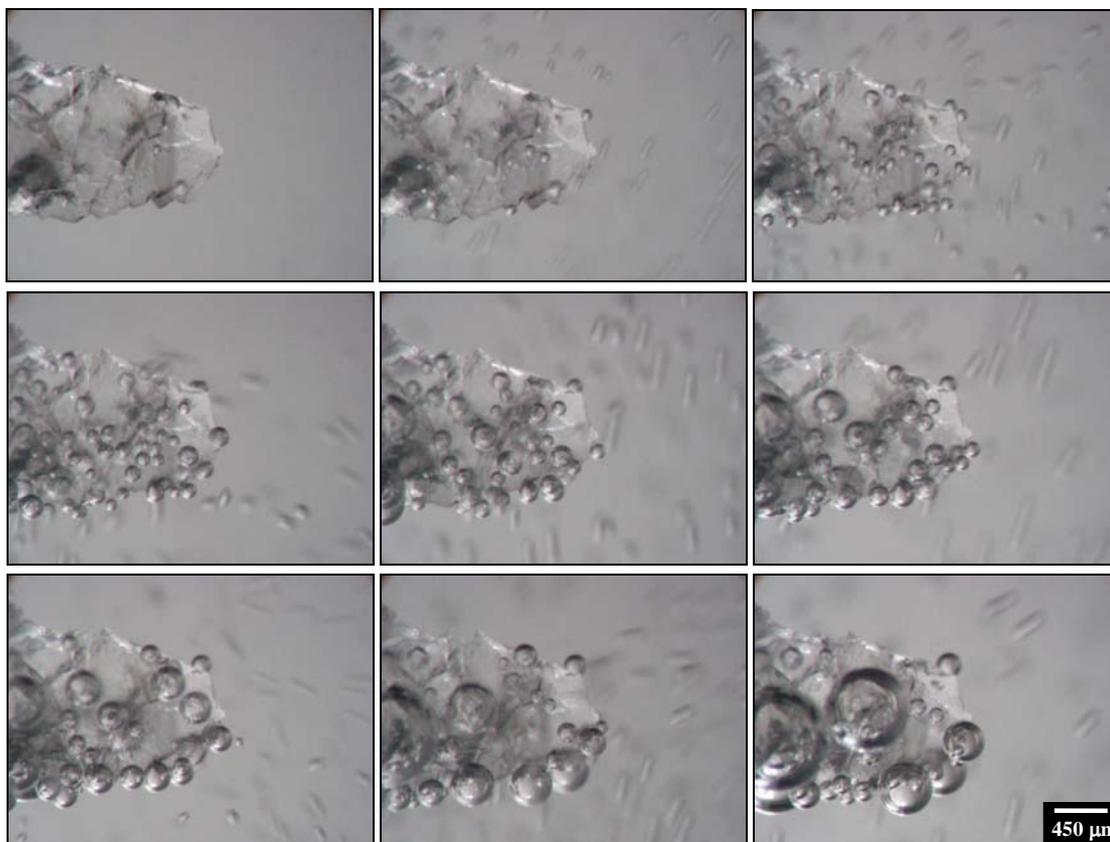


Figura 76. Imagens fotográficas dos fenômenos de adesão, crescimento e coalescência de bolhas de ar na superfície de uma partícula de quartzo em solução de polímero não-iônico (920SH; 10 mg.L⁻¹).

Em contraste às condições anteriores, quando a fase líquida foi constituída por solução de tensoativo (DF250), os eventos de crescimento foram evidenciados, porém de forma mais tênue, e os fenômenos de coalescência não foram evidenciados. Este fato é decorrente da redução da tensão superficial (57,9 mN.m⁻¹) do líquido ocasionada pela ação das moléculas tensoativas e concorda com autores (Cho e Laskowski, 2002, Cho, 2002, Grau et al., 2005, Laskowski et al., 2003) que mostraram concentrações críticas de coalescência similares à concentração utilizada no presente estudo. Este diferencial pode ser constatado nas imagens da Figura 77, onde um crescimento mais tênue das bolhas de ar pode ser evidenciado juntamente com a ausência de coalescência das mesmas reduzindo a incidência de bolhas grandes na superfície da partícula quando comparado aos estudos com água e solução polimérica. Estes resultados também explicam as baixas velocidades de ascensão dos flocos gerados nos estudos de floculação-

flotação, em sistema de fluxo contínuo, na presença do mesmo tipo e concentração do reagente tensoativo (DF250) ratificando que os mecanismos de nucleação-crescimento e coalescência de bolhas são cruciais para a geração dos flocos nos processos de floculação-flotação.

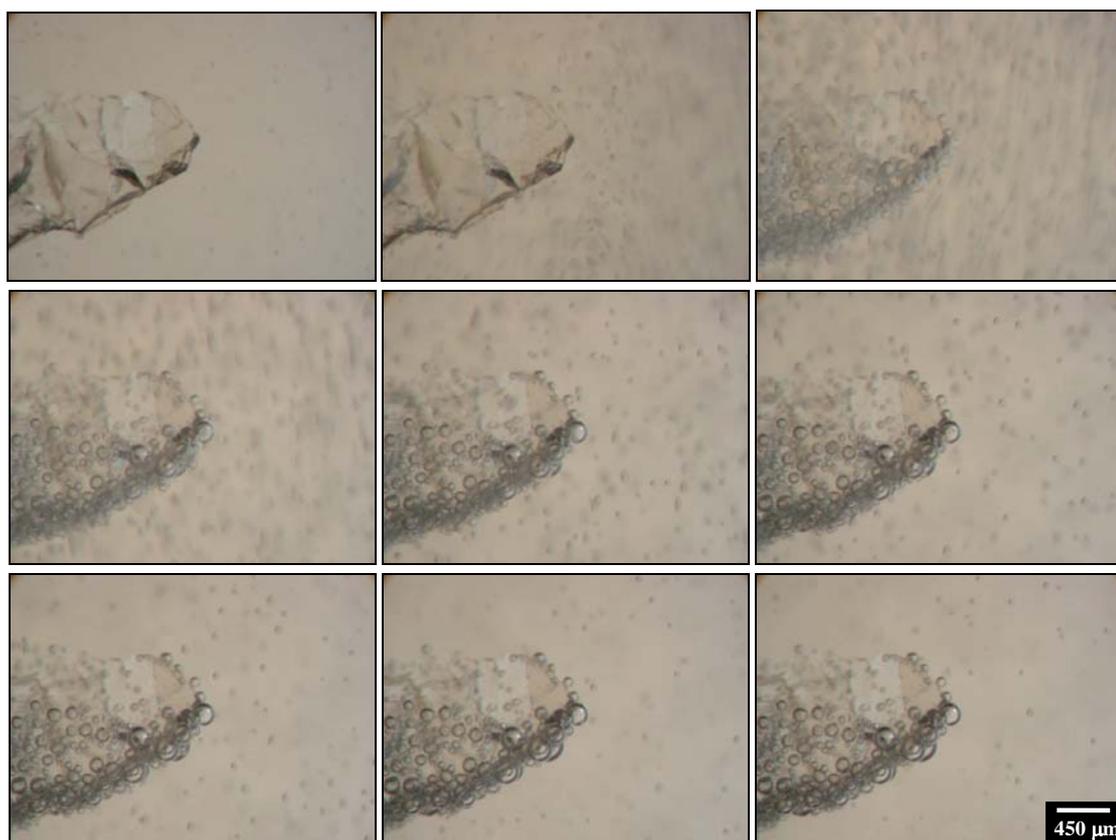


Figura 77. Imagens fotográficas dos fenômenos de adesão e crescimento de bolhas de ar na superfície de uma partícula de quartzo em solução de tensoativo (DF250; 30 mg.L⁻¹).

O mesmo efeito tensoativo foi evidenciado com a solução de amina, entretanto, neste caso, além da ausência dos fenômenos de coalescência, o crescimento das bolhas de ar foi reduzido (Figura 78) concordando com os dados anteriormente mostrados e discutidos com base na possível formação de uma camada consistente de moléculas hidrofóbicas de amina fortemente adsorvidas na superfície das bolhas de ar que dificultou a transferência de massa gasosa na interface ar-líquido.

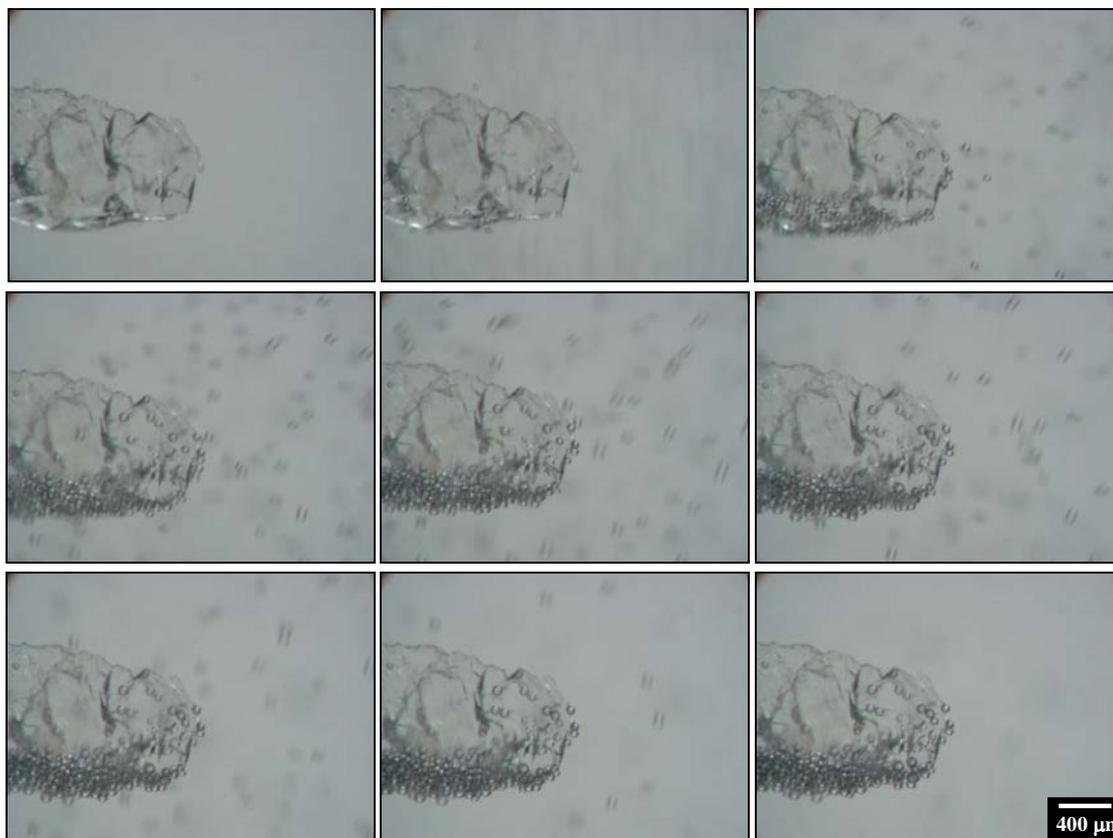


Figura 78. Imagens fotográficas dos fenômenos de adesão e nucleação de bolhas de ar na superfície de uma partícula de quartzo em solução de amina (50 mg.L^{-1}).

5.6. Floculação-Flotação por Ar dissolvido (FAD) - Sistemas em batelada

5.6.1. Influência do tipo de polímero

i. Partículas de carvão ativado

Nos estudos de agregação-separação de partículas de carvão ativado, o polímero aniônico A100 mostrou eficiências de remoção de partículas elevadas (99 %) conferindo valores baixos de turbidez residual (8,3 NTU) ao líquido subnadante. Os flocos de carvão ativado formados apresentaram uma distribuição de velocidades de ascensão na faixa de $25 - 85 \text{ m.h}^{-1}$, predominando os valores entre $55 - 65 \text{ m.h}^{-1}$ enquanto que alguns flocos rápidos (85 m.h^{-1}) indicaram a formação de flocos aerados (Figura 79).

Nos fluxos de agregados, os flocos tiveram uma ampla distribuição de tamanhos na faixa de $0,7 - 3,3 \text{ mm}$, sendo a maioria ($> 80 \%$) inferior a $1,9 \text{ mm}$ enquanto que 10% da população

apresentou tamanhos entre 2,3 – 3,3 mm (Figura 79). Estes dados mostraram que este polímero induziu um bom crescimento dos flocos primários concordando com as observações descritas na caracterização microscópica dos flocos nos estudos de floculação. Ainda, estes agregados formados mostraram estruturas levemente abertas contendo muitas partículas que caracterizaram valores médios de fator de forma, dimensão fractal e densidade de $0,8 (\pm 0,07)$; $1,2 (\pm 0,03)$ e $0,98 \text{ g.cm}^{-3} (\pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3})$, respectivamente. Estes dados concordam com aqueles obtidos nos estudos de floculação de partículas de carvão ativado e mostram que a presença de bolhas nas estruturas dos flocos não causou variações importantes sobre os parâmetros de fator de forma e dimensão fractal contribuindo para ratificar as evidências de que o volume espacial de ar nos flocos é o parâmetro de maior influência no mecanismo de geração de flocos aerados.

Observações importantes obtidas pelas microfotografias do sistema multifásico formado revelaram a existência de muitas microbolhas na estrutura dos flocos, sendo os flocos mais rápidos constituídos por bolhas de tamanhos maiores que apareceram aderidas e aprisionadas na estrutura dos mesmos garantindo as maiores velocidades de ascensão. As Figuras 80 e 81 mostram claramente exemplos destes flocos aerados com detalhes para as bolhas maiores contidas nas estruturas.

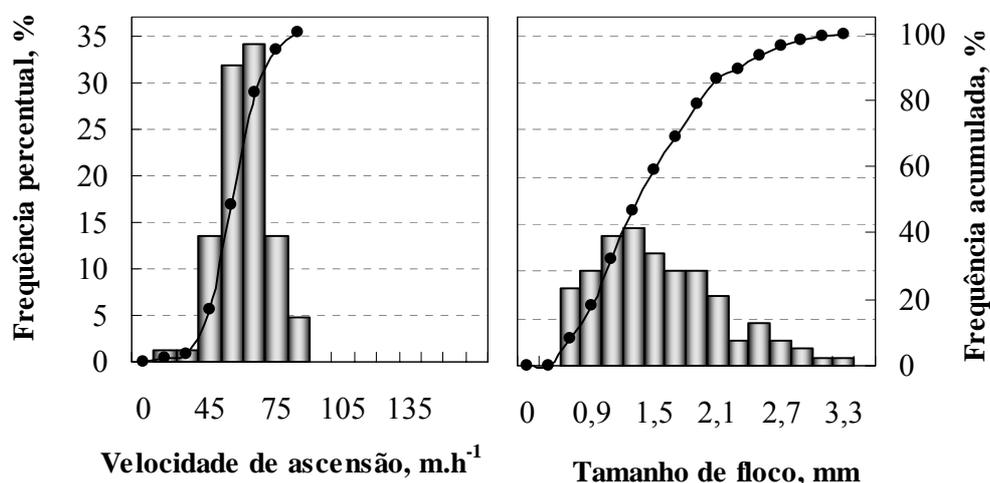


Figura 79. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de carvão ativado formados pelo polímero aniônico (A100). Condições experimentais: [carvão ativado]: $1,25 \text{ g.L}^{-1}$; V : 2 L; [A100]: $0,63 \text{ mg.g}^{-1}$; P_s : 4 atm; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$.

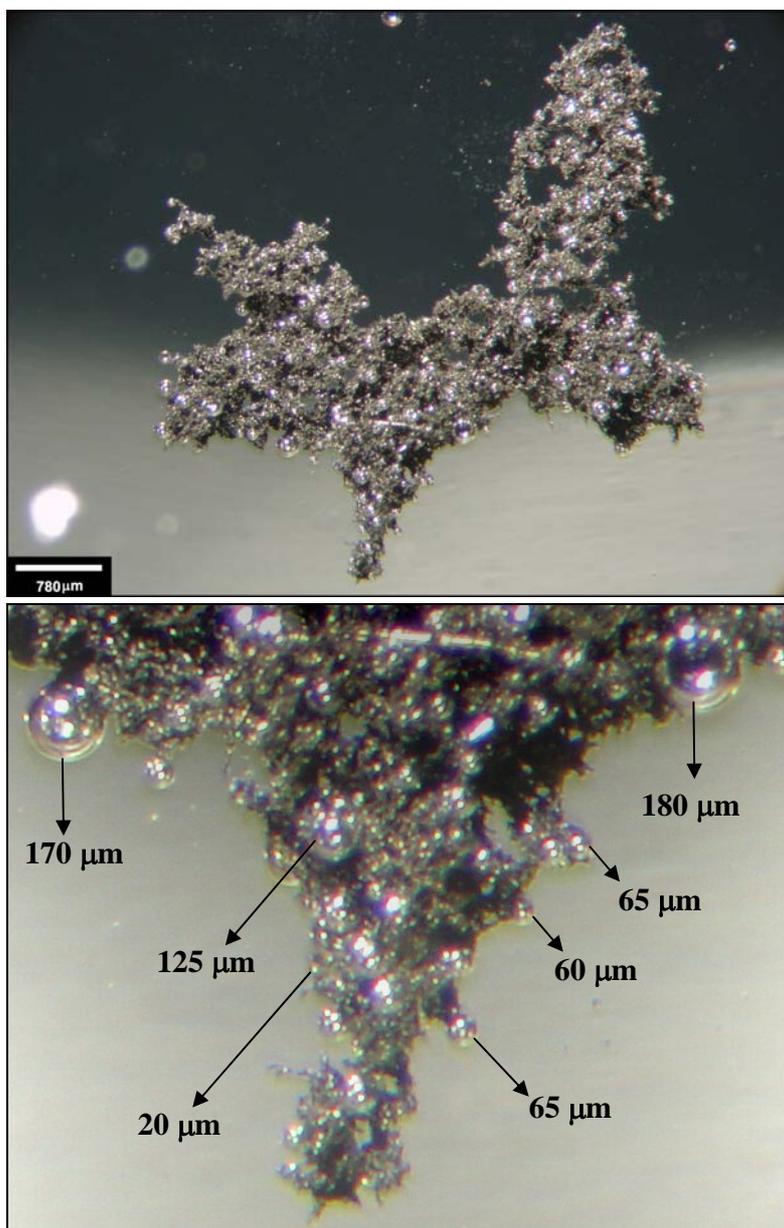


Figura 80. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero aniônico (A100).

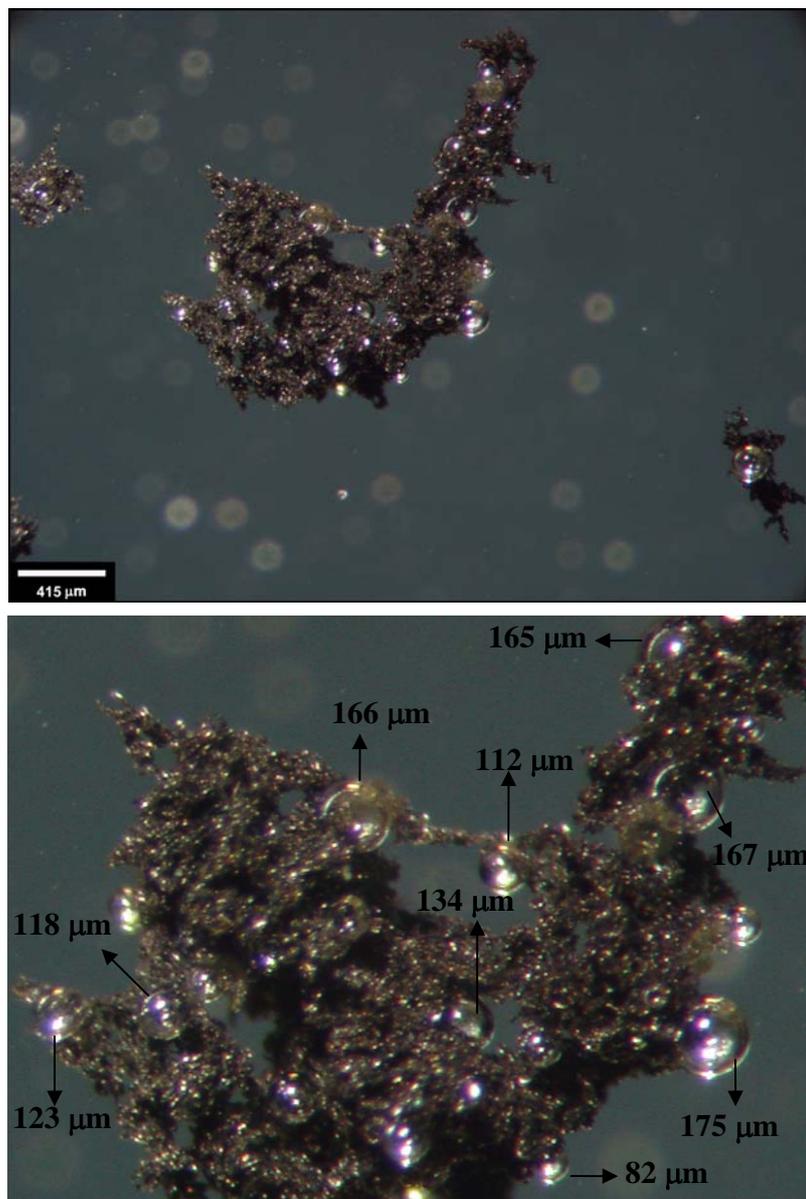


Figura 81. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero aniônico (A100).

Os mesmos estudos utilizando o polímero não-iônico (920SH), também possibilitaram elevadas remoções (99 %) das partículas de carvão ativado, conferindo valores de turbidez residual de 7,5 NTU à suspensão. Este polímero possibilitou a geração de flocos com uma distribuição de velocidades de ascensão mais ampla na faixa de 35 – 145 m.h⁻¹ mostrando novamente a presença de flocos aerados neste sistema. A partir da Figura 82 é possível observar

que estes flocos mais velozes ($85 - 145 \text{ m.h}^{-1}$) representaram, aproximadamente, 10 % dos agregados. Ainda, a população avaliada apresentou valores médios de fator de forma, dimensão fractal e densidade de $0,8 (\pm 0,08)$; $1,2 (\pm 0,05)$; $0,98 \text{ g.cm}^{-3} (\pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3})$ e uma distribuição de tamanhos na faixa de $0,5 - 3,1 \text{ mm}$ contendo 10 % dos agregados na faixa de $1,9 - 3,1 \text{ mm}$.

Da mesma forma, os resultados obtidos nestes estudos mostraram que os flocos aerados apresentaram grandes bolhas de ar aderidas e aprisionadas em toda a estrutura confirmando o fato de que o volume espacial de ar nos flocos é um fator primordial para a geração de flocos aerados. As Figuras 83 e 84 mostram estes flocos com detalhes para os tamanhos de bolhas grandes aderidas e aprisionadas nas estruturas e que, provavelmente, são decorrentes de mecanismos de nucleação e coalescência de bolhas de ar nos agregados.

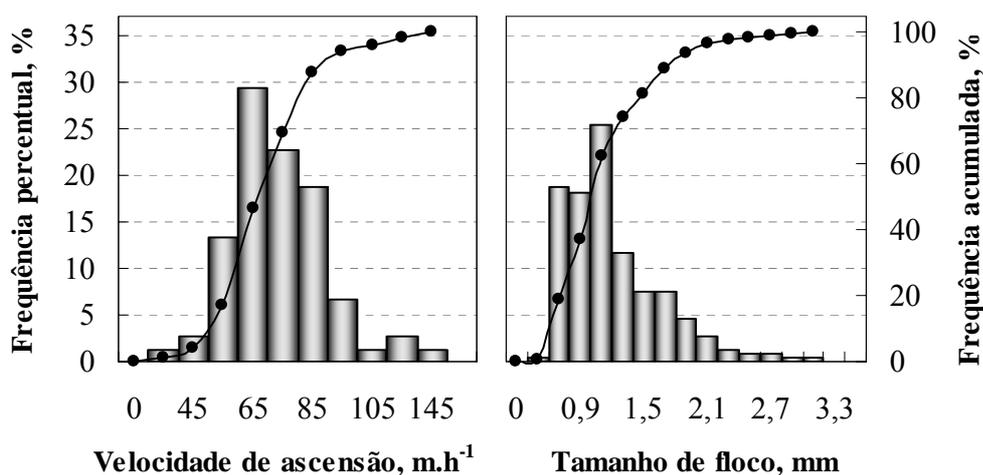


Figura 82. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de carvão ativado formados pelo polímero não-iônico (920SH). Condições experimentais: [carvão ativado]: $1,25 \text{ g.L}^{-1}$; V : 2 L; [920SH]: $0,25 \text{ mg.g}^{-1}$; P_s : 4 atm; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$.

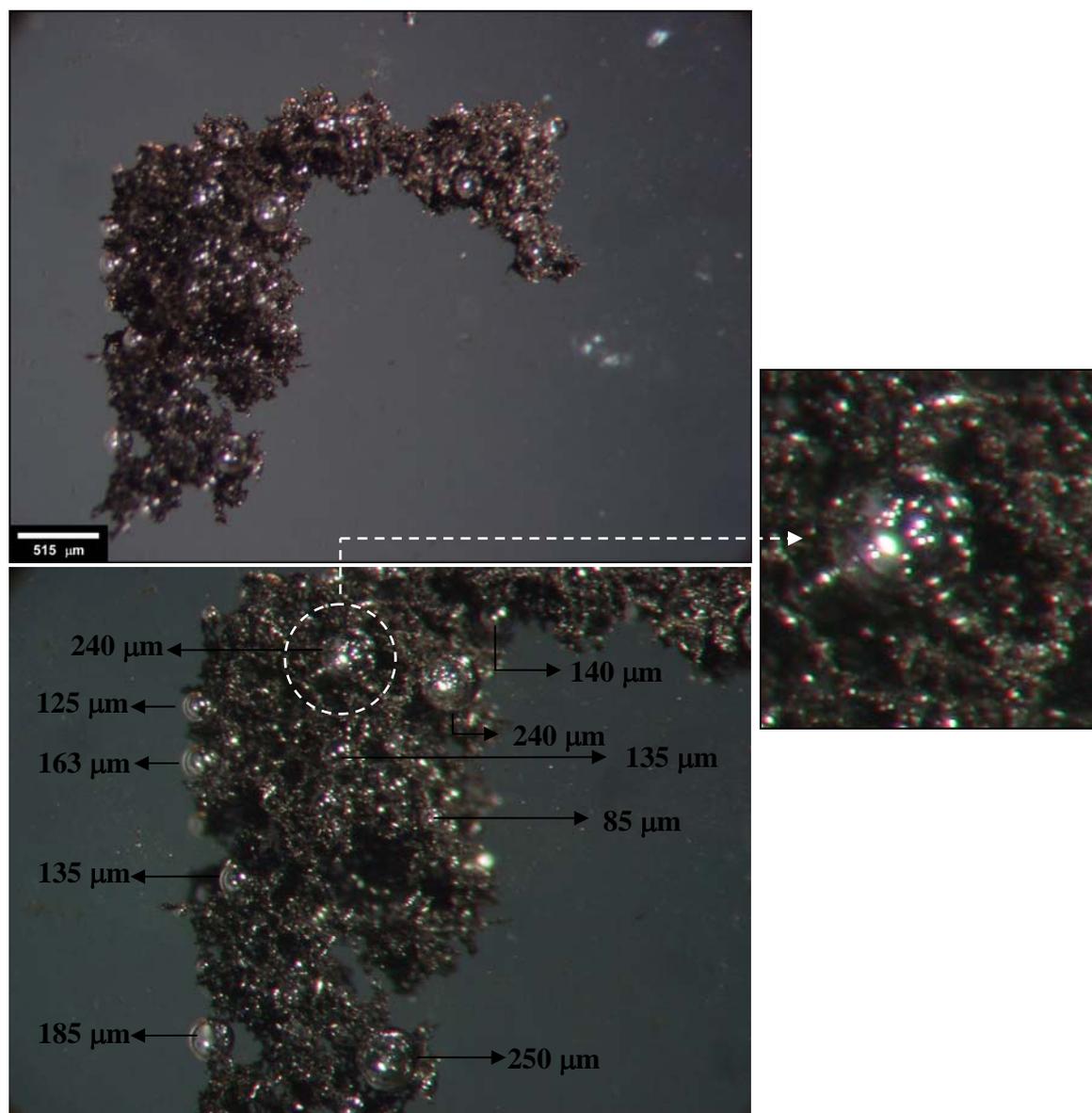


Figura 83. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero não-iônico (920SH) – detalhe para a presença de bolhas grandes e aprisionadas na estrutura do floco.

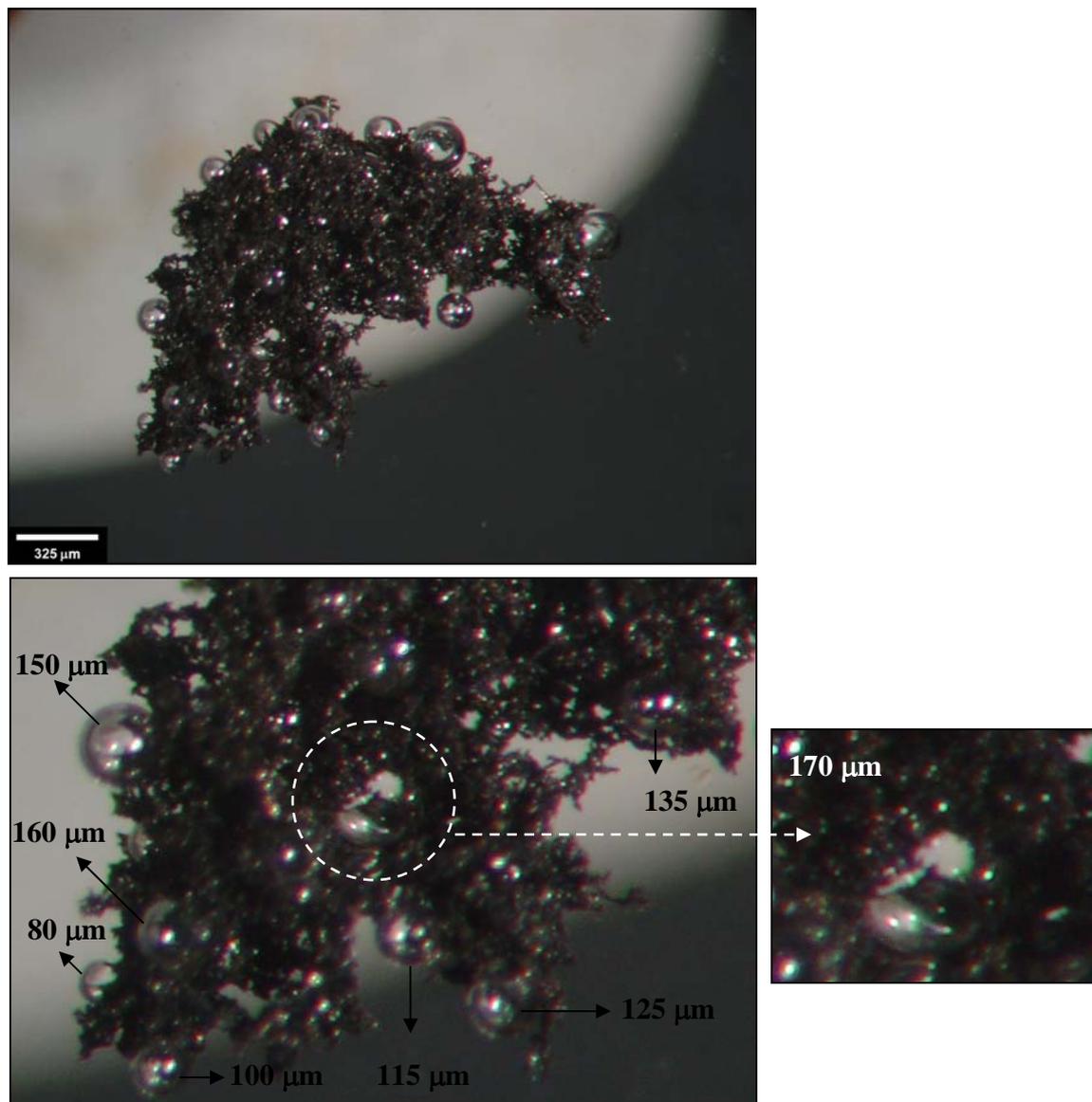


Figura 84. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero não-iônico (920SH) – detalhe para a presença de bolhas grandes e aprisionadas na estrutura do floco.

No caso dos estudos de floculação-flotação de partículas de carvão ativado utilizando o polímero catiônico C448, elevadas eficiências de remoção (98 %) foram alcançadas promovendo valores de turbidez residual de 10,2 NTU às suspensões. Entretanto, os flocos formados foram menores com população constituída por uma distribuição de tamanhos na faixa de 0,7 – 2,3 mm (Figura 85) com 80 % dos flocos inferiores a 1,5 mm e que possuíram valores médios de fator de forma, dimensão fractal e densidade de $0,8 (\pm 0,1)$, $1,2 (\pm 0,02)$ e $0,98 \text{ g.cm}^{-3} (\pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3})$.

Estes dados concordam com os valores obtidos nos estudos de floculação de partículas de carvão ativado, mostrando que a presença de bolhas nas estruturas dos agregados não causou variações importantes sobre a morfologia dos mesmos.

Ainda, neste caso, não houve geração de flocos aerados, sendo os agregados formados caracterizados como mais lentos com uma distribuição de velocidades de ascensão na faixa de 23 – 68 m.h^{-1} (Figura 85). Este fato, possivelmente, esteve relacionado a um mecanismo de floculação *patch*, já considerado anteriormente nos estudos de floculação utilizando o mesmo sistema. Este fato também mostra que o uso de polímeros de alto peso molecular para alcançar a geração de flocos aerados, não é a única condição para a formação destes agregados, de modo que o mecanismo de interação entre os polímeros e as partículas apareceu como um fator também muito importante e influente neste fenômeno. Em função destas considerações, é pertinente considerar que a geração dos flocos aerados também pode estar relacionada aos tipos de mecanismos de adsorção das macromoléculas sobre as partículas e suas interações com as bolhas de ar, tornando os flocos mais ou menos propensos à adesão de bolhas que podem crescer e coalescer nestas estruturas.

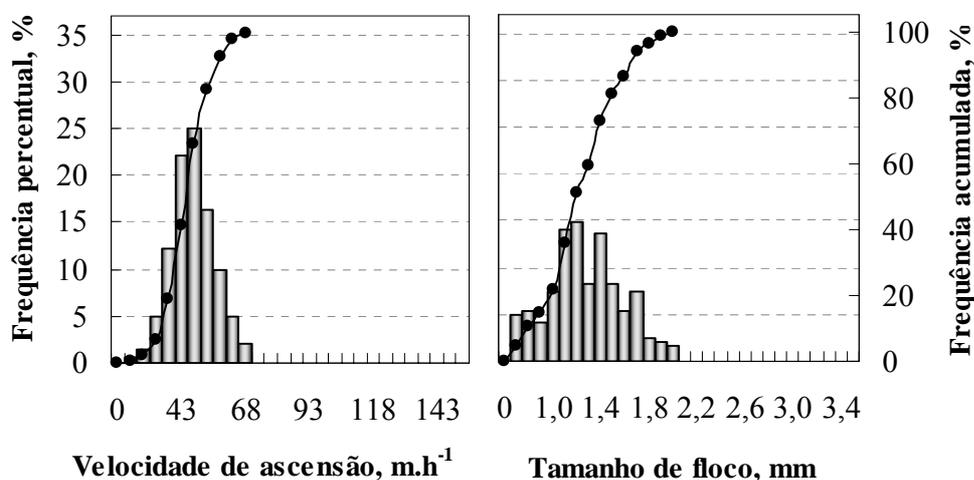


Figura 85. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de carvão ativado formados pelo polímero catiônico (C448). Condições experimentais: [carvão ativado]: 1,25 g.L^{-1} ; V : 2 L; [C448]: 0,63 mg.g^{-1} ; P_3 : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg^{-1} .

As imagens capturadas dos sistemas multifásicos formados auxiliaram na confirmação deste fato, de modo que os flocos gerados pelo polímero catiônico apareceram com uma

freqüência menor de bolhas maiores nas suas estruturas (Figura 86) quando comparados aos flocos aerados gerados por outros polímeros.

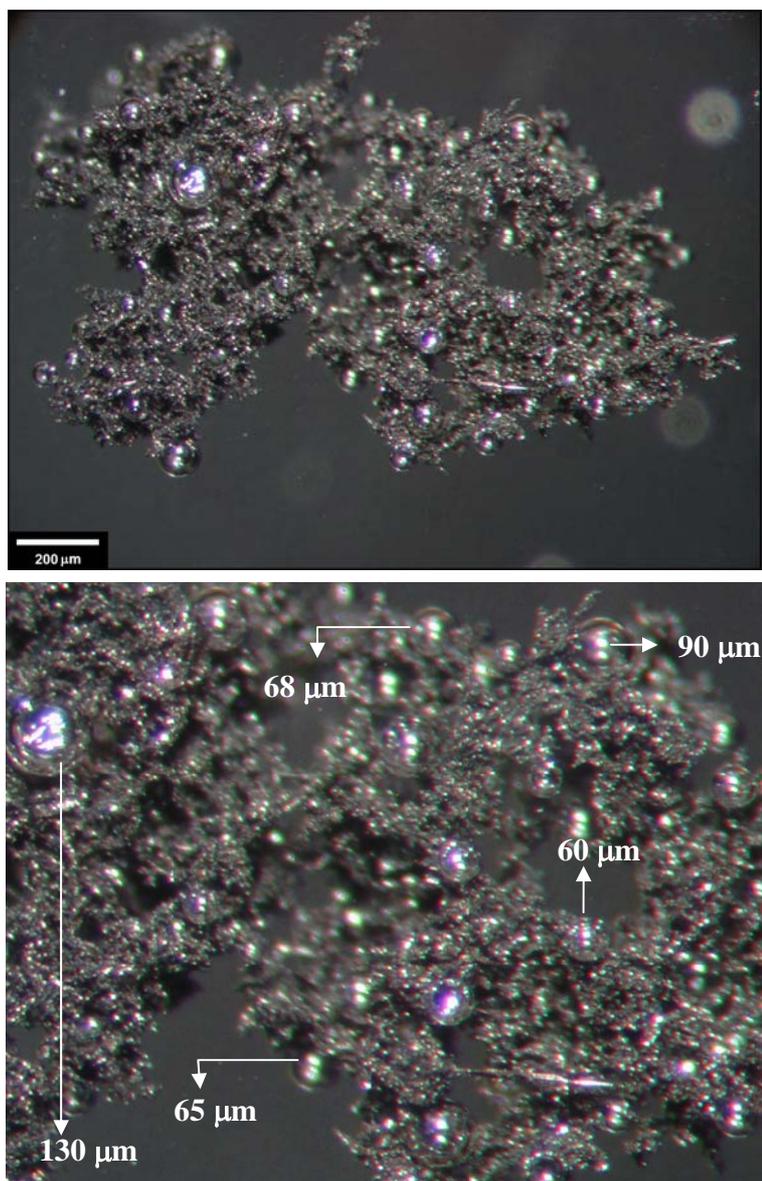


Figura 86. Fotomicrografia de um floco de carvão ativado formado com o polímero catiônico (C448).

Similarmente aos polímeros aniônico (A100) e não-iônico (920SH), o polímero anfótero (ANF8170) proporcionou uma turbidez residual média de 5,5 NTU com elevadas eficiências de

remoção (99 %) das partículas de carvão ativado da suspensão com distribuição de velocidades de ascensão dos flocos na faixa de 35 – 125 m.h^{-1} , constituída por 10 % de flocos aerados mais velozes (85 – 125 m.h^{-1}) conforme mostra a Figura 87. A caracterização completa dos flocos também mostrou valores médios de fator de forma, dimensão fractal e densidade de 0,8 ($\pm 0,1$), 1,1 ($\pm 0,02$), 0,98 g.cm^{-3} ($\pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$) e uma distribuição de tamanhos entre 0,5 – 3,5 mm com 10 % da população distribuída em tamanhos na faixa de 1,9 – 3,5 mm. A caracterização do sistema multifásico formado, também exibiu flocos aerados contendo bolhas maiores em suas estruturas (Figuras 88 e 89) e indicam novamente que este fato foi muito influente nas velocidades elevadas destes agregados.

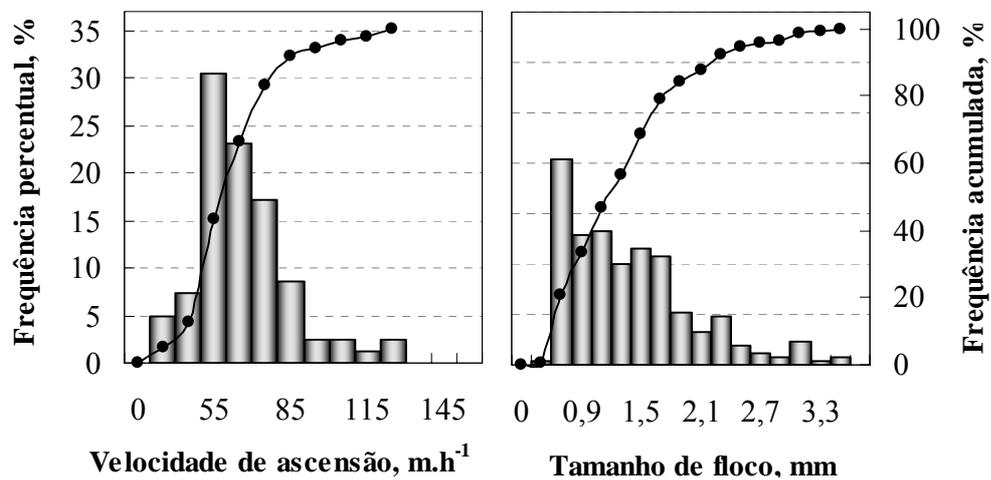


Figura 87. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de carvão ativado formados pelo polímero anfótero ANF8170. Condições experimentais: [carvão ativado]: 1,25 g.L^{-1} ; V: 2 L; [ANF8170]: 0,63 mg.g^{-1} ; P_s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg^{-1} .

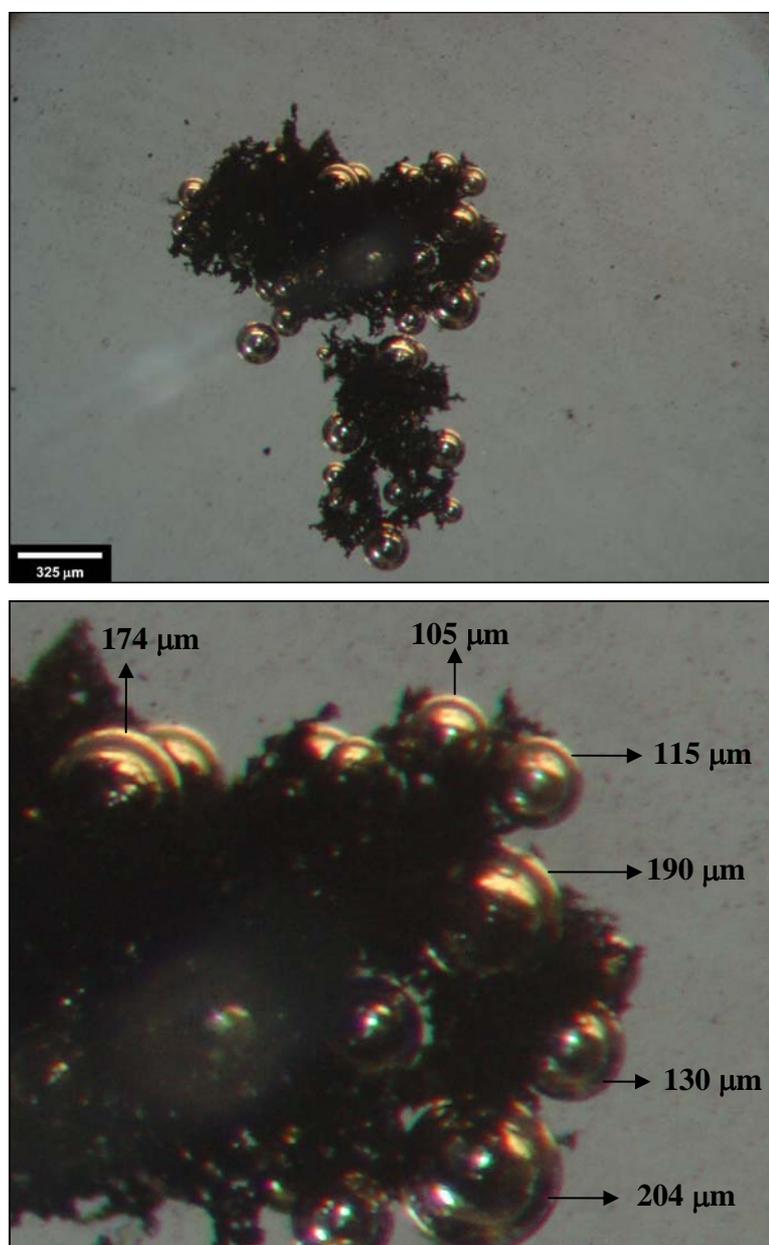


Figura 88. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero anfótero (ANF8170) – Detalhe para a distribuição de tamanhos de bolhas grandes aderidas e aprisionadas na estrutura do agregado.

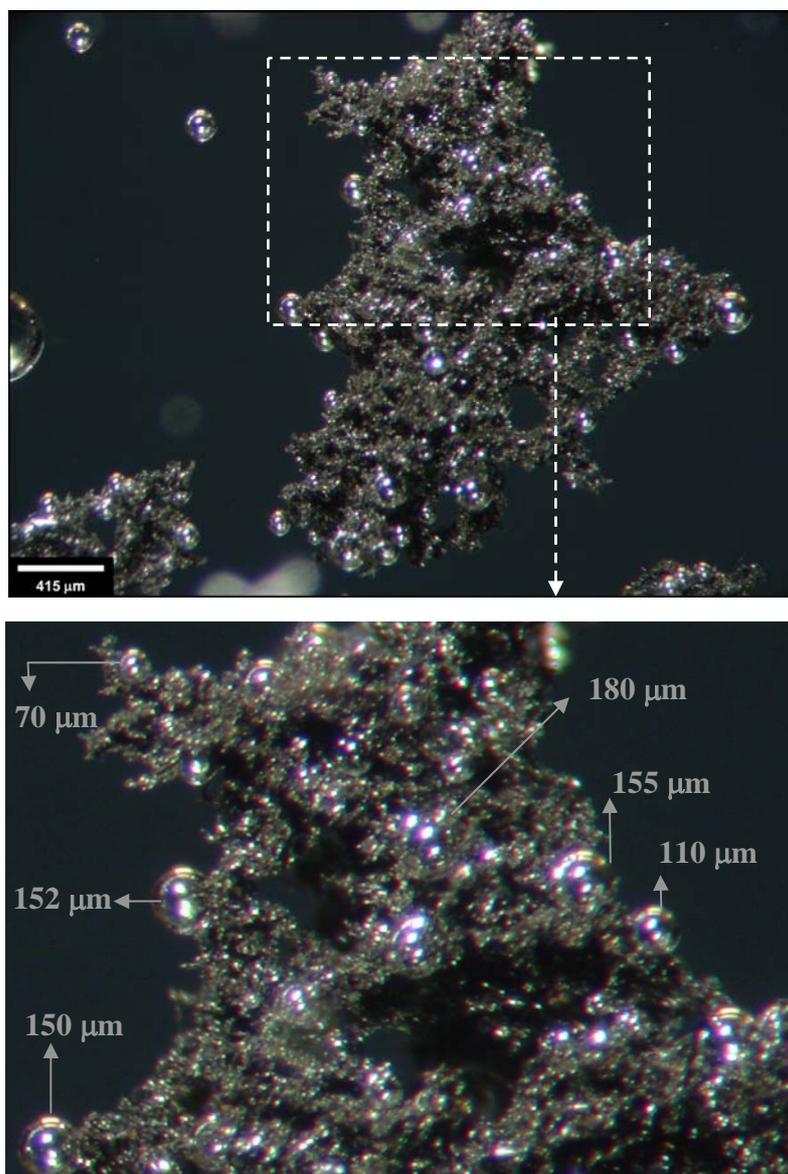


Figura 89. Fotomicrografia de um floco aerado de carvão ativado formado com o polímero anfótero (ANF8170).

ii. Partículas de caulim

De uma forma geral, nos estudos de floculação-flotação de partículas de caulim, em sistemas em batelada, as imagens capturadas dos sistemas multifásicos mostraram que alguns flocos apresentaram poucas bolhas nas suas estruturas. Estes resultados também foram contrários àqueles obtidos com os flocos de carvão ativado que exibiram quantidades mais elevadas de

bolhas de ar, em razão de apresentarem maior afinidade hidrofóbica com as bolhas. Entretanto, embora alguns flocos de caulim tenham exibido quantidades menores de bolhas de ar, as elevadas velocidades de ascensão persistiram em alguns casos devido à presença de uma fração de grandes bolhas. Este fato confirma a importância do elevado volume espacial de ar na geração dos flocos aerados que, na forma de grandes bolhas, impulsionam os flocos aerados na flotação conferindo elevadas velocidades de ascensão.

A Figura 90 mostra os resultados obtidos nos estudos utilizando o polímero não-iônico (920SH) que conferiu eficiências elevadas (99 %) de remoção das partículas de caulim, proporcionando um valor médio de turbidez residual de 24,2 NTU. Neste caso, os flocos de caulim formados apresentaram uma distribuição de velocidades de ascensão na faixa de 35 – 105 m.h^{-1} contendo flocos aerados com velocidades mais elevadas (85 – 105 m.h^{-1}). A população de flocos mostrou uma distribuição de tamanhos na faixa de 0,5 – 3,3 mm enquanto que a maioria dos agregados (80 %) foi menor que 1,3 mm. Os valores médios de fator de forma, dimensão fractal e densidade foram de 0,9 ($\pm 0,1$), 1,3 ($\pm 0,04$) e 0,97 g.cm^{-3} ($\pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$), respectivamente, indicando a formação de estruturas mais abertas. Estes valores estão de acordo com aqueles obtidos nos estudos de floculação destas partículas, contribuindo para mostrar que a presença de bolhas nas estruturas dos agregados não causou variações importantes sobre a morfologia dos mesmos.

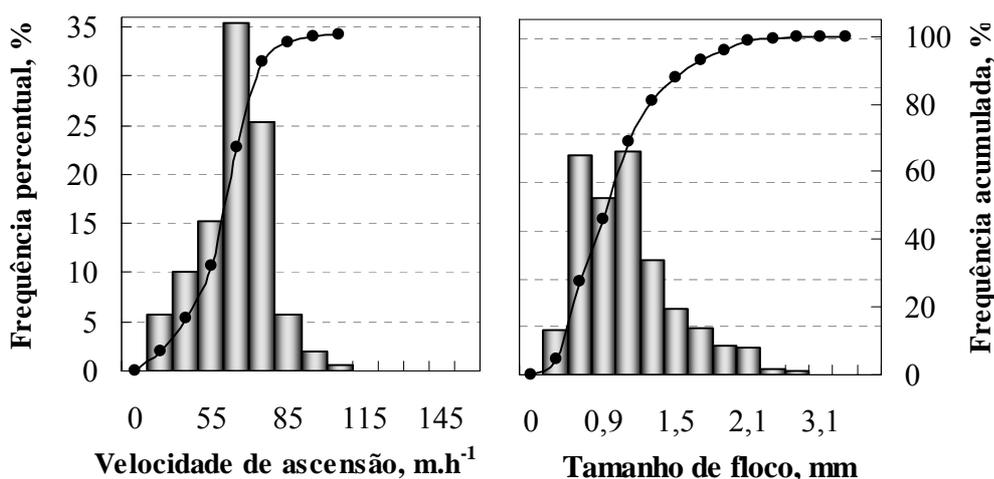


Figura 90. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de caulim formados pelo polímero não-iônico 920SH. Condições experimentais: V: 2 L; [caulim]: 1 g.L^{-1} ; [920SH]: 1,25 mg.g^{-1} ; P_s : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg^{-1} .

As imagens capturadas dos sistemas multifásicos formados mostraram que os flocos mais velozes, também apresentaram bolhas de ar grandes em suas estruturas (Figuras 91 e 92) que, no caso dos flocos de caulim foram mais facilmente visualizadas utilizando um contraste de luz que pôde ser transmitida e refletida através dos flocos.

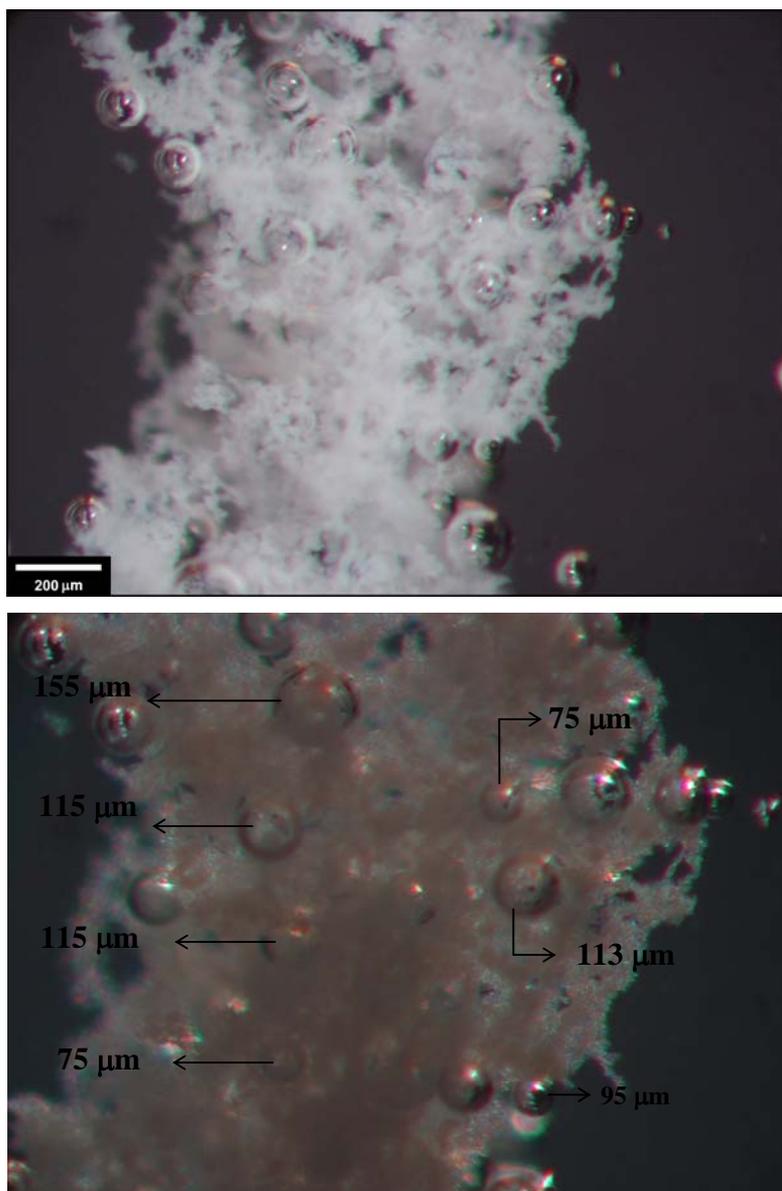


Figura 91. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado pelo polímero não-iônico (920SH) - Contraste de luz mostrando bolhas grandes, principalmente, aprisionadas no agregado.

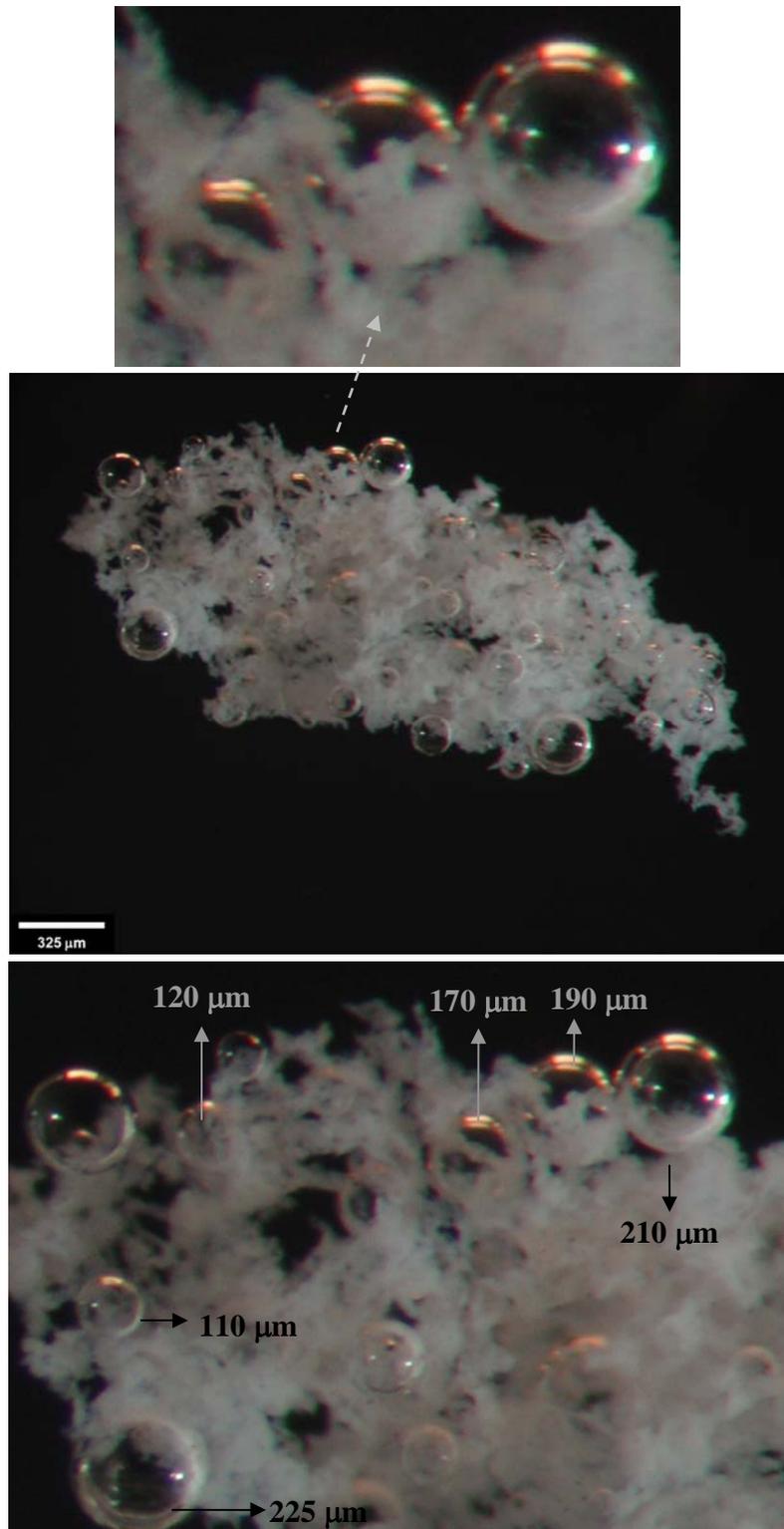


Figura 92. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado pelo polímero não-iônico (920SH) – Detalhes para as bolhas grandes aderidas e aprisionadas na estrutura do floco.

No caso do uso do polímero aniônico A100, as remoções de partículas de caulim foram elevadas (99 %), proporcionando um valor médio de turbidez residual de 19 NTU ao líquido subnadante. Os flocos de caulim formados apresentaram uma distribuição de velocidades de ascensão na faixa de 28 – 83 m.h^{-1} , predominando os valores entre 37 – 57 m.h^{-1} , enquanto que flocos rápidos indicaram a formação de flocos aerados. Estes flocos apresentaram uma distribuição de tamanhos na faixa de 0,5 – 3,3 mm (Figura 93), sendo a maioria (> 80 %) inferior a 1,7 mm, enquanto que os agregados maiores com tamanhos entre 1,9 – 3,3 mm constituíram 19 % da população (Figura 93). Os agregados formados mostraram estruturas levemente abertas caracterizadas por valores médios de fator de forma, dimensão fractal e densidade de 0,8 ($\pm 0,1$), 1,2 ($\pm 0,03$) e 0,98 g.cm^{-3} ($\pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$), respectivamente. Estes valores de fator de forma e de dimensão fractal são similares aqueles obtidos nos estudos de floculação de partículas de caulim, evidenciando que a presença de bolhas nos agregados não causou variações importantes sobre a estrutura dos mesmos. As investigações microscópicas do sistema multifásico formado mostraram, novamente, que os flocos mais rápidos (aerados) possuíam bolhas grandes em sua estrutura conforme mostram as Figuras 94 e 95.

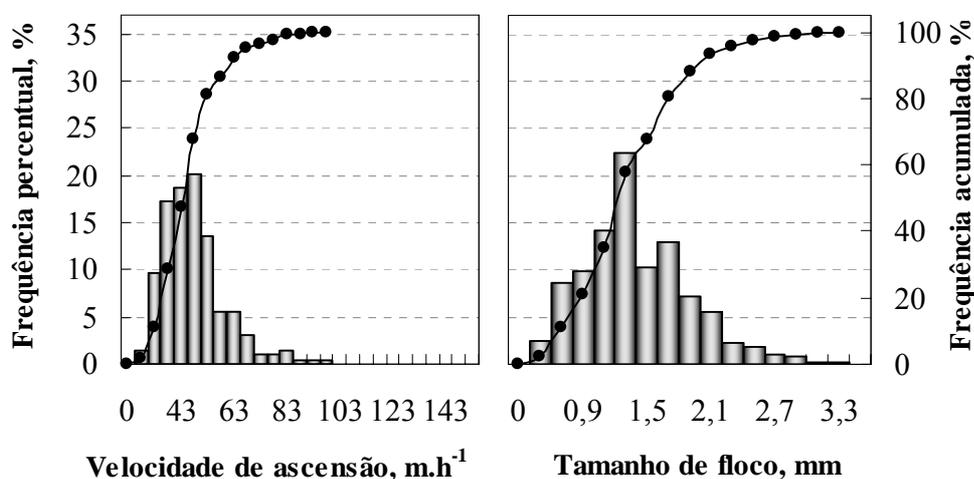


Figura 93. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de caulim formados pelo polímero aniônico (A100). Condições experimentais: V: 2 L; [caulim]: 1 g.L^{-1} ; [A100]: 1,25 mg.g^{-1} ; P_3 : 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg^{-1} .

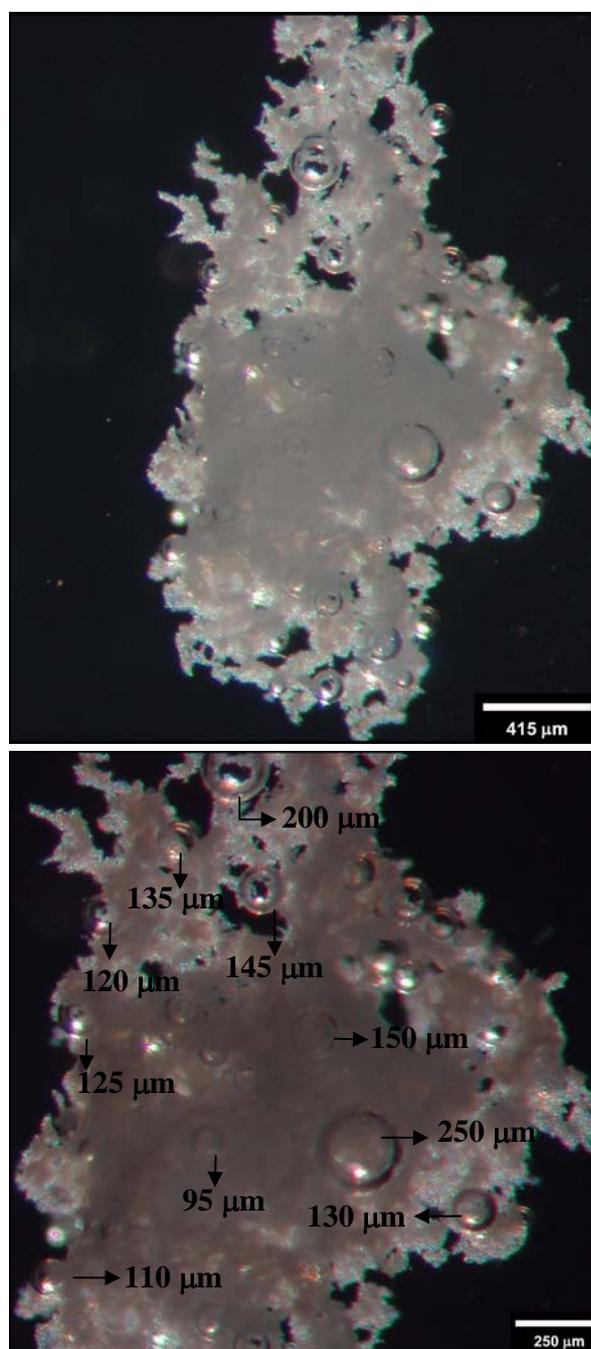


Figura 94. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado pelo polímero aniônico (A100).

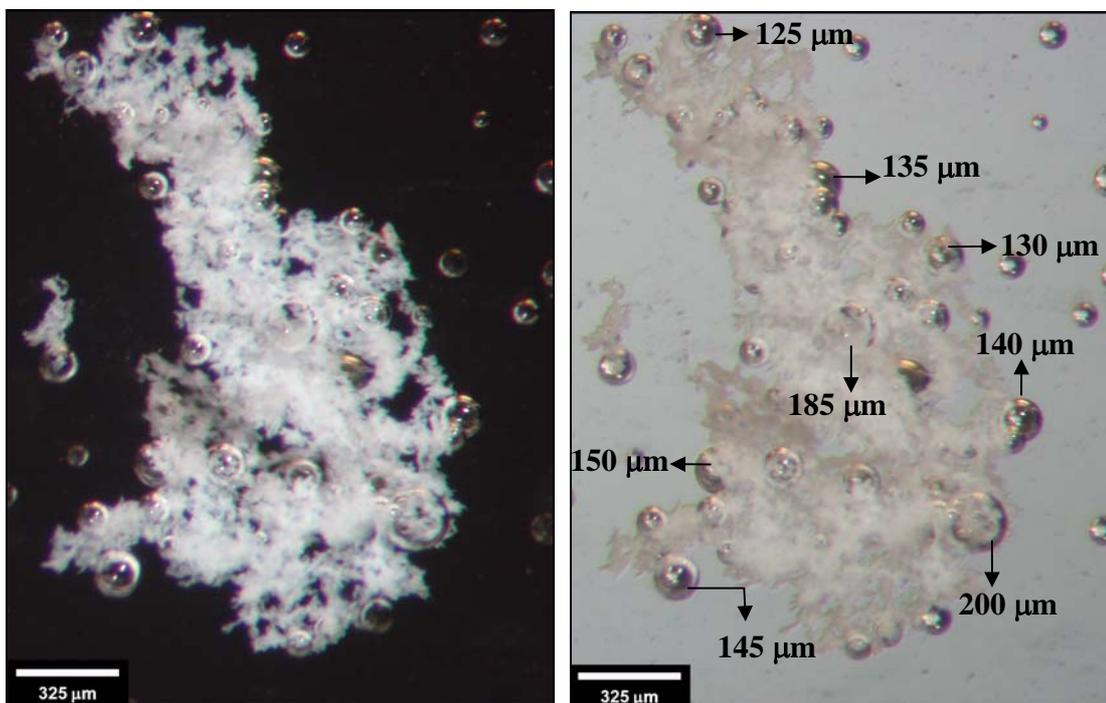


Figura 95. Fotomicrografia de um floco aerado de caulim formado pelo polímero aniônico (A100).

Em contraste aos resultados obtidos, principalmente, com os polímeros não-iônico (920SH) e aniônico (A100), os estudos de floculação-flotação de partículas de caulim com o polímero anfótero (ANF8170) não mostraram agregação satisfatória das partículas resultando em valores médios de turbidez residual elevados (298 NTU). Também, esta condição experimental, não propiciou a formação de flocos aerados, de modo que os poucos flocos formados apresentaram distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos muito baixas (Figura 96).

As imagens capturadas do sistema multifásico mostraram, em alguns casos, a ocorrência de uma fração muito baixa de bolhas maiores (máximo 90 µm) e, em outros, a ausência destas nas estruturas dos flocos constituídos por concentrações reduzidas de microbolhas (Figura 97).

Estes fatos, provavelmente, estão relacionados à floculação inadequada resultante de interações fracas entre polímero anfótero e partículas de caulim que resultaram em baixas capacidades de adsorção mostrando que a presença de concentrações satisfatórias de macromoléculas poliméricas nos flocos hidrofílicos de caulim pode ser um fator de grande

importância para a geração de flocos aerados, permitindo uma maior interação destes agregados com as bolhas de ar.

Assim, é possível considerar que flocos hidrofílicos contendo concentrações adequadas de macromoléculas poliméricas adsorvidas adquirem certa hidrofobicidade que possibilita uma maior interação entre as cadeias poliméricas dos flocos e as bolhas de ar, proporcionando maiores interações que aumentam a concentração de bolhas aderidas nos flocos e, conseqüentemente, ampliam as probabilidades de ocorrência de mecanismos de coalescência de bolhas nas estruturas.

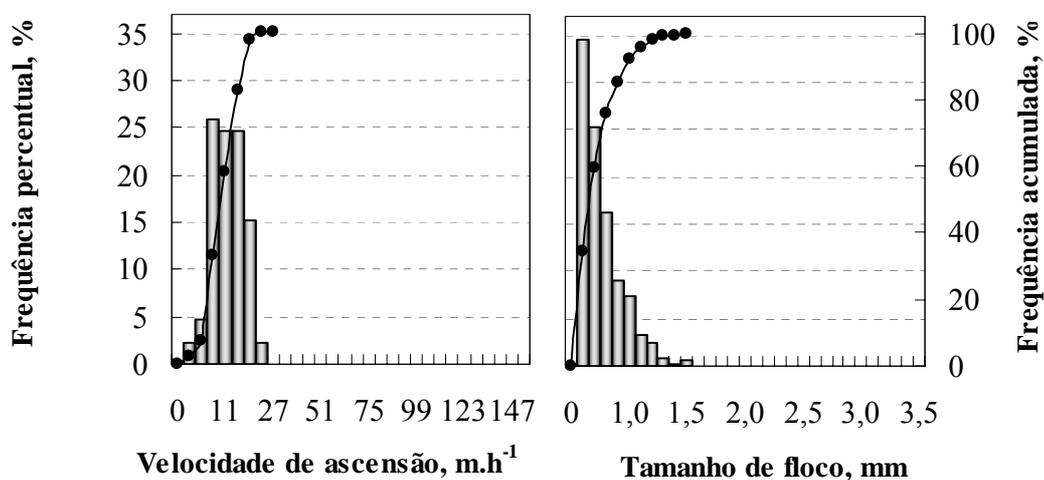


Figura 96. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos formados pelo polímero anfótero (ANF8170). Condições experimentais: V: 2 L, [caulim]: 1 g.L⁻¹; [ANF8170]: 1,25 mg.g⁻¹; P_s: 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹.

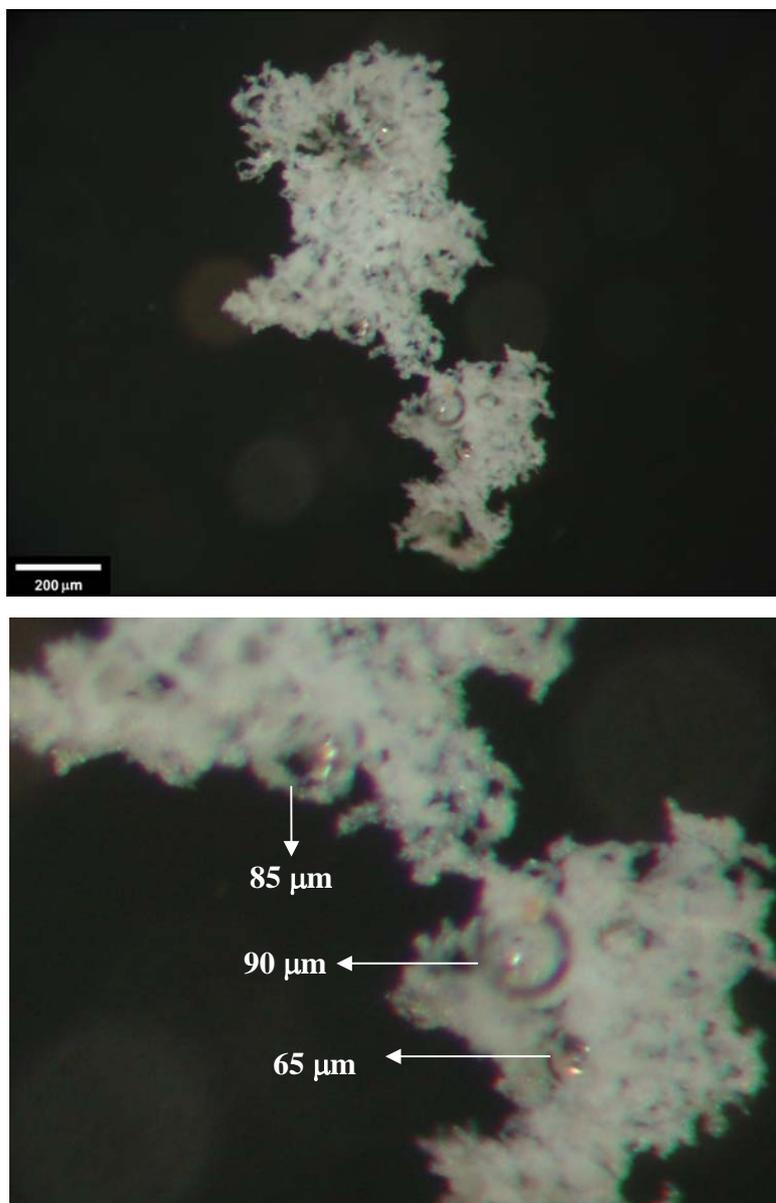


Figura 97. Fotomicrografia de um floco de caulim formado pelo polímero anfótero (ANF8170) com poucas bolhas de ar aderidas à estrutura.

No caso do polímero catiônico (C448), as eficiências de remoção foram elevadas (97 %) e turbidez residual de 48 NTU, entretanto, os flocos gerados foram muito lentos, caracterizados com uma distribuição de velocidades de ascensão na faixa de 17 – 83 m.h^{-1} com uma fração de 61 % na faixa de 33 – 48 m.h^{-1} (Figura 98). Ainda, esta população apresentou uma distribuição de tamanhos entre 0,5 – 2,3 mm com 85 % dos flocos com tamanhos inferiores a 1,1 mm e que

possuíram valores médios de fator de forma, dimensão fractal e densidade de $0,9 (\pm 0,1)$, $1,2 (\pm 0,01)$ e $0,97 \text{ g.cm}^{-3} (\pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3})$, respectivamente. Ainda, estes resultados, comparados com dados similares obtidos nos estudos de floculação de partículas de caulim, mostram que a morfologia dos agregados não foi modificada pela adição de bolhas nas estruturas dos mesmos. A Figura 99 mostra um floco mais rápido gerado nesta condição contendo algumas microbolhas maiores, porém não muito expressivas.

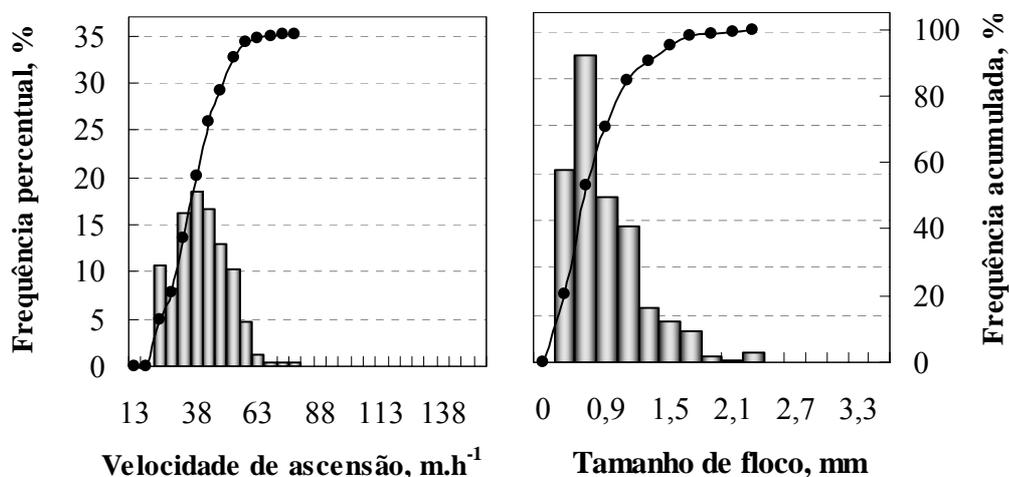


Figura 98. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos formados pelo polímero catiônico (C448). Condições experimentais: V: 2 L; [caulim]: 1 g.L^{-1} ; [C448]: $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$; P_s : 4 atm; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$.

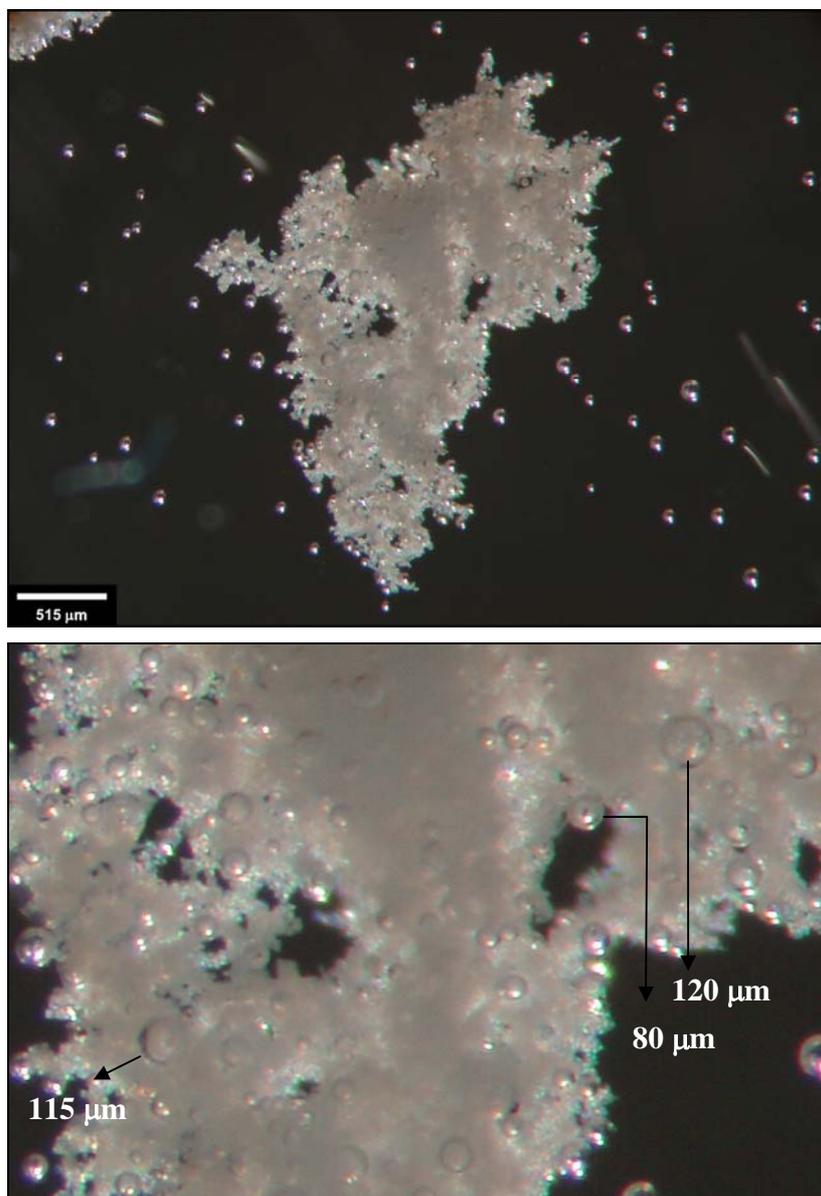


Figura 99. Fotomicrografia de um floco de caulim formado pelo polímero catiônico (C448).

Em função de todos os resultados obtidos nos estudos de floculação-flotação utilizando diferentes polímeros, foi possível constatar que os flocos aerados possuem bolhas maiores em suas estruturas, mostrando que o volume de ar espacial é um fator fundamental na obtenção de elevadas velocidades de ascensão. Ainda, este volume é decorrente de um ganho no volume de ar dentro dos flocos promovido por crescimentos e/ou coalescências das microbolhas de ar (predominantemente, entre 30 – 70 μm) e que contribuem às elevadas velocidades de ascensão

destes agregados. Outro fato relevante esteve relacionado ao parâmetro dimensão fractal que apareceu como um parâmetro não influente nos mecanismos de geração de flocos aerados e estas constatações concordaram com Haarhoff e Edzwald (2001). Estes autores desenvolveram um modelo matemático detalhado para simular a ascensão linear de agregados bolha-floco considerando a natureza fractal dos flocos e mostraram que este parâmetro não apresentou efeitos importantes na separação sólido/líquido via flotação.

As interações entre bolhas de ar e macromoléculas poliméricas apareceram também como um fator importante e notório na geração dos flocos aerados e são responsáveis pelos mecanismos de floculação com microbolhas, não descobertos anteriormente. Este fato foi comprovado via imagens capturadas em diferentes experimentos que indicaram a ocorrência de interações entre partículas de um floco e bolhas aderidas em outro floco formando *cluster of bubbles* revelando novas interações e crescimentos de flocos durante o tempo de residência da flotação. A Figura 100 mostra diferentes flocos de partículas de caulim que apresentaram estruturas com grandes cavidades centrais que sugerem a ocorrência de um crescimento de diferentes flocos-bolhas após a injeção de microbolhas.

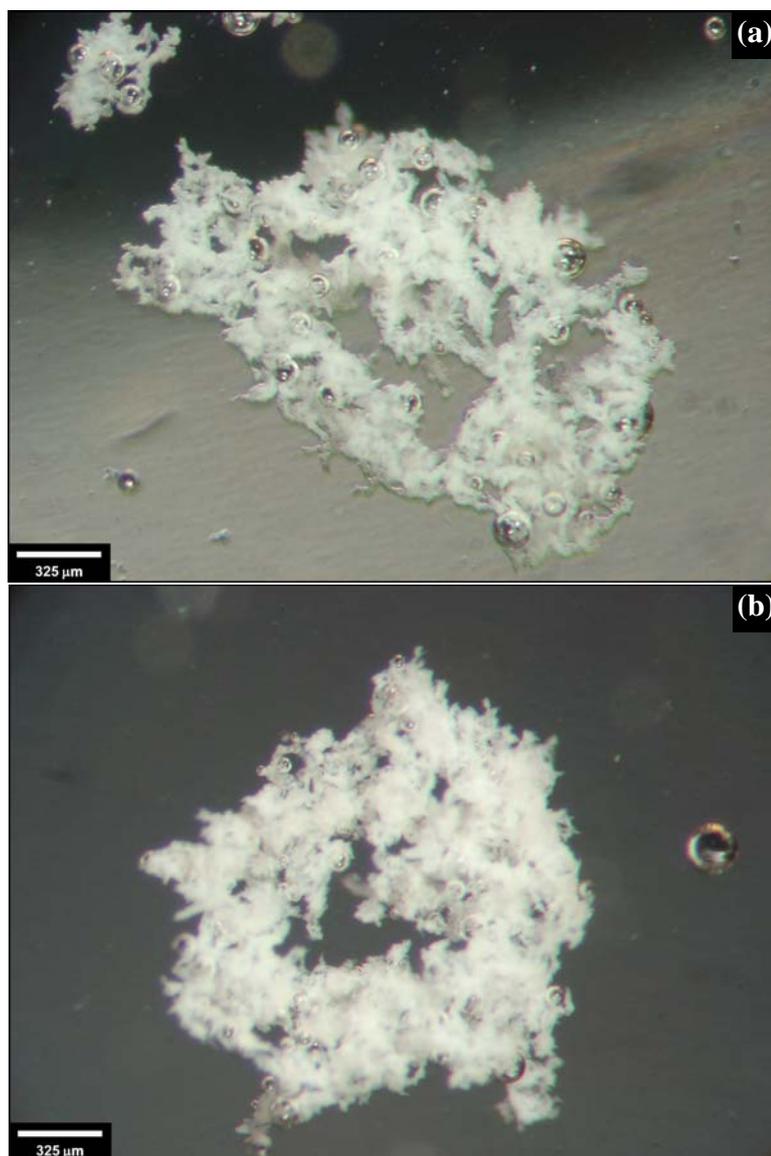


Figura 100. Fotomicrografia de flocos de caulim formados pelos polímeros não-iônico (920SH) (a) e aniônico (A100) (b) com cavidades centrais indicativas de um crescimento após a injeção de microbolhas.

Estas observações foram também confirmadas, de forma mais contundente, com as imagens capturadas dos flocos de carvão formados por diferentes polímeros. Estas mostraram claramente agregados de flocos-bolhas ligados por intermédio de bolhas de ar que formam pontes para constituir um único agregado (Figura 101).

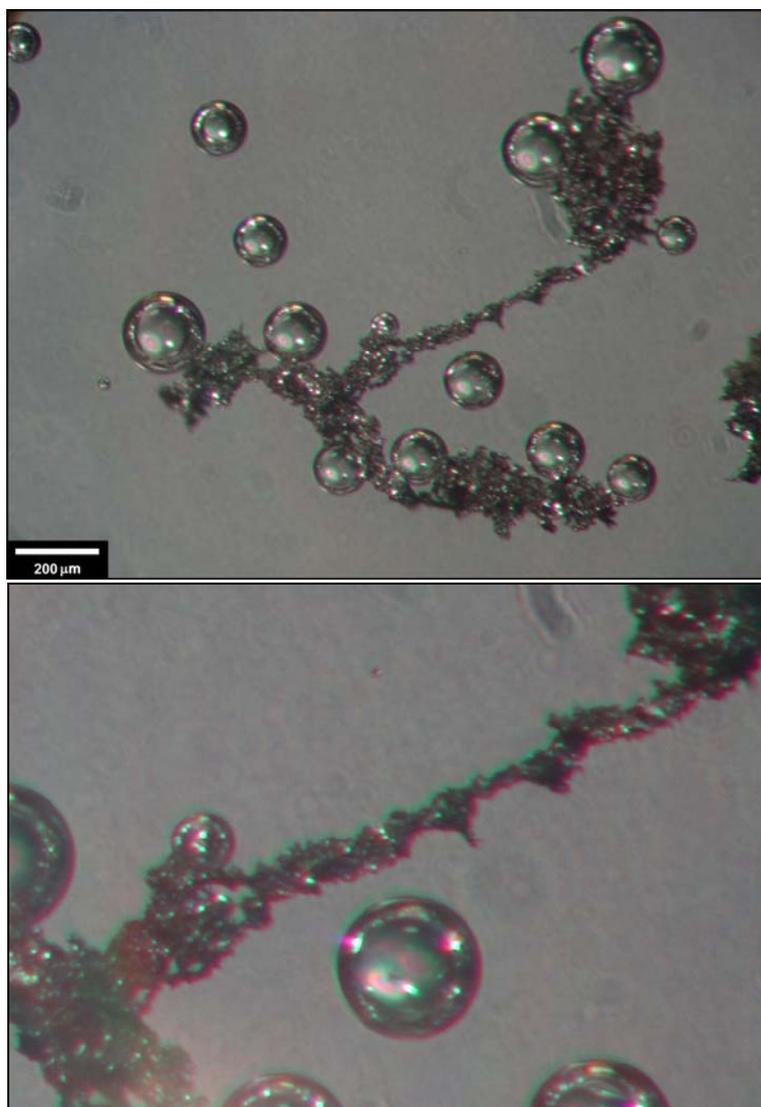


Figura 101. Fotomicrografias de um floco de carvão ativado formado pelo polímero aniônico (A100) – Detalhe para uma ligação constituída por bolhas de ar e partículas floculadas formando um único agregado.

Outro fato importante, constatado durante a captura de imagens, foi que as interações entre polímeros e bolhas resultaram em frações de partículas floculadas sobre as bolhas de ar que interagiram com flocos agregando aos mesmos bolhas maiores que auxiliaram na formação de agregados velozes. A Figura 102 mostra este mecanismo com detalhe para uma bolha grande (160 µm) contendo uma fração de partículas floculadas (abaixo da bolha) que interagem com as partículas floculadas nos flocos de carvão ativado. Como resultado, é adicionada na estrutura do

floco uma bolha de tamanho maior que contribui ao aumento da velocidade de ascensão do agregado.

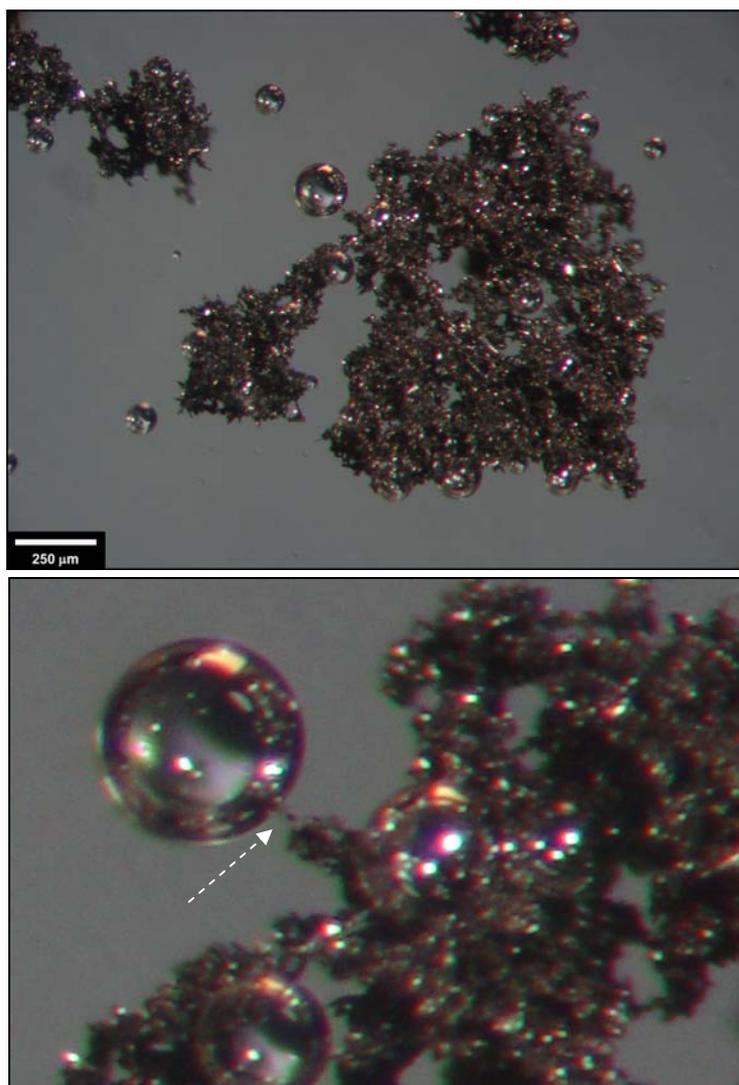


Figura 102. Fotomicrografia de um floco de carvão ativado formado pelo polímero anfótero (ANF8170) - Detalhe para uma bolha de ar grande com uma fração de partículas que interagem por uma ligação de partículas floculadas com o floco principal.

Finalmente, foi constatada a formação de agregados de bolhas (trens de bolhas) junto com os *cluster of bubbles* que apareceram em decorrência de interações de uma série de bolhas que

formam um agregado e que se aderem aos flocos proporcionando incrementos das velocidades de ascensão dos mesmos. A Figura 103 ilustra estas diferentes interações com detalhes para os pontos de ligação de pontes de bolhas (trens de bolhas) e *cluster of bubbles*.

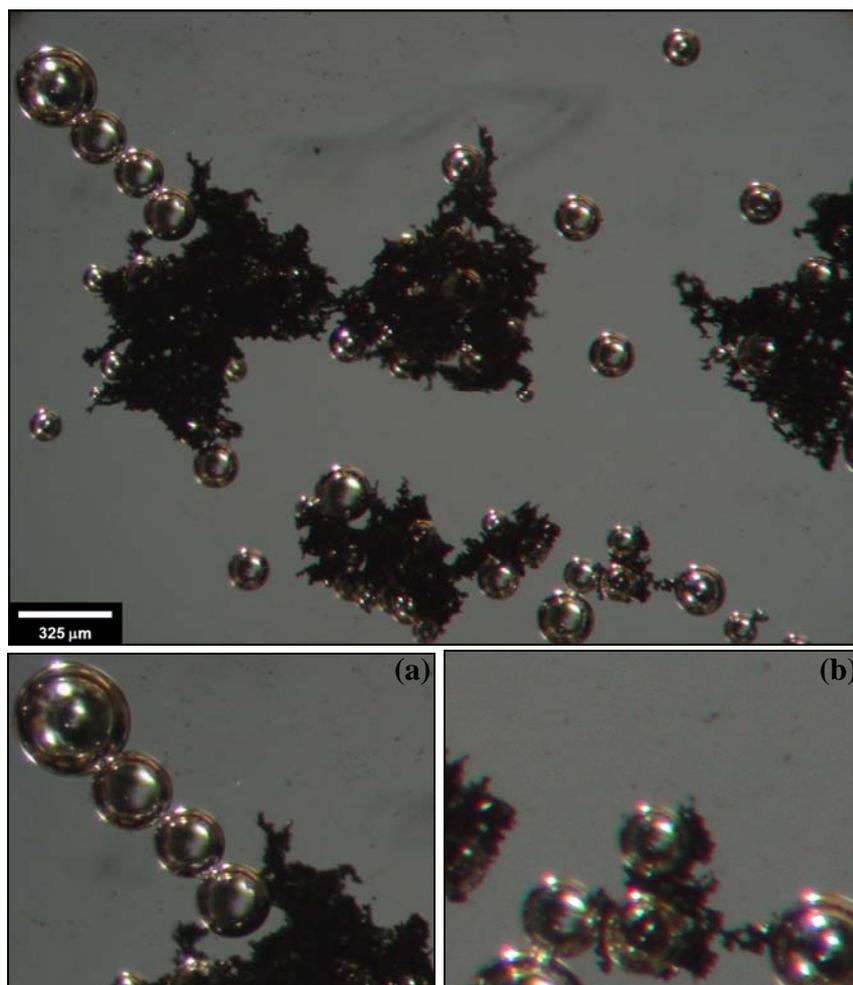


Figura 103. Floco de carvão ativado formado pelo polímero anfótero (ANF8170) – detalhes para as interações entre bolhas e partículas floculadas: (a) formação de trem de bolhas ligado ao floco aerado; (b) pontes de bolhas (*cluster of bubbles*) ligando uma série de partículas floculadas (em solução e sobre a superfície das bolhas) formando um único agregado de floco-bolhas.

5.6.2. Influência da razão ar/sólidos (A/S)

Os resultados obtidos nos estudos de avaliação da razão ar/sólidos (A/S) na formação dos flocos aerados de carvão ativado utilizando o polímero não-iônico 920SH mostraram que a menor razão A/S ($0,01 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$) não gerou uma concentração de microbolhas suficiente para efetuar um carregamento adequado dos flocos e, conseqüentemente, resultou em uma flotação parcial dos flocos gerados que apresentaram uma distribuição de velocidades de ascensão na faixa de $28 - 73 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$. Em contraste a estes resultados, as razões A/S de $0,02 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$; $0,03 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ e $0,04 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ possibilitaram a formação de flocos com velocidades mais elevadas ($95 - 145 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$) e acarretaram distribuições de velocidades de ascensão de $35 - 145 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, $25 - 105 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ e $25 - 125 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente (Figura 104).

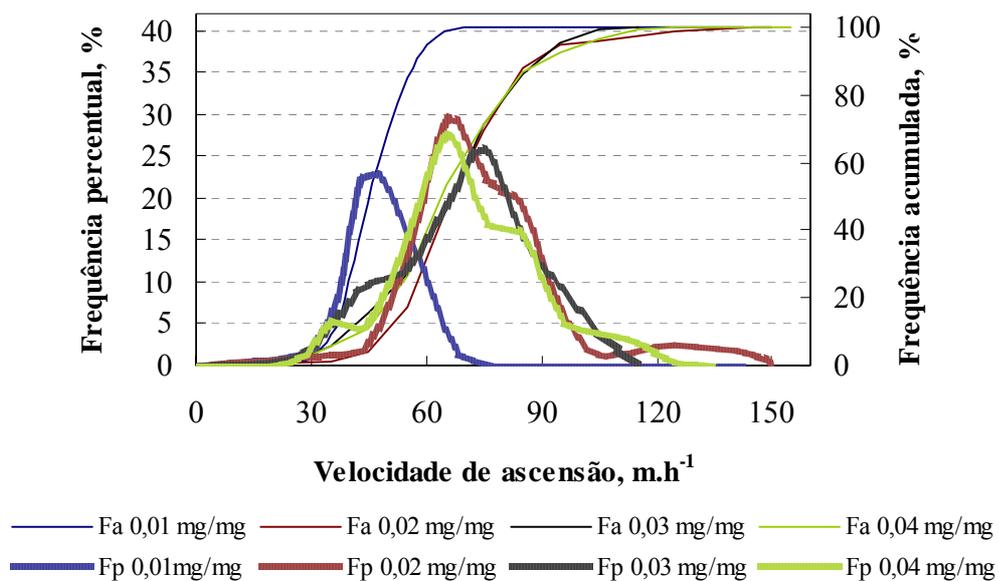


Figura 104. Distribuições de velocidades de ascensão de flocos de carvão ativado formados com o polímero não-iônico (920SH) em diferentes razões ar/sólidos. Condições experimentais: V : 2 L; [carvão ativado]: $1,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; [920SH]: $0,25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; P_s : 4 atm.

Ainda, a razão A/S $0,01 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ gerou uma população de flocos maiores (Figura 105) do que as outras devido ao fato de que esta condição foi observado a ocorrência de um tempo maior para o início da flotação devido a menor capacidade de carregamento da nuvem de bolhas geradas. Durante este intervalo, alguns flocos continuaram crescendo, porém, em meio a uma

fração insuficiente de microbolhas, resultando em alguns agregados flotados e outros sedimentados.

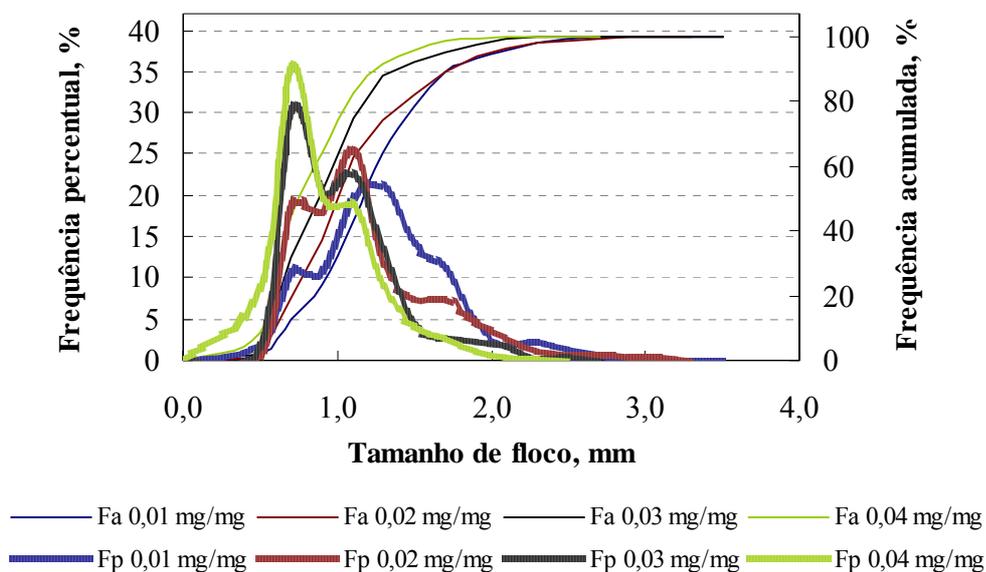


Figura 105. Distribuições de tamanhos de flocos de carvão ativado formados com o polímero não-iônico (920SH) em diferentes razões ar/sólidos. Condições experimentais: V: 2 L; [carvão ativado]: 1,25 g.L⁻¹; [920SH]: 0,25 mg.g⁻¹; P_s: 4 atm.

Similarmente aos estudos com partículas de carvão ativado, os resultados obtidos com as partículas de caulim mostraram que a menor razão A/S (0,01 mg.mg⁻¹) também apresentou as menores velocidades de ascensão dos flocos (Figura 106) e a razão A/S de 0,02 mg.mg⁻¹ foi a ótima no aumento da taxa de flocos mais rápidos com uma distribuição de velocidades na faixa de 35 – 105 m.h⁻¹.

Por outro lado, os flocos hidrofílicos de caulim também cresceram para a razão A/S de 0,01 mg.mg⁻¹. Porém, a distribuição de tamanhos dos agregados foi muito similar àquelas obtidas com a razão A/S de 0,02 mg.mg⁻¹ (Figura 107). Este fato mostra que o tamanho dos agregados não foi um fator influente na geração de flocos aerados, de modo que grandes ou pequenas estruturas podem apresentar velocidades variáveis de acordo com o volume espacial de ar agregado às mesmas.

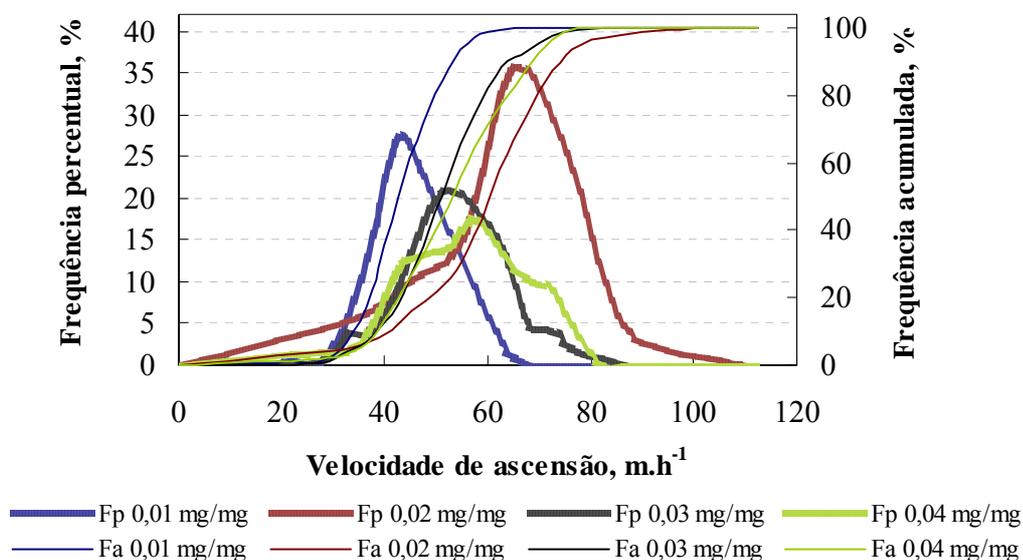


Figura 106. Distribuição de velocidades de ascensão de flocos de caulim formados com o polímero não-iônico (920SH) em diferentes razões ar/sólidos (A/S). Condições experimentais:

V: 2 L; [caulim]: 1,0 g.L⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; P_s: 4 atm.

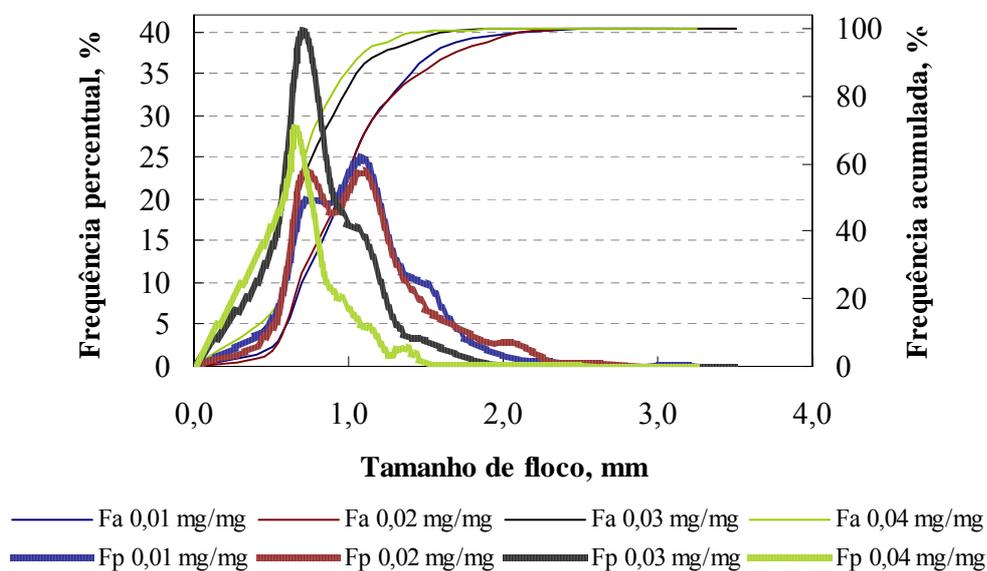


Figura 107. Distribuição de tamanhos de flocos de caulim formados com o polímero não-iônico (920SH) em diferentes razões ar/sólidos. Condições experimentais: V: 2 L; [caulim]: 1,0 g.L⁻¹;

[920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; P_s: 4 atm.

5.7. Floculação-Flotação Reator Gerador de Flocos – Flotação por Ar Dissolvido (RGF[®]-FAD) - Sistemas em fluxo contínuo

Os dados obtidos nos estudos de floculação-flotação de partículas de caulim, em sistema de fluxo contínuo, utilizando diferentes vazões de alimentação (Q_a) da suspensão e concentrações distintas do polímero não-iônico (920SH), possibilitaram a avaliação de condições ótimas de agregação deste sistema no Reator Gerador de flocos (RGF[®]). A partir dos dados mostrados na Figura 108 foi possível constatar que, em todos os casos, o sistema alcançou remoções de até 99 % das partículas em suspensão utilizando concentrações de 1,25 mg.g⁻¹ do polímero. Estes resultados estão em acordo com os dados de concentração ótima determinada para este polímero nos estudos de floculação, em escala de bancada, para as partículas de caulim, mostrando a boa eficiência do RGF[®] para dispersão e adsorção dos polímeros com conseqüente floculação das partículas em suspensão.

Ainda, concentrações superiores a 10 mg.g⁻¹ indicaram um excesso de polímero no sistema resultando em reduções nas eficiências de agregação em até 19 %. Os resultados mostraram que a vazão de alimentação da suspensão de 4 L.min⁻¹ apresentou os maiores índices de remoção (99 %).

Assim, uma condição ótima neste reator foi estabelecida para a formação dos flocos, sendo que a menor vazão estudada (2 L.min⁻¹) ofereceu baixa turbulência na geração dos agregados. Por outro lado, as maiores vazões (6 L.min⁻¹ e 8 L.min⁻¹), propiciaram menores tempos de residência e maiores turbulências que contribuíram para floculações mais rápidas com menor tempo de residência e ruptura dos agregados formados. Estes resultados estão de acordo aqueles apresentados por Carissimi (2007) que estudou a floculação de partículas de precipitados coloidais de hidróxido de ferro (Fe(OH)₃) utilizando um Reator Gerador de Flocos (RGF[®]), de dimensões similares ao utilizado no presente estudo. Este autor avaliou a eficiência de agregação e mostrou que uma vazão de 4 L.min⁻¹ também proporcionou turbulência necessária para favorecer a agregação e não ocasionar a quebra dos agregados.

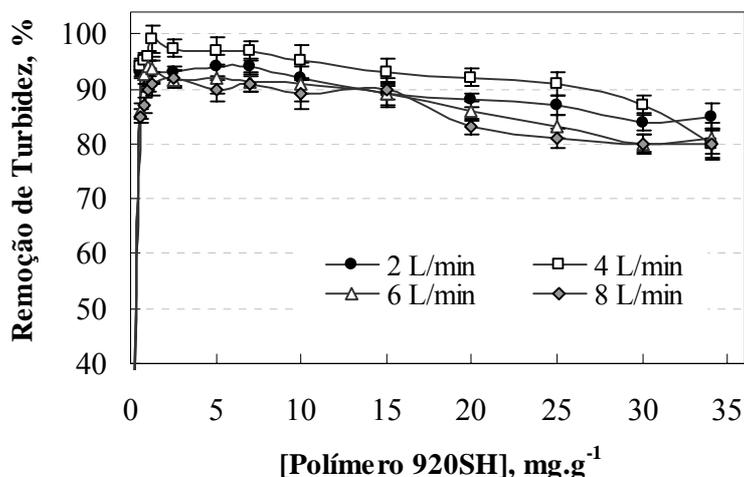


Figura 108. Remoção de turbidez em função da vazão de alimentação em diferentes concentrações do polímero não-iônico (920SH). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm.

A caracterização complementar dos fluxos de flocos mostrou uma maior incidência de flocos aerados (90 m.h⁻¹ – 140 m.h⁻¹) na condição de vazão de 4 L.min⁻¹ (Figura 109). As demais vazões estudadas, (2 L.min⁻¹, 6 L.min⁻¹ e 8 L.min⁻¹) mostraram a formação de alguns agregados velozes, porém em menor incidência, junto com um aumento na fração de flocos mais lentos (Figura 109) quando comparados a vazão de 4 L.min⁻¹.

Estes resultados estão associados aos mesmos fatos influentes nas eficiências de floculação, de modo que condições ótimas no RGF[®] favorecem a agregação sem ruptura dos agregados e com geração dos flocos aerados, otimizando a separação sólido-líquido via flotação.

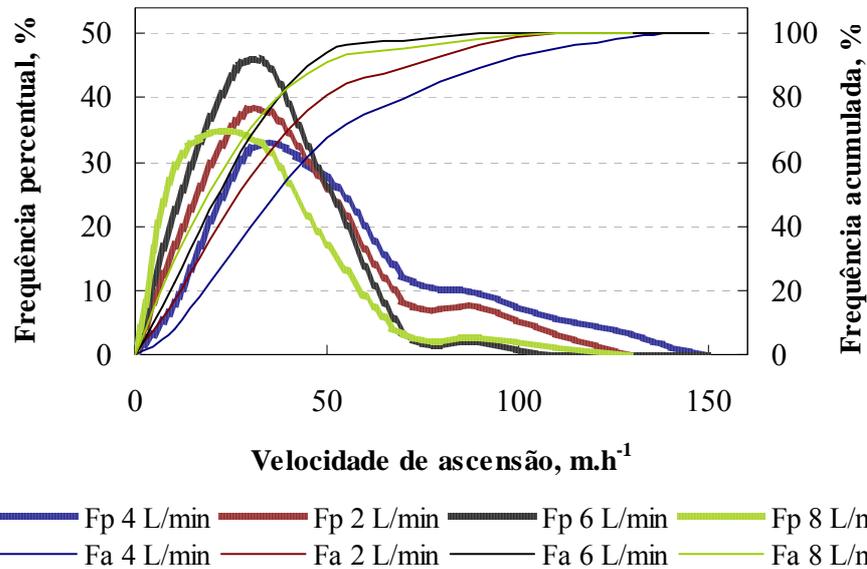


Figura 109. Distribuições de velocidades de ascensão de flocos de caulim em função da vazão de alimentação no Reator Gerador de Flocos (RGF[®]). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm.

5.7.1. Influência da configuração de floculação e da razão ar/sólidos (A/S)

Os estudos de floculação-flotação de partículas de caulim, em sistemas de fluxo contínuo, utilizando diferentes configurações nos estágios de floculação primária e secundária, mostraram que a mistura de partículas, microbolhas de ar e macromoléculas poliméricas, em meio a um fluxo de turbulência adequada no RGF[®], é de grande importância na geração dos flocos aerados, resultando em flocos com grandes bolhas nas estruturas.

Os estudos utilizando uma configuração mista de floculação primária em um tanque com agitação mecânica onde flocos primários foram formados e, depois, alimentados no RGF[®] para o desenvolvimento de uma floculação secundária, mostraram a geração de flocos muito lentos. Estes foram caracterizados por velocidades de ascensão extremamente baixas, mesmo que em condições de elevadas razões ar/sólidos (A/S). As Figuras 110, 111 e 112 mostram as distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos formados nestas investigações.

Os resultados mostram que, para as três condições de razões A/S avaliadas (0,02 mg.g⁻¹, 0,03 mg.g⁻¹ e 0,04 mg.g⁻¹), as distribuições de velocidades de ascensão dos flocos foram nas faixas de 10 m.h⁻¹ – 90 m.h⁻¹, 10 m.h⁻¹ – 70 m.h⁻¹ e 10 m.h⁻¹ – 50 m.h⁻¹, respectivamente, sendo, em todos os casos, a maioria (99 %, 96 % e 92 %, respectivamente) das populações constituídas

por flocos com velocidades de ascensão inferiores a 50 m.h^{-1} . Estes dados mostraram a ausência de geração de flocos aerados nesta configuração mista de floculação (primária no tanque agitado e secundária no RGF[®]) comprovando a importância de formação destes agregados em meio a uma turbulência adequada para misturar partículas, microbolhas de ar e polímeros.

Os demais resultados obtidos com a caracterização dos fluxos de flocos confirmaram a ocorrência de um aumento da ruptura dos agregados com o aumento da turbulência no sistema que, neste caso, foi ocasionado pelo aumento nas razões A/S. Os flocos gerados na condição de razão A/S $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$ apresentaram uma distribuição de tamanhos na faixa de $0,5 \text{ mm} - 1,9 \text{ mm}$ (Figura 110), constituída por 26 % de flocos com tamanhos inferiores a $0,7 \text{ mm}$. Em contraste, nas condições de razões A/S maiores ($0,03 \text{ mg.mg}^{-1}$ e $0,04 \text{ mg.mg}^{-1}$), os histogramas de distribuição de tamanhos (Figura 111 e Figura 112) apresentaram um deslocamento decorrente do aumento da fração de flocos menores e do desaparecimento de flocos maiores encontrados na primeira condição (razão A/S de $0,02 \text{ mg.g}^{-1}$). Estes resultados mostraram que flocos maiores, formados em condições de maior turbulência, sofreram rupturas e formaram populações contendo flocos menores. Estes agregados apresentaram distribuições de tamanhos nas faixas de $0,4 \text{ mm} - 0,9 \text{ mm}$ e de $0,4 \text{ mm} - 0,7 \text{ mm}$, compostas por 94 % e 98 % de flocos com tamanhos menores que $0,7 \text{ mm}$ nas condições de razões A/S de $0,03 \text{ mg.mg}^{-1}$ e $0,04 \text{ mg.mg}^{-1}$, respectivamente.

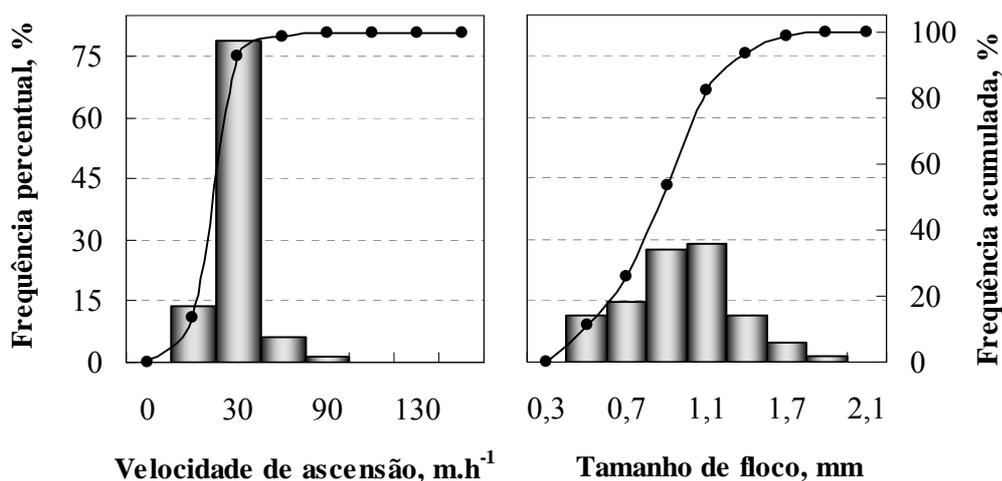


Figura 110. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma configuração mista de floculação (primária em tanque agitado e secundária no RGF[®]). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L^{-1} ; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; [920SH]: $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$; Q_a : 4 L.min^{-1} ; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$; P_s : 4 atm.

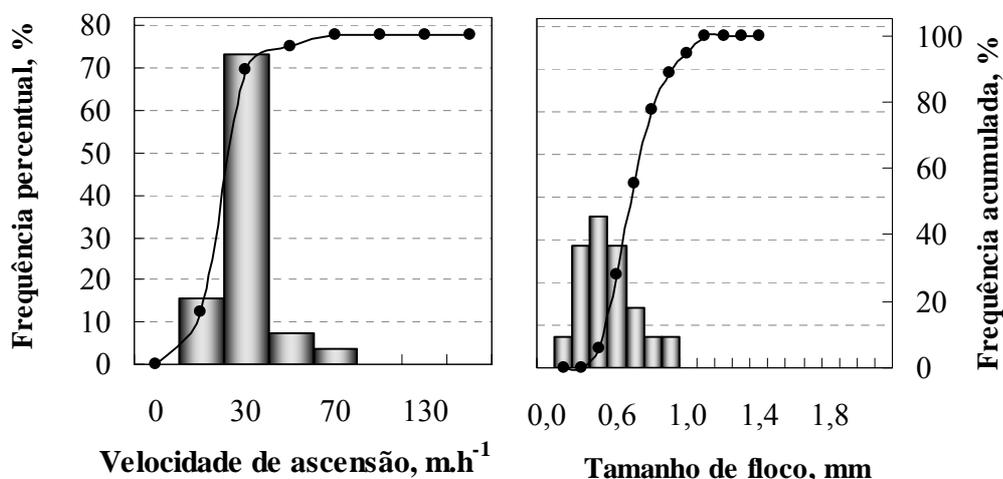


Figura 111. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma configuração mista de floculação (primária em tanque agitado e secundária no RGF[®]). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,03 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

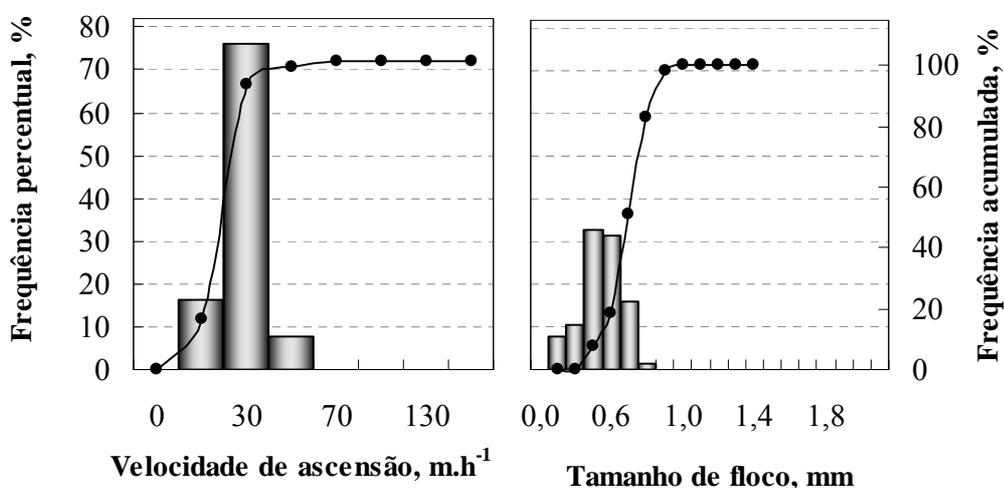


Figura 112. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma configuração mista de floculação (primária em tanque agitado e secundária no RGF[®]). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,04 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

A importância da agregação em meio a uma mistura de partículas, microbolhas de ar e macromoléculas poliméricas em condições adequadas de turbulência foi ratificada com os

estudos utilizando as mesmas condições experimentais anteriores, porém, uma floculação total no RGF[®] com variações na razão A/S. Estes resultados concordaram com muitos autores (Haarhoff e van Vuuren, 1995, Kitchener e Gochin, 1981, Shawwa e Smith, 1998) que enfatizam que as eficiências de separação sólido/líquido são otimizadas por diversos aspectos relacionados as condições hidrodinâmicas nas zonas de contato nos processos FAD. Por isso, é requerida uma agitação que permita uma boa mistura do efluente com reagentes e bolhas de ar favorecendo as colisões concomitantemente com uma ausência de ruptura dos agregados em um tempo de contato adequado para favorecer todas as interações bolhas-polímeros-partículas.

Os dados obtidos nos estudos utilizando uma agregação total no RGF[®] com mistura de partículas, bolhas de ar e macromoléculas poliméricas, mostraram que esta condição é primordial na geração de uma fração ótima de flocos aerados. A partir da Figura 113 é possível constatar um aumento na formação destes agregados que apareceram em frações maiores do que nas condições de floculação-flotação em batelada e floculação mista anteriormente apresentadas. Os flocos formados com uma razão A/S de 0,02 mg.mg⁻¹ foram caracterizados com um uma faixa de distribuição de velocidades de ascensão de 40 – 150 m.h⁻¹, sendo 65 % da população constituída por flocos mais velozes (90 – 150 m.h⁻¹). Ainda, foi possível evidenciar que a formação dos flocos foi muito boa resultando em uma distribuição de tamanhos de flocos (0,3 mm – 1,9 mm).

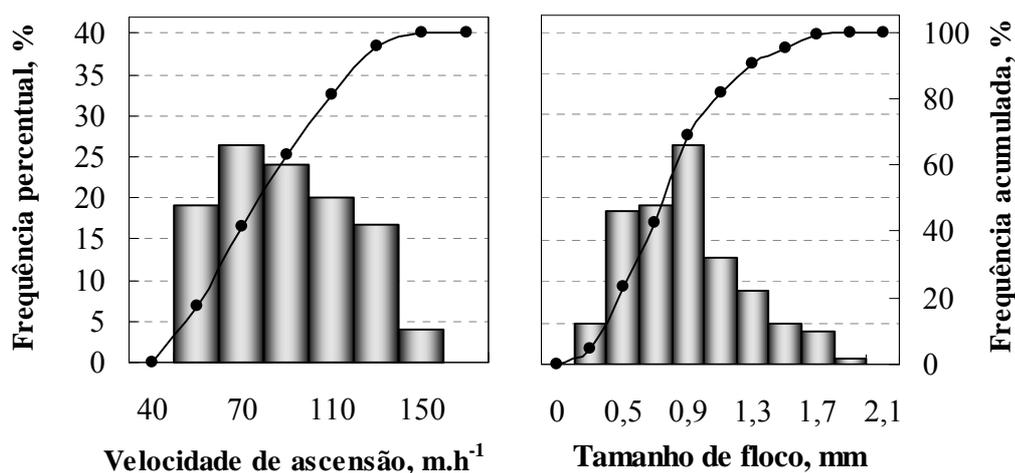


Figura 113. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma floculação total no RGF[®]. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

Além dos dados de distribuição de velocidades de ascensão mais elevados, obtidos nestes estudos, as evidências de formação dos flocos aerados (Figuras 114, 115 e 116) foram comprovadas com imagens capturadas do sistema multifásico que revelaram estruturas contendo bolhas grandes, provavelmente, decorrentes de mecanismos de nucleação e coalescência de bolhas que são favorecidos em condições turbulentas (Grau, 2006).

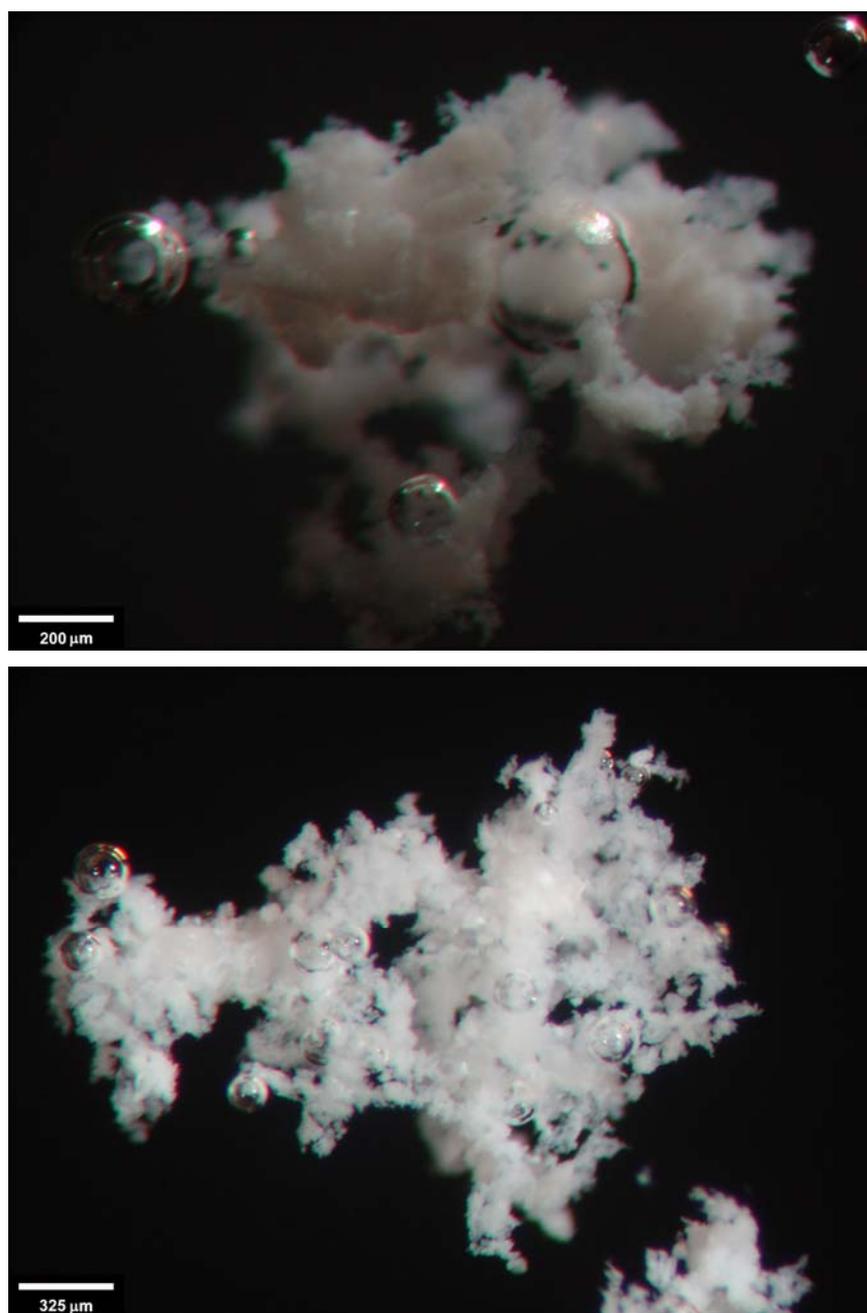


Figura 114. Fotomicrografias de flocos aerados de caulim formado no RGF[®].

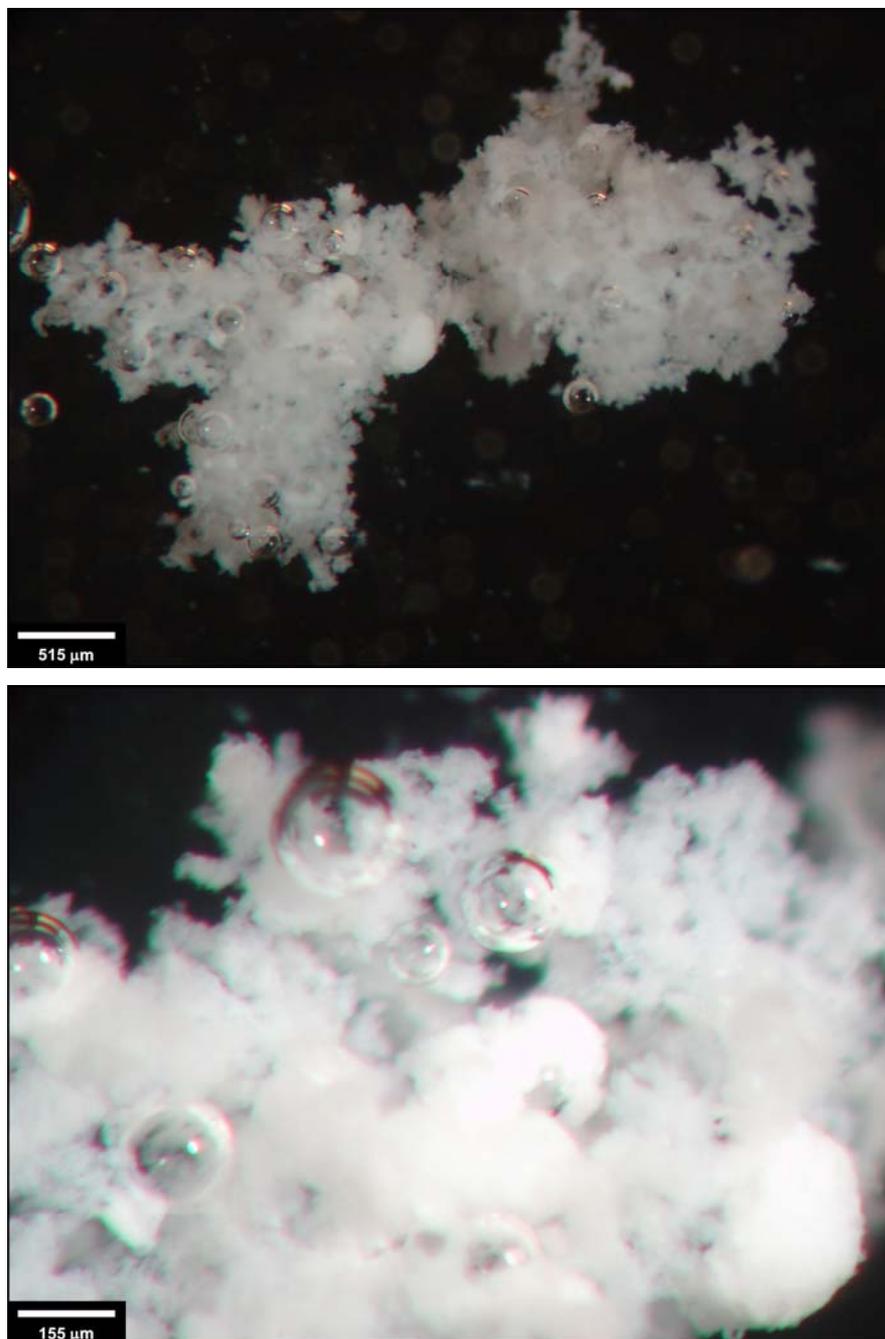


Figura 115. Fotomicrografias de um floco aerado de caulim gerado no RGF[®] com magnitude do para as bolhas grandes aderidas, aprisionadas e agregadas na estrutura.

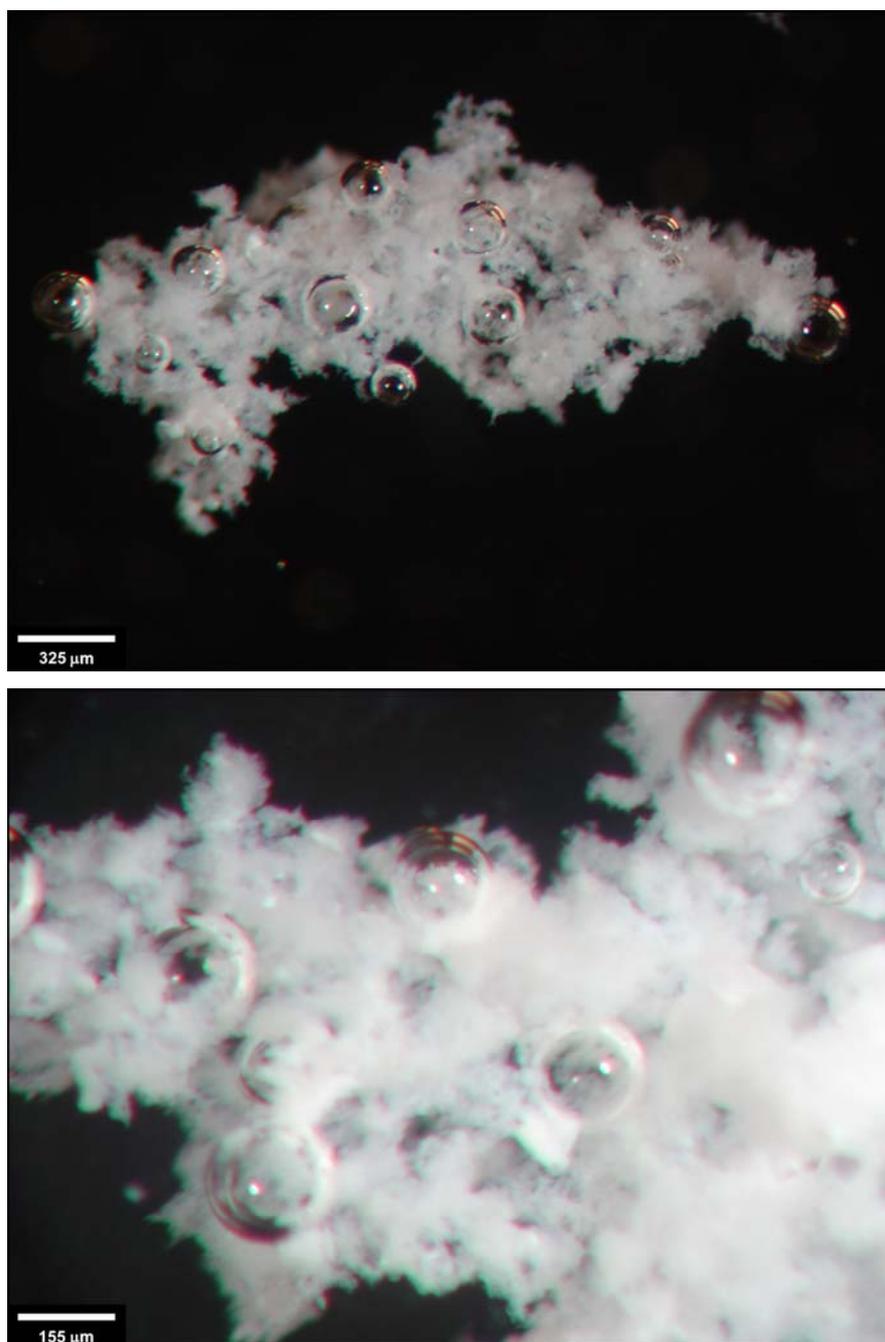


Figura 116. Fotomicrografias de um floco aerado de caulim formado no RGF[®] com magnitude para as bolhas grandes aderidas e aprisionadas na estrutura.

Além da caracterização dos flocos aerados e evidências de otimização da geração destes agregados no RGF[®], estes estudos também comprovaram a existência de interações entre bolhas de ar e flocos anteriormente citadas, evidenciando o novo mecanismo de floculação de grande

importância para a formação de flocos aerados. Este mecanismo mostrou ser oriundo de interações entre partículas e bolhas de ar cobertas por macromoléculas poliméricas, as quais transformam as bolhas em núcleos de floculação onde partículas floculam e geram novas estruturas constituídas por uma bolha (normalmente grande, possivelmente, devido a mecanismos de crescimento e coalescência) coberta totalmente ou parcialmente por partículas floculadas. Por estes motivos, as estruturas foram denominadas de “bolhas floculantes” e apresentam elevadas velocidades, embora em menor escala devido à massa de partículas floculadas. Ainda, as “bolhas floculantes” apareceram com uma capacidade de participar do estágio de floculação secundária onde são capazes de interagir com outros flocos via interações entre bolha-floco ou floco (sobre a bolha)-floco para formar um novo agregado constituído agora por mais bolhas grandes que contribuirão para maiores velocidades de ascensão.

Assim, o novo mecanismo de floculação, proposto na presente tese, aparece como um avanço na área da agregação de partículas ainda não reportado na literatura. As Figuras 117 e 118 mostram imagens capturadas de flocos aerados constituídos pelas “bolhas floculantes”.

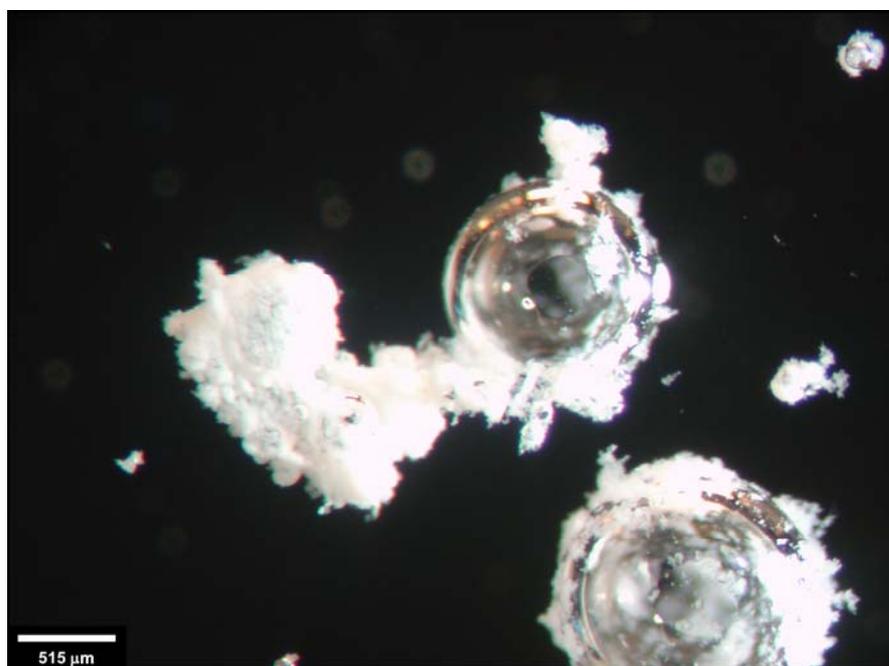


Figura 117. Fotomicrografia de “bolhas floculantes” interagindo com outras bolhas floculantes e flocos aerados de caulim.

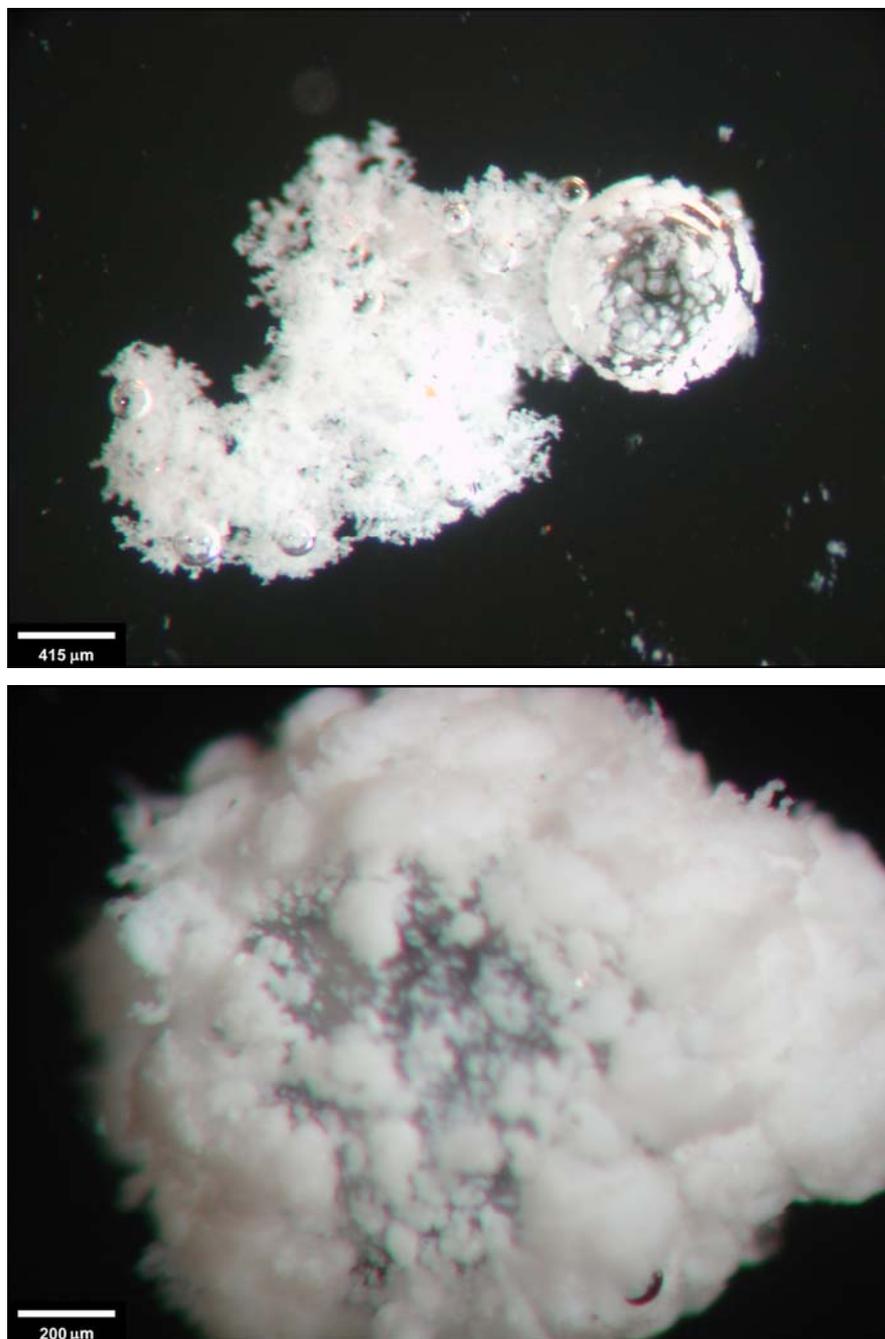


Figura 118. Fotomicrografias de um floco aerado de partículas de caulim gerado no RGF[®] contendo uma “bolha floculante” grande no interior de sua estrutura.

Da mesma forma que a eficiência de floculação está relacionada às condições adequadas de turbulência, as interações entre flocos e “bolhas floculantes”, também apresentaram estreita relação com este parâmetro. Neste caso, os estudos utilizando maiores razões A/S ($0,03 \text{ mg.mg}^{-1}$ e $0,04 \text{ mg.mg}^{-1}$) e, conseqüentemente, maiores turbulências, denotaram condições menos propícias de interação destas estruturas, resultando em uma fração expressiva destas bolhas sozinhas. Assim, nestes casos, estas “bolhas floculantes” foram incluídas nas distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos. Os resultados, mostrados nas Figuras 119 e 120, apresentaram velocidades de ascensão entre 25 m.h^{-1} – 675 m.h^{-1} e 25 m.h^{-1} – 425 m.h^{-1} nas condições de razões A/S de $0,03 \text{ mg.mg}^{-1}$ e de $0,04 \text{ mg.mg}^{-1}$, respectivamente. Ainda, as distribuições de tamanhos também mostraram valores de $0,3 \text{ mm}$ - $0,8 \text{ mm}$ e de $0,2 \text{ mm}$ – $0,8 \text{ mm}$. Em geral, em ambos os casos, os flocos representaram, aproximadamente, 43 % e 58 %, respectivamente e as bolhas floculantes, aproximadamente, 57 % e 42 %, respectivamente das distribuições apresentadas com, aproximadamente, 33 % de flocos aerados nas populações avaliadas em ambos os estudos.

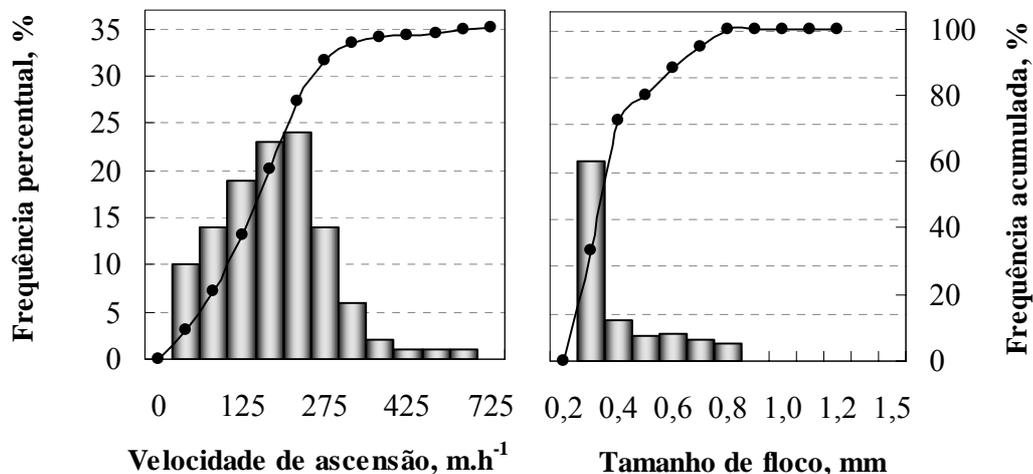


Figura 119. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma floculação total no RGF[®]. Condições experimentais: $[\text{caulim}]$: 1 g.L^{-1} ; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; $[\text{920SH}]$: $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$; Q_a : 4 L.min^{-1} ; razão A/S: $0,03 \text{ mg.mg}^{-1}$; P_s : 4 atm.

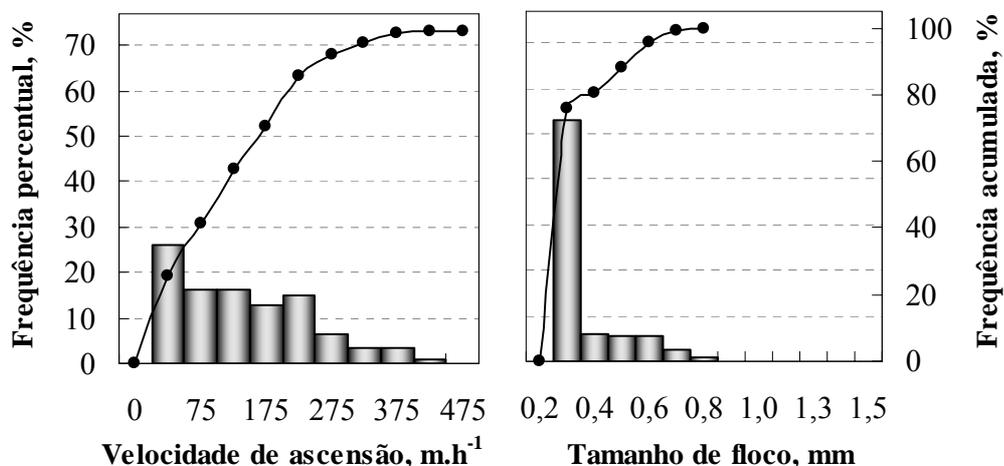


Figura 120. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados em uma floculação total no RGF[®]. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,04 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

As Figuras 121, 122 e 123 mostram imagens capturadas dos sistemas multifásicos formados nestes estudos com ênfase na formação de “bolhas floculantes” geradas em grandes quantidades nas condições de razão ar/sólidos de 0,03 mg.g⁻¹ e 0,04 mg.g⁻¹.

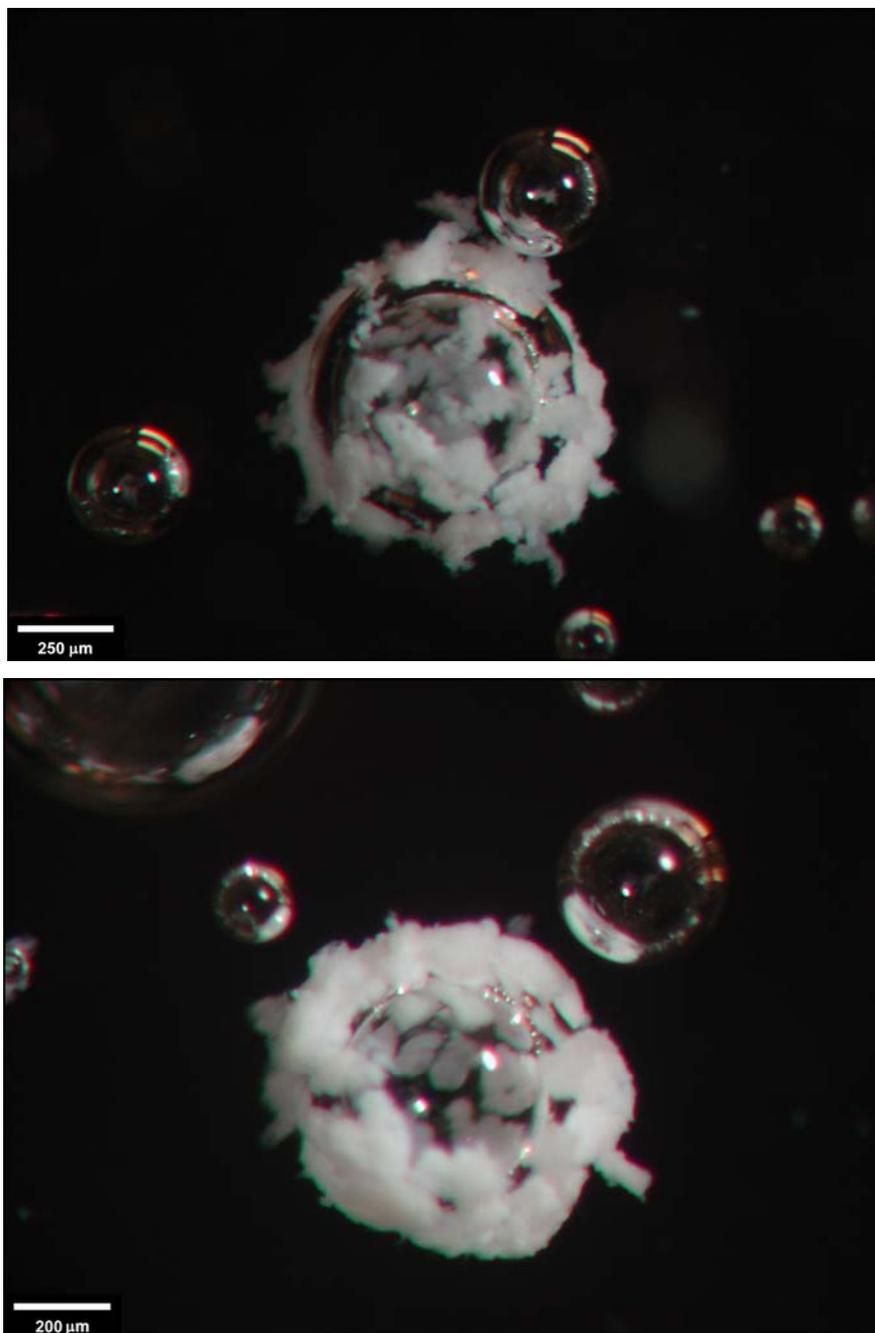


Figura 121. Fotomicrografia de uma “bolha floculante” constituída por bolha de ar coberta polímeros-partículas de caulim floculadas sobre áreas da superfície da bolha.

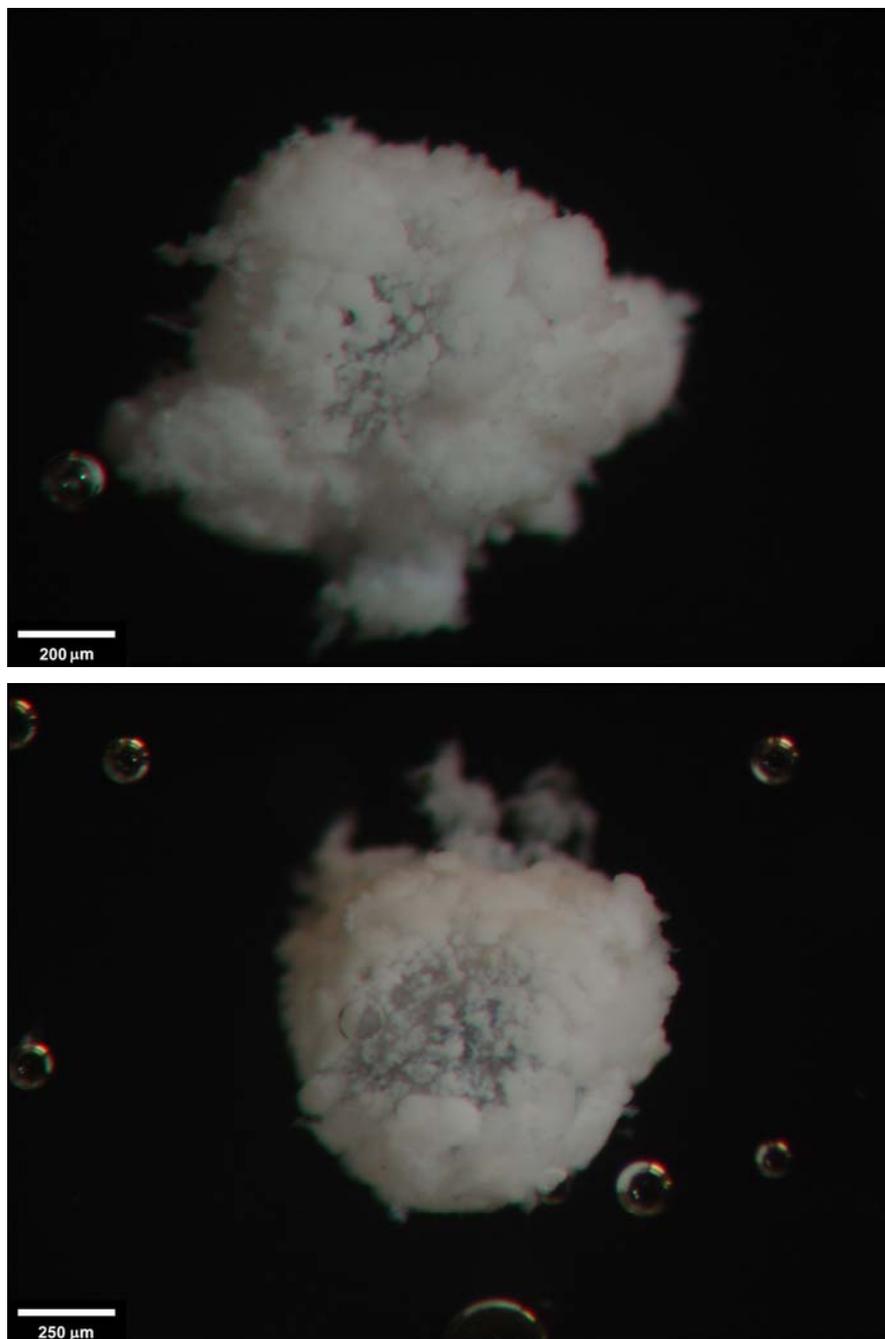


Figura 122. Fotomicrografias de “bolhas floclantes” constituídas por bolhas de ar cobertas (parcialmente ou totalmente) por polímeros-partículas flocladas.

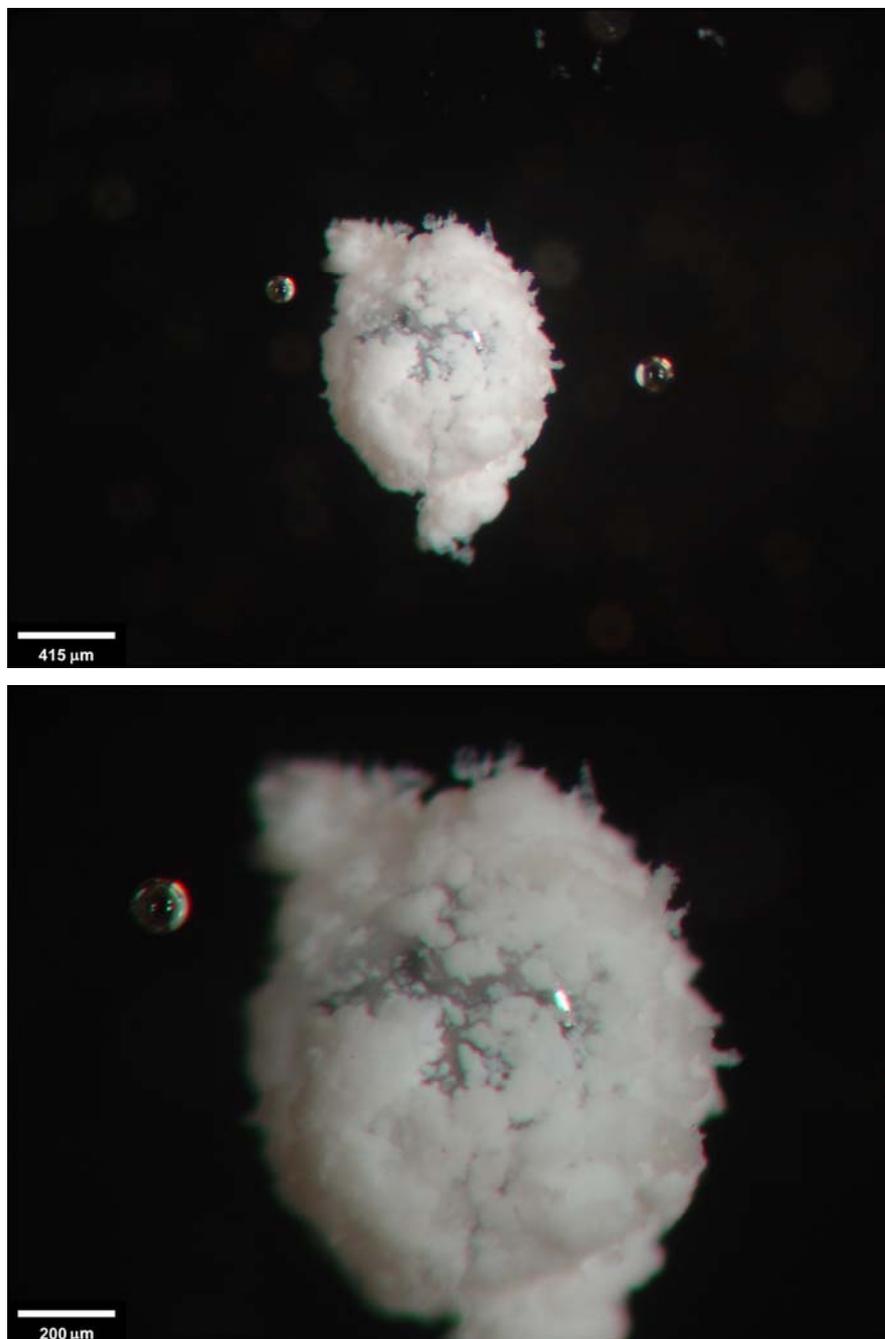


Figura 123. Fotomicrografias de uma “bolha flocculante” com magnitude mostrando as áreas cobertas por polímeros-partículas de caulim flocculadas na superfície da bolha.

Os resultados obtidos mostram que as “bolhas floculantes” podem ser utilizadas com grande reprodutibilidade para determinar a fração de contribuição de grandes bolhas nas velocidades de ascensão dos flocos aerados com maior reprodutibilidade do que modelagens matemáticas, freqüentemente, reportadas na literatura (Edzwald, 2010, Fukushi et al., 1995, Haarhoff e Edzwald, 2001, Kostoglou et al., 2006, Krofta et al., 1995). Estes autores, normalmente, apresentam aplicações para sistemas específicos considerando, principalmente, as velocidades de ascensão e os tamanhos dos agregados. Assim, os modelos matemáticos não são adequados para determinar a magnitude da contribuição de uma determinada massa de ar nas velocidades de ascensão dos flocos aerados, devido ao fato de que todos os resultados obtidos mostraram que as elevadas velocidades de ascensão são influenciadas pelo volume espacial de ar nas estruturas. Assim, a formação dos flocos aerados não depende exclusivamente do tamanho dos agregados, mas muito expressivamente da presença de grandes bolhas aderidas e aprisionadas nos mesmos.

Ainda, simulações matemáticas não permitem boas correlações visto que consideram, essencialmente, o volume mássico de ar relacionado aos tamanhos dos agregados. Por esta razão, análises de imagens de uma população de “bolhas floculantes” foram realizadas e detalhadamente analisadas quanto aos tamanhos, velocidades de ascensão e concentração de partículas aderidas permitindo construir uma adequada relação entre velocidades de ascensão de bolhas e capacidade de carregamento das mesmas e, assim, evidenciar a contribuição efetiva de bolhas em um floco de determinada massa. Estas “bolhas floculantes” são as estruturas mais adequadas para estas análises, visto que imagens de topo de flocos aerados ocultam as bolhas aderidas abaixo ou aprisionadas aos mesmos e, com isto, ocasionam menores correlações dos resultados. Complementarmente, velocidades de ascensão de bolhas de ar livres de partículas em função de um diâmetro equivalente foram calculadas pela equação de *Stokes* (Haarhoff e Edzwald, 2001) permitindo comparar estes valores com aqueles determinados para bolhas cobertas por partículas (Figura 124).

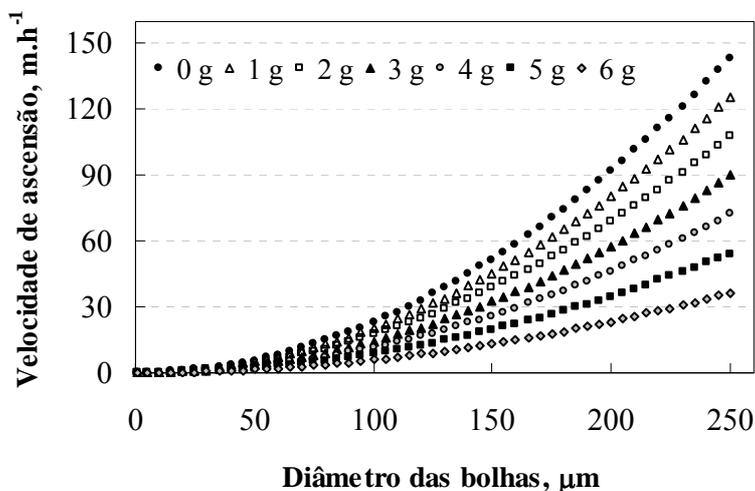


Figura 124. Velocidade de ascensão de bolhas de ar em função do diâmetro equivalente de bolhas livres de partículas e de bolhas cobertas por diferentes massas de partículas.

5.7.2. Influência da configuração de dosagem do polímero

Considerando o novo mecanismo de floculação sugerido no presente trabalho, estudos de floculação-flotação de partículas de caulim foram realizados utilizando diferentes configurações de dosagem do polímero no sistema (uma configuração utilizando a dosagem de polímero na alimentação do vaso saturador e a outra com uma combinação de adição no saturador e na linha de fluxo de entrada do RGF[®]) visando otimizar interações entre microbolhas de ar e polímeros e avaliar o impacto destas interações sobre a geração de flocos aerados. Neste caso, os estudos utilizando uma solução polimérica saturada para a geração de microbolhas, em diferentes concentrações do polímero, ofereceram baixas eficiências de floculação (máximo de 50 %) conferindo valores de turbidez residual elevados (mínimo 479 NTU) das suspensões residuais conforme mostra a Figura 125.

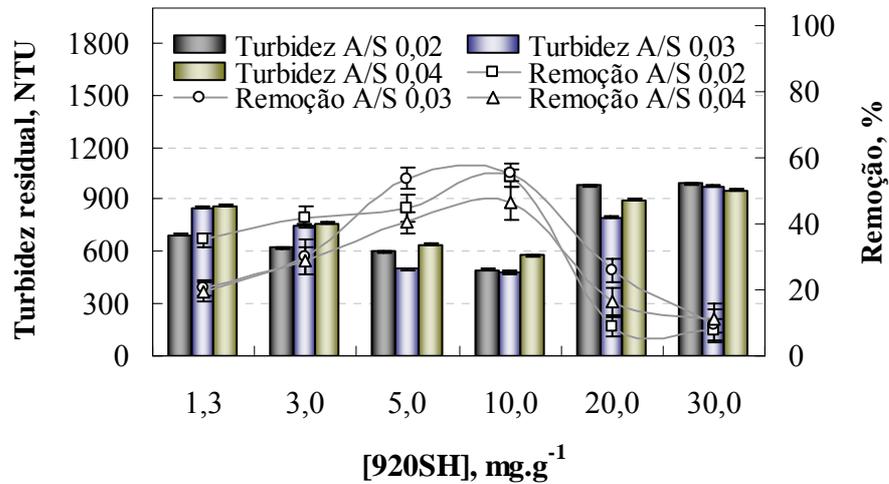


Figura 125. Turbidez residual das suspensões de partículas de caulim e eficiências de floculação em função da concentração de polímero não-iônico (920SH) injetado no saturador. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

Os resultados apresentados podem estar relacionados ao fato de que, possivelmente, as macromoléculas poliméricas interagem fortemente com as bolhas de ar não resultando macromoléculas livres em suspensão para interagir com as partículas para formar flocos. Embora, os mecanismos de floculação não tenham sido favorecidos nestas condições, as imagens capturadas do sistema multifásico mostraram claramente a interação de partículas com bolhas, muito provavelmente, cobertas por polímeros. Nas menores concentrações de polímeros este efeito foi observado mais tênue do que nas condições de concentrações mais elevadas conforme mostram as Figuras 126 e 127.

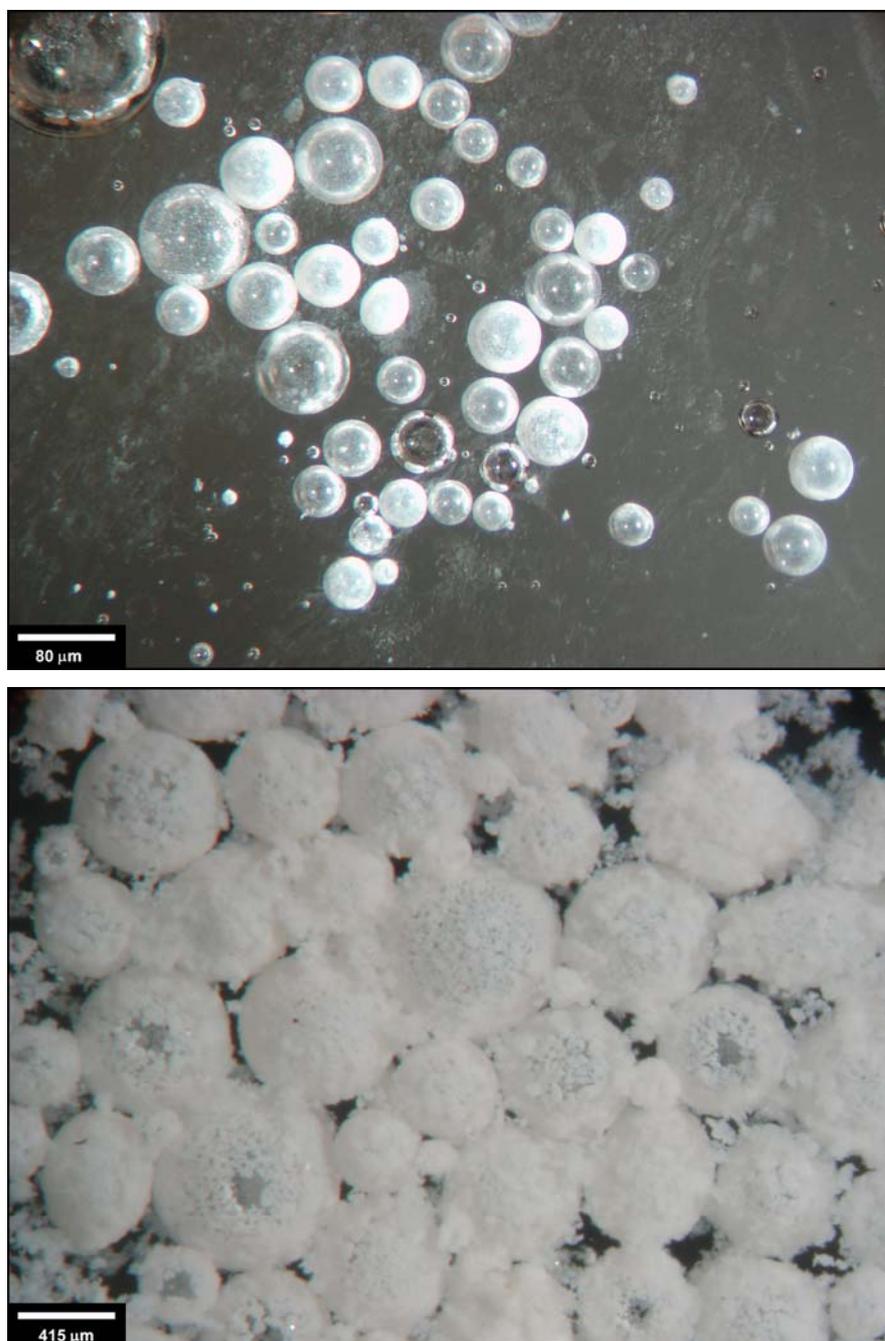


Figura 126. Fotomicrografias de bolhas de ar cobertas por polímeros-partículas de caulim.

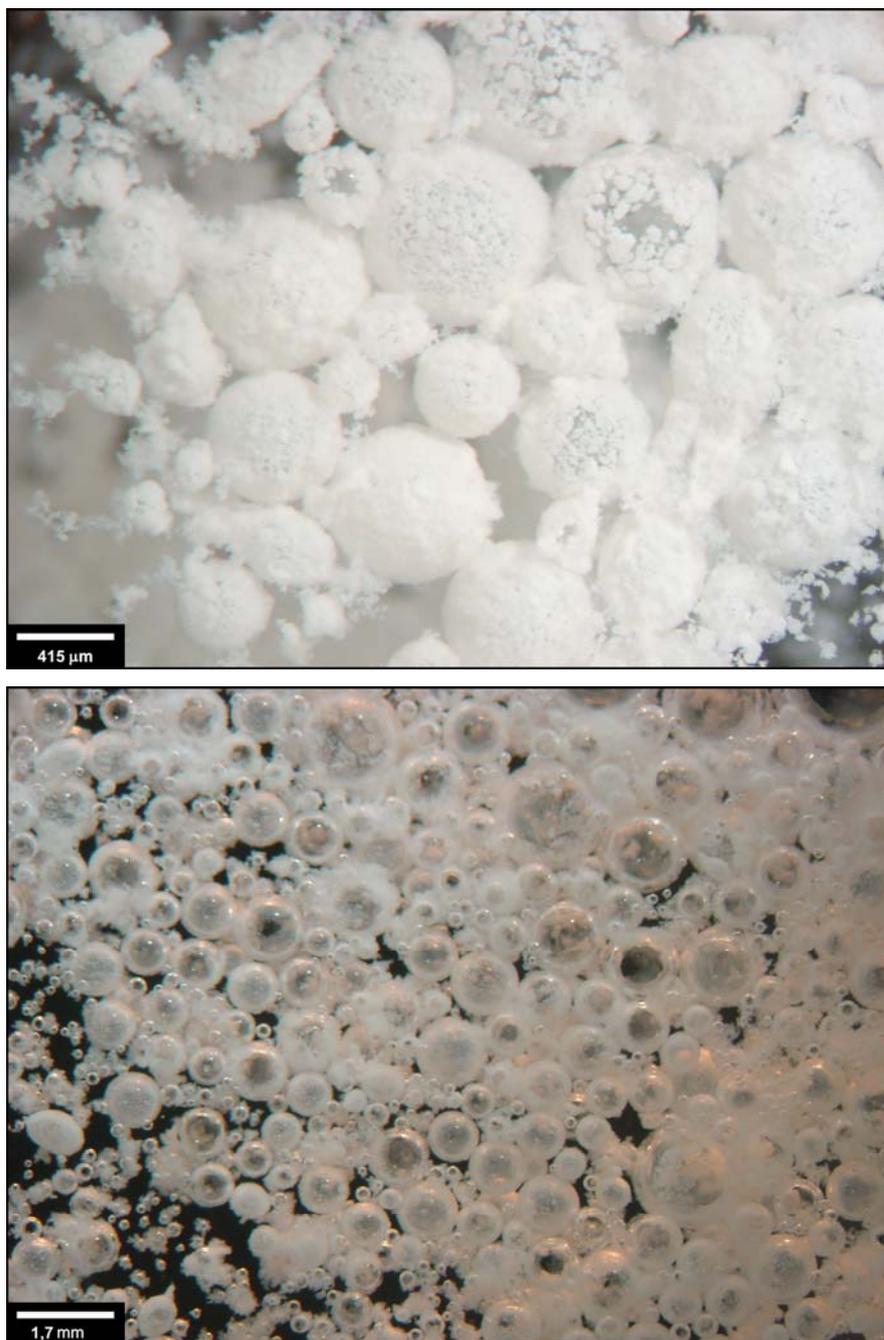


Figura 127. Fotomicrografias de bolhas de ar cobertas por polímeros-partículas de caulim.

Nestes estudos, também foram evidenciadas estruturas não usuais de bolhas cobertas por partículas, porém com formas não esféricas. Este fato pode ser resultante de algum mecanismo de crescimento e/ou coalescência de bolhas cobertas por polímero-partículas que formam uma espécie de camada polimérica onde as partículas estão fortemente adsorvidas e, por isso, não são

removidas das superfícies das bolhas formando uma espécie de filme sobre as bolhas que não conseguem adquirir um formato esférico após um crescimento. As imagens da Figura 128 mostram estas estruturas que são lançadas aqui como uma nova linha de estudo na área de bolhas de ar cobertas por macromoléculas poliméricas.

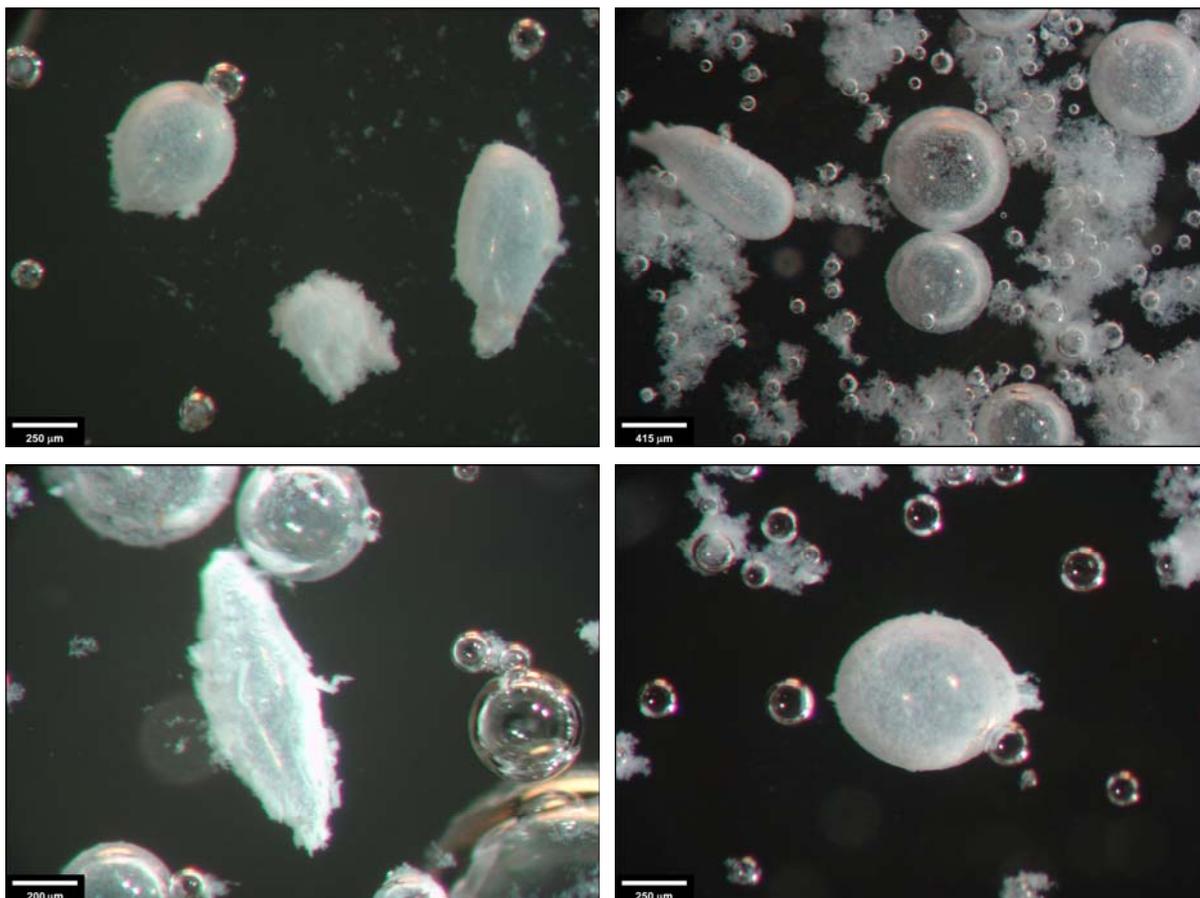


Figura 128. Fotomicrografias de bolhas de ar não esféricas coberta por polímeros-partículas de caulim.

Os estudos de floculação-flotação de partículas de caulim utilizando a adição de soluções do polímero não-iônico (920SH) no fluxo de alimentação do saturador e na linha de fluxo do sistema, em diferentes proporções (1:1, 0,5:1 e 1:1), mostraram que as partículas não floculadas elevaram os valores de turbidez residual das suspensões e reduziram as eficiências de remoção de partículas para valores próximos a 25 % conforme mostra a Figura 129.

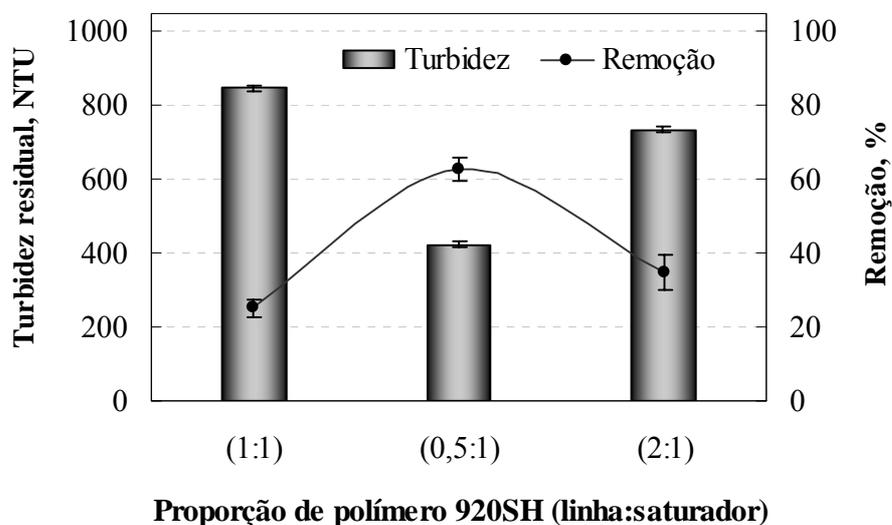


Figura 129. Turbidez residual e eficiência de remoção de partículas em função da proporção de polímero não-iônico (920SH) injetado no sistema via soluções poliméricas adicionadas no saturador e na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al³⁺}.g⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm

Neste caso, a floculação não foi favorecida, possivelmente, devido a um mecanismo de floculação estérica proveniente de forças de repulsão entre bolhas de ar e partículas, ambas cobertas por macromoléculas poliméricas. Estes resultados evidenciam mais uma vez a importância da floculação em uma mistura de partículas, polímeros e microbolhas de ar em condições de turbulência adequada no RGF[®] de modo que polímeros interagem concomitantemente com partículas e bolhas de ar gerando flocos aerados.

Embora estes resultados não tenham expressado boas condições de agregação devido aos baixos valores de eficiências de floculação (25 %, 35 % e 63 %), as imagens capturadas do sistema multifásico (Figuras 130 à 135) evidenciaram e confirmaram novamente os mecanismos propostos no presente trabalho, os quais enfatizam a formação de “bolhas floculantes” altamente interativas com partículas, bolhas livres, bolhas floculantes e flocos em suspensão.

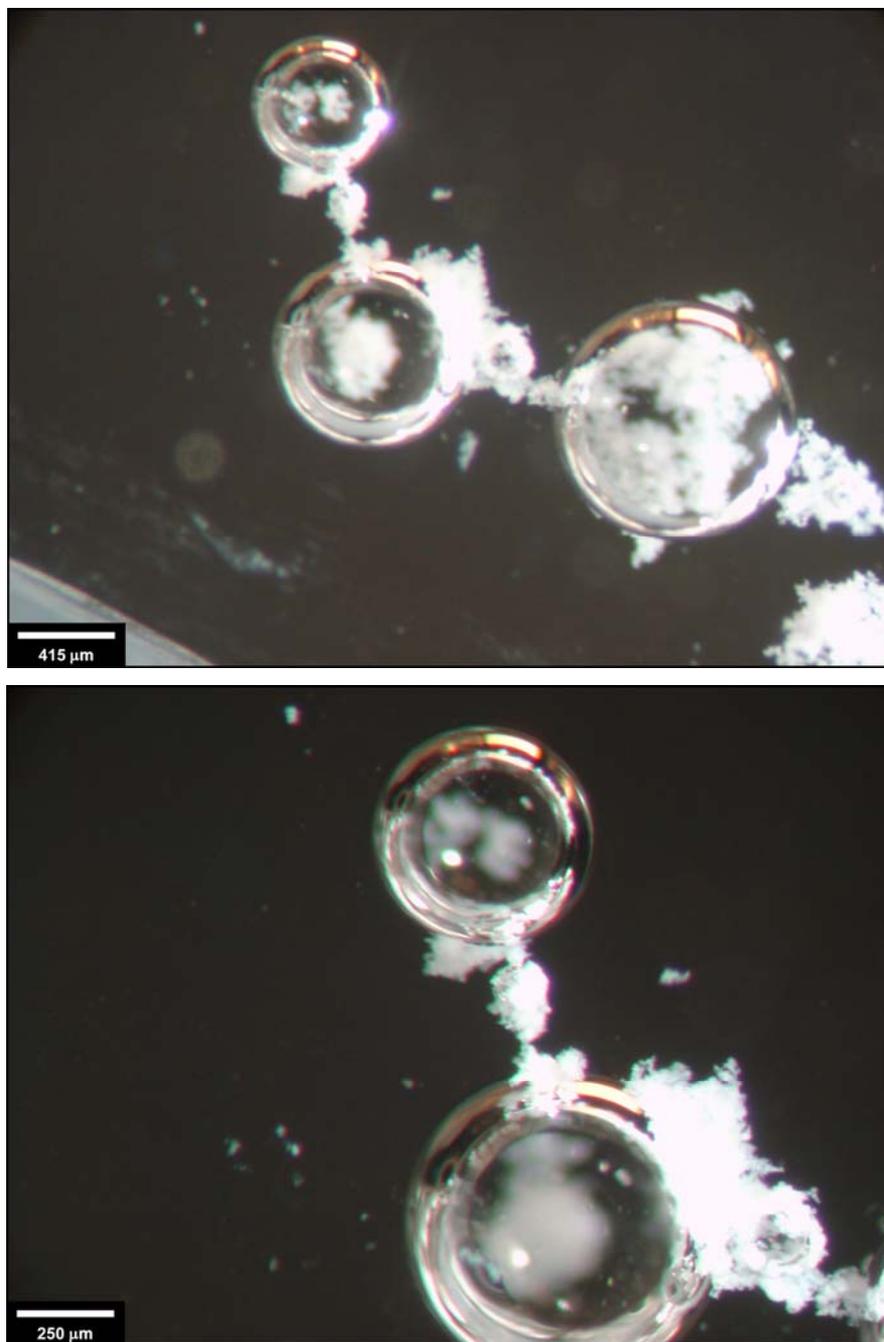


Figura 130. Fotomicrografia de bolhas mostrando pontes de bolhas (*cluster of bubbles*) unindo flocos de partículas de caulim.

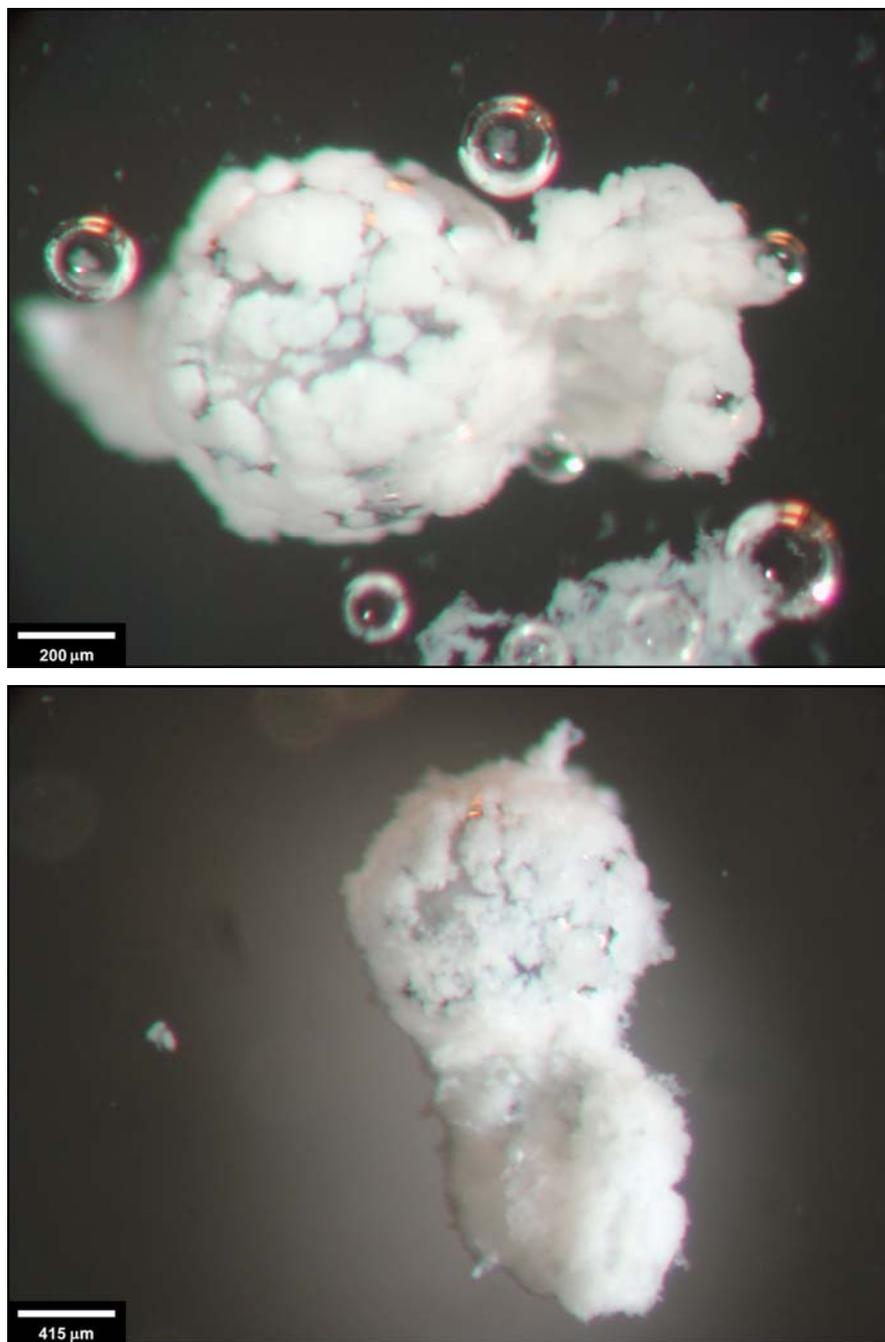


Figura 131. Fotomicrografías de flocos contendo “bolhas flocculantes” cobertas por polímeros e partículas de caulim floculadas.

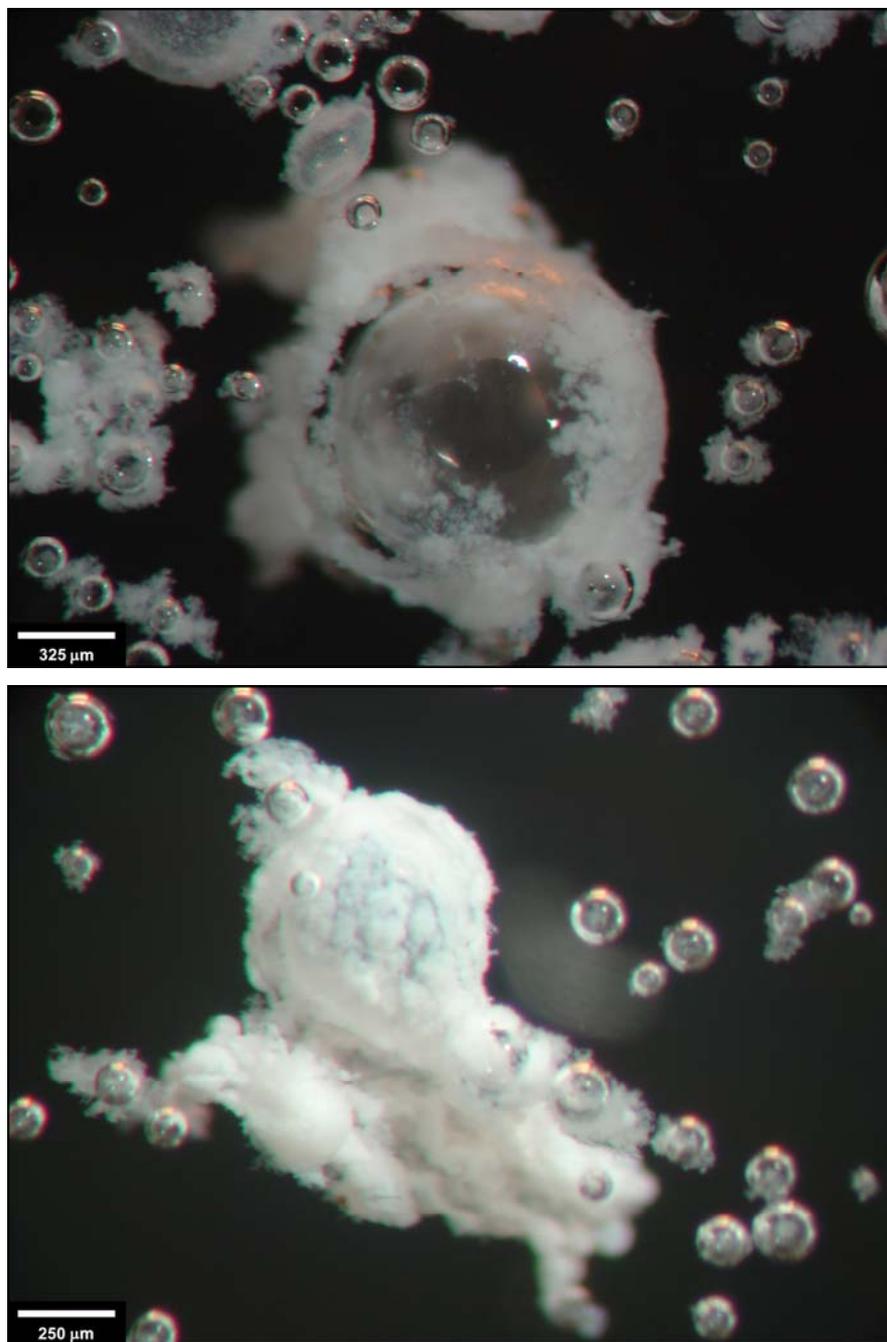


Figura 132. Fotomicrografias de flocos contendo “bolhas flocculantes” cobertas por polímeros e partículas de caulim floculadas.

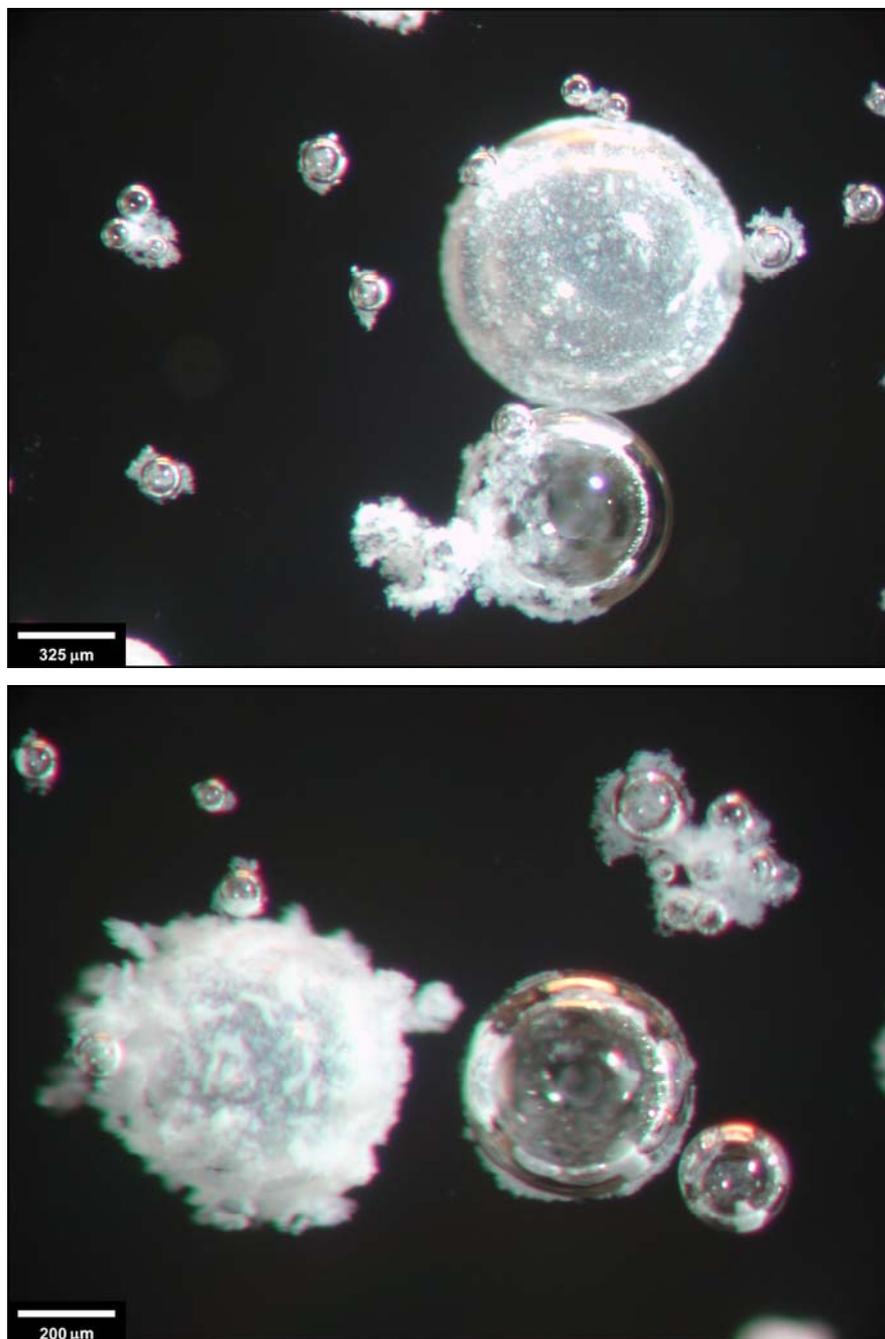


Figura 133. Fotomicrografias de “bolhas floculantes” (interagindo ou não) contendo baixas e altas concentrações de partículas de caulim floculadas.

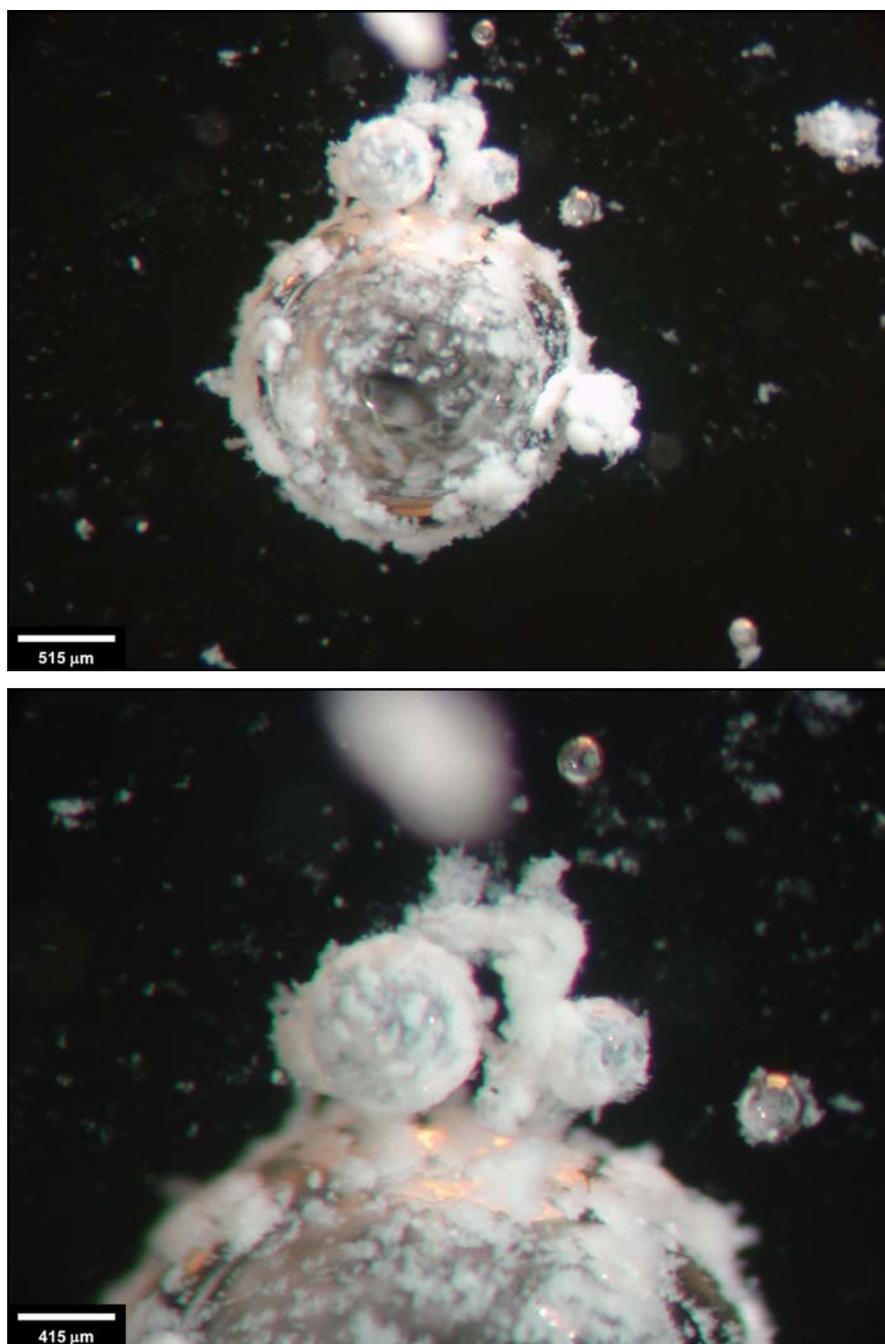


Figura 134. Fotomicrografias de uma “bolha flocculante” coberta por polímeros e flocos de caulim interagindo com outras bolhas flocculantes de menor diâmetro.

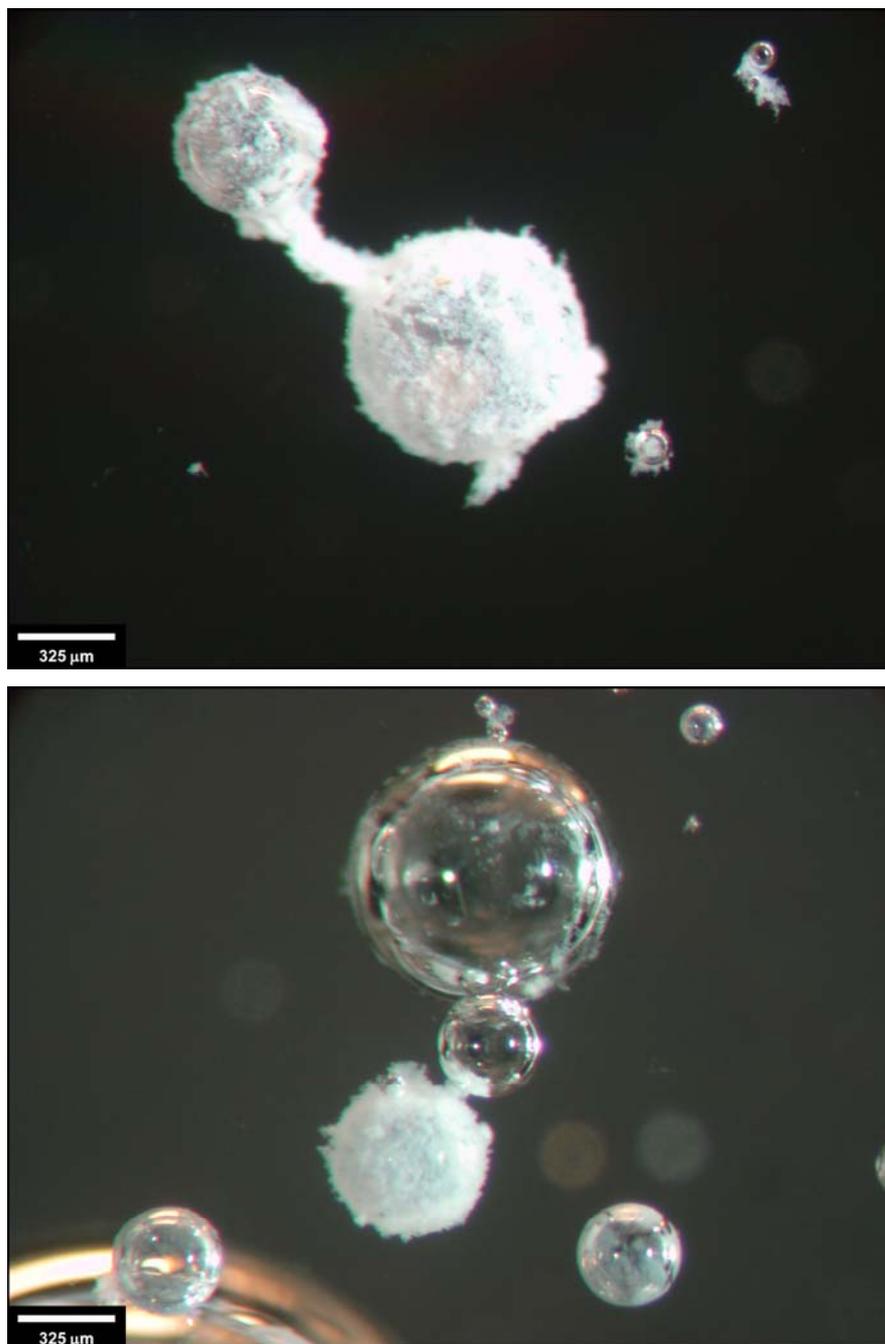


Figura 135. Fotomicrografias de “bolhas floclantes” interagindo com outras bolhas via polímeros adsorvidos na interface ar/líquido e/ou partículas flocladas.

Nas condições experimentais aplicadas, o produto flotado contendo elevada concentração de bolhas-partículas aparentou aspecto “plástico” e de baixa umidade (Figura 136), provavelmente, devido a um filme polimérico formado por polímeros-partículas sobre a

superfície das bolhas de ar. Estes resultados alertam para uma nova possibilidade de flotação de partículas minerais utilizando bolhas de ar cobertas por macromoléculas poliméricas, ampliando esta área de estudo, principalmente, nas floculações seletivas de partículas minerais, como por exemplo, nos minérios de ferro, onde agregações com polímeros naturais (provenientes de amidos) são amplamente utilizadas (Drzymala e Fuerstenau, 1981, Weisseborn et al., 1995, Weissenborn, 1996).



Figura 136. Fotografias do produto flotado gerado nos estudos floculação-flotação de partículas de caulim utilizando solução polimérica saturada para geração de microbolhas de ar. (a) vista de topo do material, (b) detalhe para a baixa umidade e elevada consistência de adesão do material.

5.7.3. Influência da presença de moléculas surfactantes (tensoativas)

Os estudos de floculação-flotação de partículas de caulim, em sistema de fluxo contínuo, contendo soluções de moléculas surfactantes, mostraram adequadas agregações com eficiências de remoção de 94 % e 92 % para as razões A/S de 0,02 mg.mg⁻¹ e 0,03 mg.g⁻¹, respectivamente. Porém, nestas condições, a geração de flocos aerados foi reduzida em populações com distribuições de velocidade de ascensão na faixa de 10 – 110 m.h⁻¹ para ambas as razões A/S que foram constituídas por 87 % e 93 %, respectivamente, (0,02 mg.g⁻¹ e 0,03 mg.mg⁻¹) de flocos com velocidades inferiores a 50 m.h⁻¹.

As Figuras 137 e 138 mostram as distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos dos flocos formados nestes estudos utilizando razões ar/sólido (A/S) de 0,02 mg.mg⁻¹ e 0,03 mg.mg⁻¹. Ambas as condições mostraram que os flocos predominantemente formados foram muito lentos com algumas incidências de flocos aerados. Estes resultados estiveram relacionados à ação tensoativa das moléculas de surfactante (DF250) que reduziram os mecanismos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar nos flocos, impedindo a contribuição importante de bolhas grandes nas velocidades de ascensão dos flocos aerados. Estes resultados estão de acordo com muitos autores como, por exemplo, Spyridopoulos et al. (2004) que mostraram que a ação tensoativas de surfactantes naturais reduzem a coalescência de bolhas de ar na FAD, de modo que para baixas concentrações dos reagentes, a frequência de coalescência decresceu e, para elevadas concentrações, o mecanismo foi totalmente inibido.

Também, os flocos gerados nestes estudos possuíram distribuições de tamanhos muito similares àquelas obtidas nas mesmas condições, porém sem surfactantes, apresentando uma faixa de tamanhos de 0,6 mm – 1,8 mm para razão A/S de 0,02 mg.mg⁻¹ e entre 0,5 mm – 1,7 mm para a razão A/S de 0,03 mg.mg⁻¹.

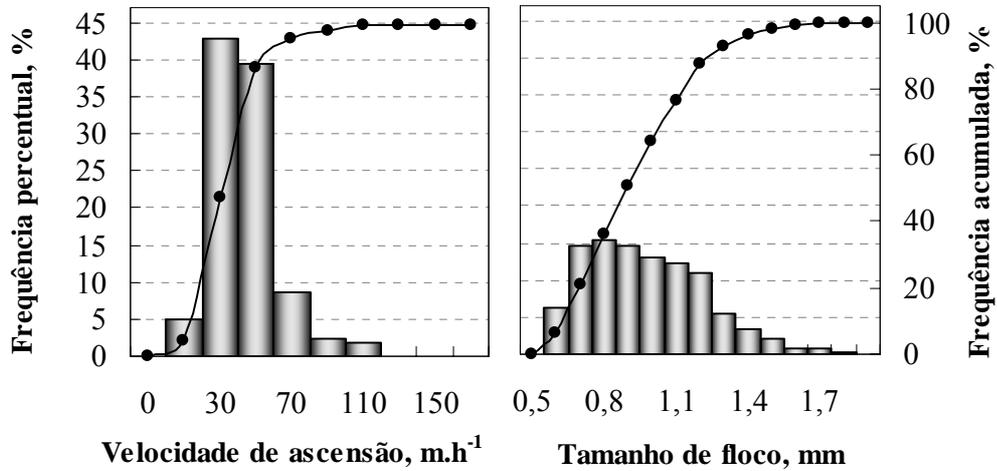


Figura 137. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados com o polímero não-iônico (920SH) na presença de tensoativo (DF250). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; [DF250]: 30 mg.L⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

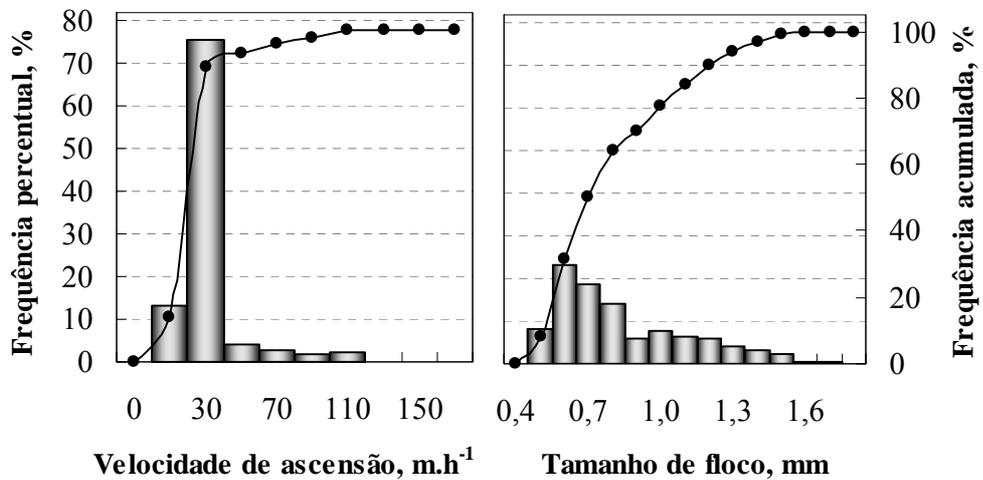


Figura 138. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados com o polímero não-iônico (920SH) na presença de tensoativo (DF250). Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [920SH]: 1,25 mg.g⁻¹; [DF250]: 30 mg.L⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,03 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

5.7.4. Influência da combinação de polímeros (*dual flocculation*)

5.7.4.1. Dosagem de polímeros no saturador e na linha de fluxo

Os estudos de *dual flocculation* mostraram que este mecanismo não foi favorável na geração de flocos aerados, sendo mais adequado para separação sólido/líquido via sedimentação. Os resultados dos estudos envolvendo injeções do polímero não-iônico (920SH) e catiônico (C448) via saturador e linha de fluxo, respectivamente, mostraram boas remoções (97 %), porém, a formação de flocos muito lentos com uma distribuição de velocidades de ascensão entre 8 – 38 m.h⁻¹, sendo, aproximadamente, 90 % com velocidades menores que 28 m.h⁻¹. Ainda, estes flocos possuíram uma distribuição de tamanhos na faixa de 0,3 – 2,1 mm (Figura 139) constituída por, aproximadamente, 80 % da população com tamanhos menores a 1,1 mm.

Quando a ordem do polímero foi invertida (não-iônico 920SH no saturador e catiônico-C448 na linha de fluxo), ocorreu somente a formação de flocos muito lentos com distribuições de velocidades de ascensão na faixa de 9 m.h⁻¹ – 39 m.h⁻¹ (95 % menores que 29 m.h⁻¹) e de tamanhos na faixa de 0,5 – 2,1 mm (80 % menores que 1,1 mm) (Figura 140). Estes dados podem estar relacionados às estruturas do polímero catiônico que podem apresentar poucos segmentos poliméricos estendidos para a suspensão, não favorecendo interações entre flocos e bolhas de ar cobertas pelo polímero não-iônico.

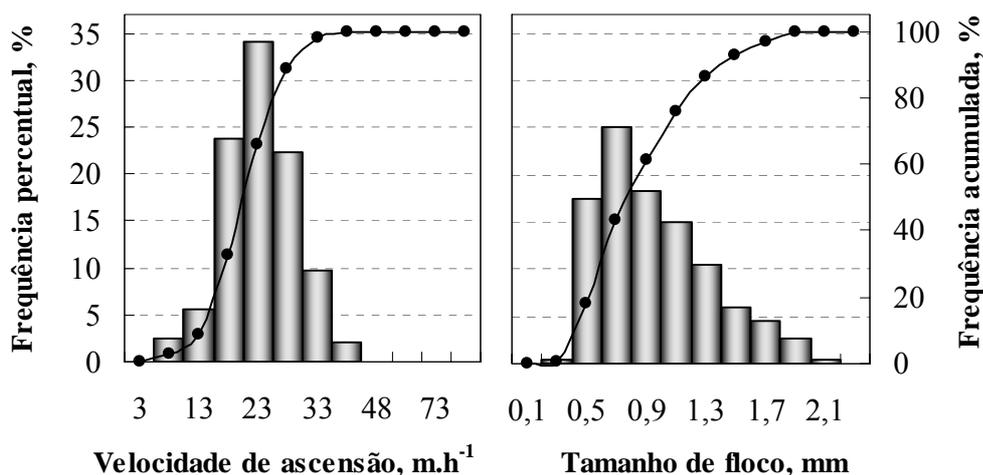


Figura 139. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com um polímero catiônico (C448) no saturador e um polímero não-iônico (920SH) na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [polímeros]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a: 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm.

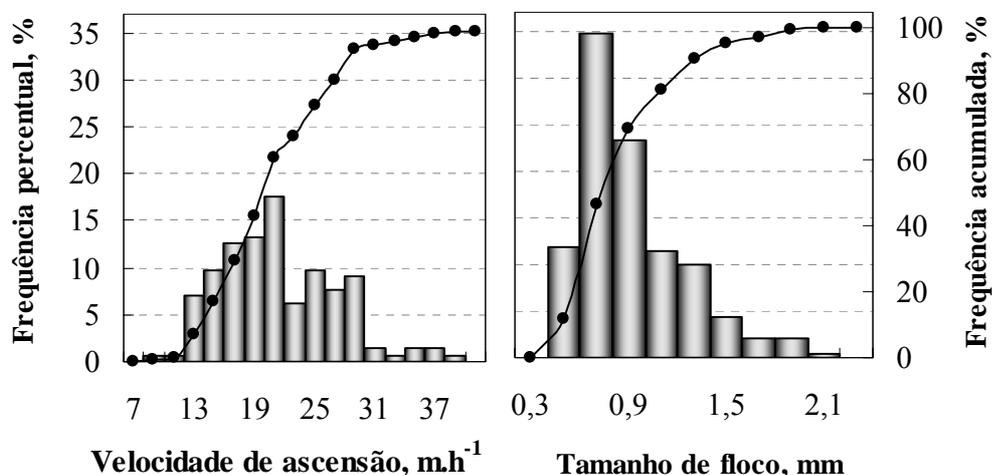


Figura 140. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com um polímero não-iônico (920SH) no saturador e um polímero catiônico (C448) na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5×10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [polímeros]: 1,25 mg.g⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

5.7.4.2. Dosagem de polímeros no tanque e na linha de fluxo

Os estudos envolvendo a adição do polímero catiônico (C448) no tanque para fornecer uma floculação primária concomitante com a injeção do polímero não-iônico (920SH) na linha de fluxo, mostraram boas eficiências de remoção (ambos 98 %), porém, nestas condições, a formação de flocos aerados não foi favorecida. Os agregados formados apresentaram distribuições de tamanhos na faixa de 0,5 mm – 3,1 mm (80% menores que 1,5 mm) e de velocidades de ascensão entre 13 m.h⁻¹ – 73 m.h⁻¹ (90 % menores que 40 m.h⁻¹) (Figura 141).

Assim, estes resultados mostram a incidência de somente alguns agregados mais rápidos (aproximadamente, 3%), possivelmente, originados pela presença do polímero não-iônico (920SH) livre em solução que pode ter interagido com bolhas de ar e flocos primários de caulim. Similarmente, quando a ordem de injeção foi invertida (catiônico na linha e não-iônico no tanque), os valores das velocidades de ascensão também foram baixos mostrando uma tendência de flocos mais lentos do que a condição anterior (Figura 142). Este fato enfatiza a suposição de que as cadeias catiônicas, agora adsorvidas sobre as bolhas de ar, não disponibilizam grandes segmentos poliméricos para a suspensão reduzindo as possibilidades de interações. Neste caso, as

distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos permaneceram semelhantes com valores nas faixas de 5 m.h^{-1} – 55 m.h^{-1} (85 % menores que 35 m.h^{-1}) e $0,6 \text{ mm}$ – $1,5 \text{ mm}$ (85 % menores que $1,1 \text{ mm}$), respectivamente.

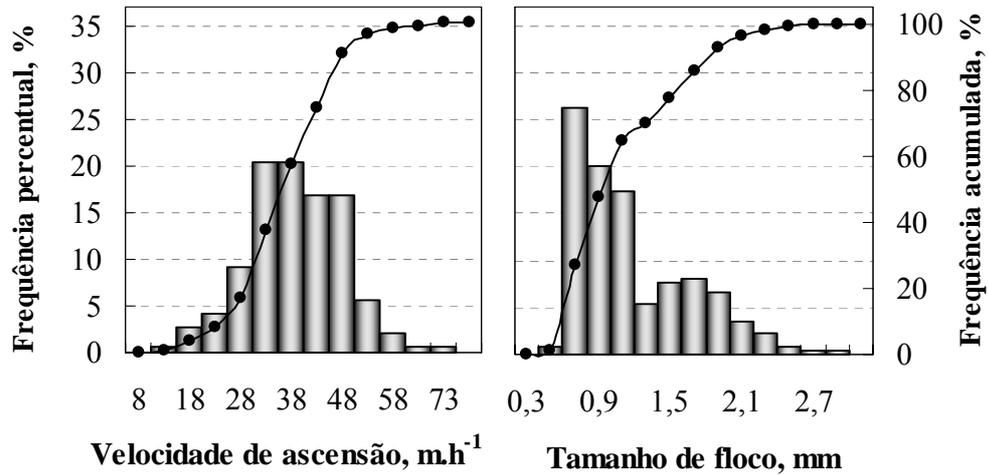


Figura 141. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com um polímero catiônico (C448) no tanque e um polímero não-iônico (920SH) na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L^{-1} ; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; [polímeros]: $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$; Q_a : 4 L.min^{-1} ; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$; P_s : 4 atm.

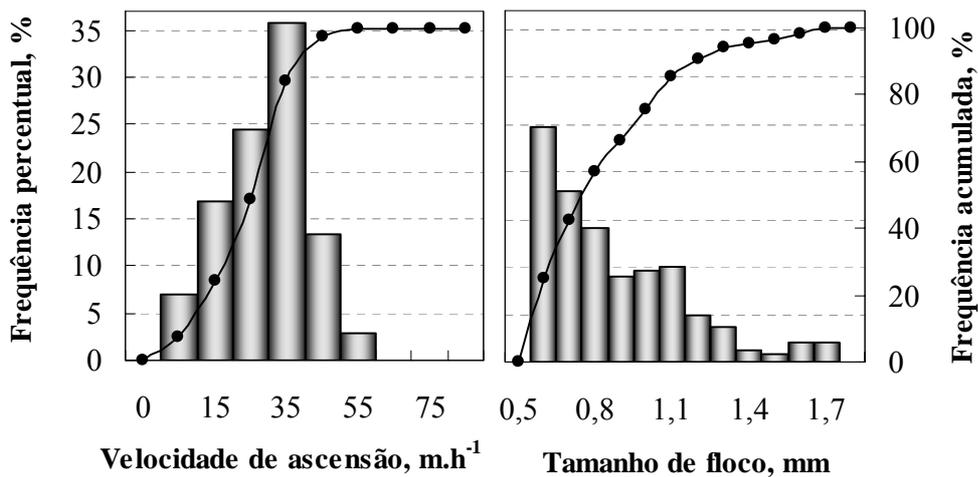


Figura 142. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com um polímero não-iônico (920SH) no tanque e um polímero catiônico (C448) na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L^{-1} ; $[\text{Al}^{3+}]$: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$; [polímeros]: $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$; Q_a : 4 L.min^{-1} ; razão A/S: $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$; P_s : 4 atm.

5.7.4.3. Dosagem de polímeros na linha de fluxo

Os estudos de *dual flocculation* com adição de polímeros aniônico (A100) e catiônico (C448), ambos na linha de fluxo do sistema e em proporções estequiométricas 1:1, mostraram diferentes remoções e ausência de geração de flocos aerados. Neste caso, as eficiências de floculação foram de 90 %, 93 %, 98 %, 99 % e 99 % para as concentrações de 2,5 mg.g⁻¹; 5,0 mg.g⁻¹, 10 mg.g⁻¹ e 20 mg.g⁻¹, respectivamente. Também, uma elevação no tamanho dos flocos foi observada com as concentrações de 5 mg.g⁻¹ e 10 mg.g⁻¹, de modo que a menor concentração (1,25 mg.g⁻¹) produziu flocos muito pequenos que inviabilizaram a caracterização destes agregados. As distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos são mostradas nas Figuras 143, 144, 145 e 146. As três primeiras condições estudadas (2,5 mg.g⁻¹, 5 mg.g⁻¹ e 10 mg.g⁻¹) mostraram a formação de alguns flocos rápidos, porém em frações muito baixas não apresentando viabilidade na formação de flocos aerados. Neste caso, possivelmente, devido ao fato de ambos os polímeros estarem livres em solução, as interações entre polímero-polímero podem ter sido mais expressivas, não possibilitando interações destes com bolhas de ar. Este efeito pode ter sido intensificado com a concentração mais elevada (20 mg.g⁻¹) que, possivelmente, resultou na formação de uma estrutura do tipo *Symplex* que prejudicou totalmente a formação de qualquer floco aerado (Figura 146).

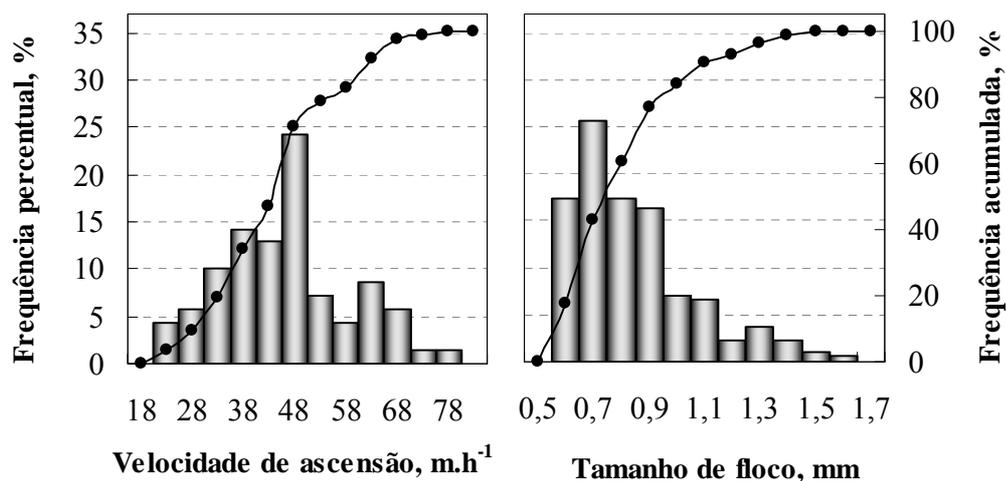


Figura 143. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com polímeros aniônico (A100) e catiônico (C448), ambos injetados na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [polímeros]: 2,5 mg.g⁻¹; Q_a: 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s: 4 atm.

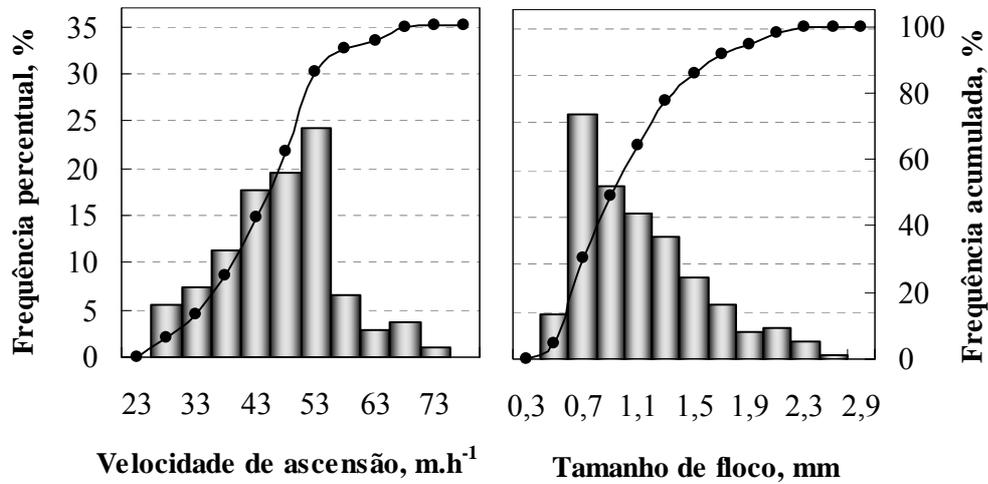


Figura 144. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com polímeros aniônico (A100) e catiônico (C448), ambos injetados na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [polímeros]: 5,0 mg.g⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

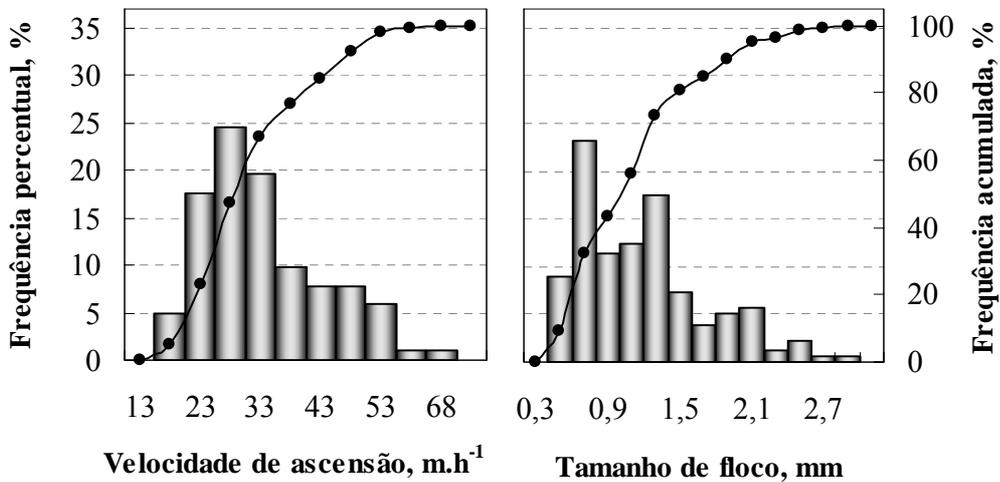


Figura 145. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com polímeros aniônico (A100) e catiônico (C448), ambos injetados na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [polímeros]: 10 mg.g⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

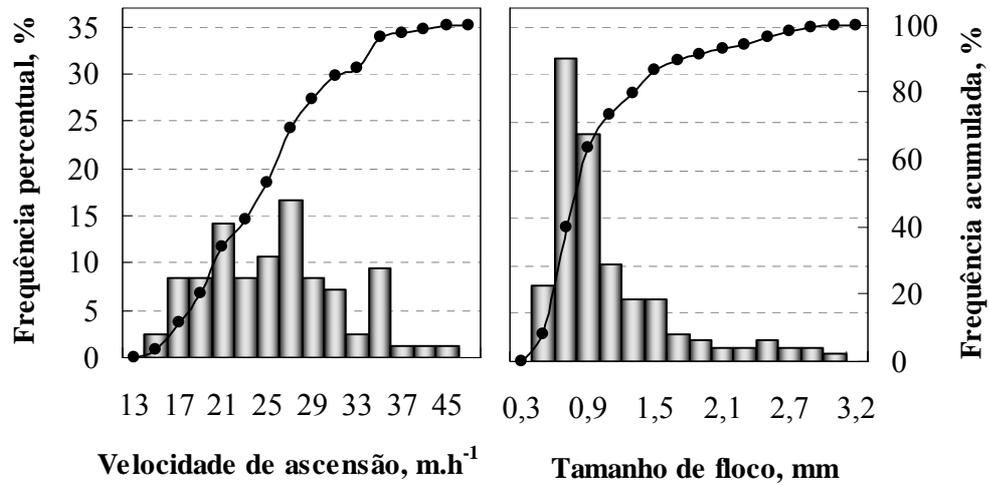


Figura 146. Distribuições de velocidades de ascensão e tamanhos de flocos formados na *dual flocculation* com polímeros aniônico (A100) e catiônico (C448), ambos injetados na linha de fluxo. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L⁻¹; [Al³⁺]: 2,5x10⁻⁵ mol_{Al3+}.g⁻¹; [polímeros]: 20 mg.g⁻¹; Q_a : 4 L.min⁻¹; razão A/S: 0,02 mg.mg⁻¹; P_s : 4 atm.

6. CONCLUSÕES

1. Foi desenvolvida uma técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos, denominada CFA, que apresentou grande praticidade e eficiência na amostragem controlada de uma população elevada de flocos. A obtenção de dados foi mais precisa e com boa reprodutibilidade estatística de distribuições de tamanhos e de velocidades ascensão dos agregados. O sistema permitiu a avaliação completa e detalhada dos distintos mecanismos de geração de flocos aerados, sistemas multifásicos ar/sólidos/macromoléculas e a descoberta de uma forma de floculação (via “bolhas floculantes”).
2. Foi possível evidenciar um novo mecanismo de floculação que contribui na formação de flocos aerados e antes não identificado. Este mecanismo ocorre entre partículas e bolhas de ar cobertas por macromoléculas poliméricas transformando as bolhas em "núcleos" de floculação onde partículas floculam e geram novas estruturas constituídas por bolhas grandes, denominadas, "bolhas floculantes". Estas bolhas foram capazes de interagir com outros flocos via interações entre bolha-floco ou floco (sobre a bolha)-floco para formar novos flocos aerados constituídos por bolhas grandes aderidas, aprisionadas e/ou agregadas nas estruturas dos mesmos. Ainda, nestes estudos, foram evidenciadas estruturas não usuais de bolhas também cobertas por partículas, porém, com formas não esféricas que podem ser decorrentes de algum mecanismo de coalescência e/ou nucleação de bolhas cobertas por polímero-partículas mostrando uma nova linha de estudo na área de interações entre bolhas de ar e macromoléculas poliméricas.
3. Os estudos de caracterização estrutural de polímeros hidrossolúveis, do tipo poliacrilamidas, possibilitaram determinar parâmetros como raio de giro, peso molecular, dimensão fractal, coeficiente virial, raio hidrodinâmico e frações das populações de macromoléculas poliméricas em solução. Estes polímeros apresentaram distintas características, contendo cadeias ramificadas e/ou lineares de pequenas e grandes dimensões. Ainda, os estudos de caracterização da densidade de carga dos polímeros também mostraram valores de potencial zeta negativos em uma grande faixa de pH (-0,2 mV à -17,3 mV para o aniônico-A110, 0,9 mV à -27,2 mV para o aniônico-A100, -1,1 mV à -17,4 mV para o aniônico-A150, +1,1 mV à -12,4 mV para o não-iônico-

920SH e +2,6 mV à -14,5 mV para o anfótero-ANF8170) com um ponto isoelétrico em, aproximadamente, pH 2 para todos. Por outro lado, os flocculantes catiônicos (C448 e C498) apresentaram densidades de carga positiva no mesmo intervalo de pH com valores de potencial zeta entre +18,7 mV à -5,3 mV e +13,6 à -5,7 mV, respectivamente. Neste caso, o ponto isoelétrico para ambos os polímeros foi obtido em, aproximadamente, pH 10. Além disto, as propriedades interfaciais ar/soluções poliméricas confirmaram a existência de grupos hidrofóbicos que reduziram a tensão superficial da água em 17 %. Ainda, os valores dos ângulos de contato dinâmico entre as três fases líquido/teflon/ar foram reduzidos em, aproximadamente, 22 % quando na presença destas soluções poliméricas.

4. Os estudos de floculação de partículas de caulim e de carvão ativado evidenciaram que as estruturas das cadeias poliméricas apresentaram importante influência na estrutura dos agregados. Os polímeros catiônicos (C448 e C498) formaram flocos de carvão ativado com dimensões pequenas, enquanto que os polímeros aniônicos, A150, A100 e A110, geraram flocos com estruturas diferenciadas, que foram mais abertas ou mais compactas tendendo à esfericidade, de acordo com o polímero aniônico adicionado. Assim, estes estudos permitiram selecionar os polímeros mais adequados (não-iônico-920SH, anfótero-ANF8170, catiônico-C448 e aniônico-A100), bem como, suas concentrações ótimas para os estudos subsequentes de floculação-flotação.
5. O potencial zeta dos polímeros aniônico (A100), não-iônico (920SH) e anfótero (ANF8170) foi negativo entre pH 2 e 12, com um ponto isoelétrico próximo de pH 2. Em contraste, o polímero catiônico causou a reversão de carga das bolhas de ar, mudando o ponto isoelétrico de pH 2 para 8. Estes resultados contribuem para ratificar a existência deste novo mecanismo de floculação sobre "bolhas flocculantes" e permitem um maior entendimento dos mecanismos de formação de flocos aerados.
6. Os estudos de nucleação de bolhas de ar sobre superfícies de partículas de quartzo mostraram que o crescimento destas bolhas dependeu do grau de hidroflicidade ou hidrofobicidade da interface, modificada na ausência ou presença de diferentes reagentes (polímero não-iônico-920SH, surfactante DF250 e amina-Flotigan EDA). Dados de ângulo de contato dinâmico entre bolha de ar/sólido/líquido mostraram aumentos nos

valores quando em soluções de polímero, surfactante e amina (14 °, 24 ° e 47 °). Ainda, a adsorção de macromoléculas poliméricas na interface ar/líquido facilitou a transferência de massa gasosa da solução para a bolha de ar, permitindo o crescimento e coalescência das mesmas. Entretanto, na presença de moléculas altamente hidrofóbicas de amina essa transferência foi reduzida pela camada (barreira) de moléculas adsorvidas, reduzindo as taxas de crescimento das bolhas de ar após a nucleação. Da mesma forma, a coalescência de bolhas foi suprimida após adição do surfactante (DF250).

7. Os flocos aerados gerados nos estudos de floculação-flotação (FAD) de partículas de carvão ativado e de caulim apresentaram velocidades de até 145 m.h⁻¹ e 101 m.h⁻¹, respectivamente, e suas formações foram dependentes do tipo e eficiência da adsorção do polímero pelas partículas. Por esta razão, embora com eficiências de floculação da ordem de 99 %, adsorções do tipo *patch* e/ou baixas capacidades de adsorções dos polímeros geraram flocos muito lentos. A razão ar/sólido de 0,02 mg.mg⁻¹ mostrou ser mais satisfatória para aumentar a incidência de flocos mais rápidos. Também, estes estudos evidenciaram a formação de flocos aerados constituídos por bolhas contendo frações de partículas floculadas que interagiram com os flocos agregando bolhas maiores (e.g. 160 µm). Estes *clusters of bubbles* e trens de bolhas incrementaram as elevações nas velocidades de ascensão dos flocos aerados.
8. Os estudos de floculação-flotação de partículas de caulim, em sistema de fluxo contínuo, utilizando o Reator Gerador de Flocos (RGF[®]) com a flotação por ar dissolvido (FAD), mostraram que a mistura de partículas, microbolhas de ar e macromoléculas poliméricas, em meio a um fluxo de turbulência adequada neste reator, foi de suma importância para a formação dos flocos aerados. A razão ar/sólidos de 0,02 mg.mg⁻¹ permitiu a obtenção de distribuições de velocidades de ascensão de até 150 m.h⁻¹, sendo 83 % da população constituída por flocos aerados (70 - 145 m.h⁻¹) que possuíram todas as estruturas descritas anteriormente, com destaque para aquelas contendo bolhas grandes decorrentes de mecanismos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aperfeiçoamento da técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos com o desenvolvimento de algoritmos específicos para o sistema, proporcionando uma automação dos procedimentos de processamento e análise de imagens;
- Adaptação da técnica de caracterização de flocos aerados para medir flocos não aerados gerados em estudos de sedimentação utilizando o mesmo sistema, porém inverso, de modo que o fundo do decantador possa ser aberto e um fluxo de flocos possa ser amostrado e caracterizado visando avaliar parâmetros de sedimentação de forma mais precisa, detalhada e com maior reprodutibilidade estatística;
- Desenvolvimento de otimizações adicionais nos aparatos modificados para determinar potencial zeta de bolhas de ar e avaliar mecanismos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar, principalmente, via uso de equipamentos que permitam maiores magnitudes, tempos de captura de imagens e praticidade nos estudos;
- Estudos de potencial zeta de bolhas de ar na presença de outros reagentes como, por exemplo, óleos, espumantes, coletores, entre outros;
- Pesquisas nas aplicações dos mecanismos de interações entre macromoléculas poliméricas e bolhas de ar como, por exemplo, na floculação seletiva, bem como avanços nos entendimentos sobre o novo mecanismo proposto de floculação em meio à microbolhas com geração de “bolhas floculantes” e estudos em escala piloto.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À TESE

- A new technique for characterizing aerated flocs in a flocculation-microbubble flotation system. Oliveira, C., Rodrigues, R. T. and Rubio, J., *International Journal of Mineral Processing*, 96 (1-4), p. 36-44, 2010.
- Zeta potential of single and polymer coated microbubbles. Oliveira, C. and Rubio, J., *International Journal of Mineral Processing*, v. 98, p. 118-123, *article in press*, 2011.
- Polymer structural and surface charge characterization on particles flocculation. Oliveira, C.; Silveira, N.P.; Rubio, J. *Anais do XII Macromoleccular Colloquium e 7th International Symposium on natural polymers and composites*, Gramado, Brazil, nº 147 in cd-room, 2010.
- Aspectos ambientais no setor mineiro-metalúrgico. Rubio, J. Oliveira, C.; Silva, R., Capítulo 17, *Livro Tratamento de minérios*, 5ª edição, *in Press*, 2011.
- Determinação do tamanho de bolhas e flocos por análise de imagens digitais. Almeida, R.A.M., Oliveira, C., Rodrigues, R.T., *XXII Salão de Iniciação Científica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)*, 2010.
- Mecanismos, Técnicas e Aplicações da Agregação no Tratamento Mineral e Ambiental. Oliveira, C.; Rubio, J., *Artigo submetido para publicação nas Séries CETEM, Centro de Tecnologia Mineral, Tecnologia Ambiental*, 2010.
- Revisiting the flocculation of suspended particles in water: Polymer adsorption mechanisms, upcoming features and recent applications. C. Oliveira; J. Rubio, *Artigo submetido para publicação no periódico Minerals Engineering*, dezembro 2010.

REFERÊNCIAS

- Adamson, A. W. e Gast, A. P., 1997. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, New York, 784 pp.
- Agarwal, S., 2002. Efficiency of shear-induced agglomeration of particulate suspensions subjected to bridging flocculation, West Virginia University, Morgantown, West Virginia.
- Albuin, E., Lissi, E., Gargallo, L. e Radic, D., 1987. *Macromoléculas em Solución*. Proyecto Fortalecimiento del Desarrollo de las Ciências Químicas, Santiago, Chile.
- Allen, T., 2003. *Powder Sampling and Particle Size Determination*. Elsevier Science, 651 pp.
- Amato, T., Edzwald, J. K., Tobiasson, J. E., Dahlquist, J. e Hedberg, T., 2000. DAF Rapide : The Integrated Approach to Dissolved Air Flotation, Proceedings of the 4th International Conference on Flotation in Water and Waste Water Treatment, Helsinki , Finland
- Arinaitwe, E. e Pawlik, M., 2009. A method for measuring the degree of anionicity of polyacrylamide-based flocculants
International Journal of Mineral Processing, 91: 50-54.
- Ata, S., Ahmed, N. e Jameson, G. J., 2003. A study of bubble coalescence in flotation froths. International Journal of Mineral Processing, 72: 255-266.
- Ata, S. e Jameson, G. J., 2005. The formation of bubble clusters in flotation cells. International Journal of Mineral Processing, 76(1-2): 123-139.
- Bache, D. H. e Papavasiliopoulos, E. N., 2003. Dewatering of alumino-humic sludge: impacts of hydroxide. Water Research, 37(14): 3289-3298.
- Bailey, M., Gomez, C. O. e Finch, J. A., 2005a. A method of bubble diameter assignment. Minerals Engineering, 18(1): 119-123.
- Bailey, M., Torrealba-Vargas, J., Gomez, C. e Finch, J. A., 2005b. Coalescence of bubbles sampled for imaging. Minerals Engineering, 18(1): 125-126.
- Barany, S., 2002. Kinetics of flocculation by polymers. In: J. Ralston, J. Miller e J. Rubio (Editors), *Flotation and Flocculation: From Fundamentals to applications*, Kailua-Kona, Hawaii, pp. 51-58.
- Bauer, M. J. et al., 1998. Enhanced rapid gravity filtration and dissolved air flotation for pre-treatment of river thames reservoir water. Water Science and Technology 37(2): 35-42.
- Beattie, J. K., Hunter, R. J. e Zhang, H., 2006. Electroacoustic detection of the onset of depletion flocculation of latex dispersions by hydroxyethyl cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 275: 83-86.
- Beeby, J. P. e Nicol, S. K., 1993. Concentration of oil-in-water emulsion using the air-sparged hydrocyclone. *Filtration & Separation*, 30(2): 141-146.
- Bellouti, M., Alves, M. M., Novais, J. M. e Mota, M., 1997. Flocc vs granules: Differentiation by fractal dimension. *Water Research*, 31(5): 1227-1231.
- Bisperink, C. G. J. e Prins, A., 1994. Bubble growth in carbonated liquids. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 85: 237-253.
- Blagodatskikh, I. V. et al., 2002. Molecular mass characterization of polymers with strongly interacting groups using gel permeation chromatography-light scattering detection. *Journal of Chromatography A*, 976(1-2): 155-164.

- Blagodatskikh, I. V. et al., 2004. New approach to the molecular characterization of hydrophobically modified polyacrylamide. *Polymer*, 45(17): 5897-5904.
- Bolto, B. e Gregory, J., 2007. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, 41(11): 2301-2324.
- Boström, M., Deniz, V., Franks, G. V. e Ninham, B. W., 2006. Extended DLVO theory: Electrostatic and non-electrostatic forces in oxide suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126: 5-15.
- Bratby, J. L., 2006. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. *International Water Association* 450 pp.
- Burman, J. E., 1974. *Bubble Growth in Supersaturated Solution*, University of London, London.
- Burns, J. L., Yan, Y., Jameson, G. J. e Biggs, S., 1999. Relationship between interaction forces and the structural compactness of depletion flocculated colloids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162: 262-276.
- Burns, J. L., Yan, Y., Jameson, G. J. e Biggs, S., 2002. The effect of molecular weight of nonadsorbing polymer on the structure of depletion induced flocs. *Journal of Colloid and Interface Science*, 247: 24-31.
- Burns, J. L., Yan, Y., Jameson, G. J. e Biggs, S., 2003. The rheology of concentrated suspensions of depletion flocculated latex particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214: 173-180.
- Burns, J. L., Yan, Y. D., Jameson, G. J. e Biggs, S., 1998. A comparison of the fractal properties of salt-aggregated and polymer-flocculated colloidal particles. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 110: 70-75.
- Bushell, G. C., Yan, Y. D., Woodfield, D., Raper, J. e Amal, R., 2002. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 95(1): 1-50.
- Cardoso, M. B., Samios, D., Silveira, N. P., Rodembusch, F. e Stefani, V., 2007. ESIPT-exhibiting protein probes: a sensitive method for rice proteins detection during starch extraction. *Photochemistry and Photobiological Science*, 6: 99-102.
- Carissimi, E., 2003. Reator gerador de flocos – RGF: concepção e desenvolvimento básico. *Dissertação Thesis*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Carissimi, E., 2007. Desenvolvimento do Reator Gerador de Flocos (RGF): Aspectos Teóricos e Aplicações no Tratamento e Reúso de Águas e Efluentes. *Doutorado Thesis*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Carissimi, E., Miller, J. D. e Rubio, J., 2007. Characterization of the high kinetic energy dissipation of the Flocs Generator Reactor (FGR). *International Journal of Mineral Processing*, 85(1-3): 41-49.
- Carissimi, E. e Rubio, J., 2005a. The flocs generator reactor-FGR: a new basis for flocculation and solid-liquid separation. *International Journal of Mineral Processing*, 75(3-4): 237-247.
- Carissimi, E. e Rubio, J., 2005b. Reator gerador de flocos e processo para tratamento de efluentes, Patente PI: 0406106-3, Brasil.
- Chakraborti, R. K., Atkinson, J. F. e Van Benschoten, J. E., 2000. Characterization of Alum Floc by Image Analysis. *Environmental Science and Technology*, 34(18): 3969-3976.

- Chakraborti, R. K., Gardner, K. H., Atkinson, J. F. e Benschoten, J. V. E., 2003. Changes in fractal dimension during aggregation. *Water Research*, 37: 873-883.
- Chen, F., Gomez, C. O. e Finch, J. A., 2001. Technical note bubble size measurement in flotation machines. *Minerals Engineering*, 14(4): 427-432.
- Ching, H., Tanaka, T. S. e Elimelechi, M., 1994. Dynamics of coagulation of kaolin particles with ferric chloride. *Water Research*, 28(3): 559-569.
- Cho, Y. S. e Laskowski, J. S., 2002. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. *International Journal of Mineral Processing*, 64: 69-80.
- Cho, Y. S., Laskowski, J.S., 2002. Bubble coalescence and its effect on dynamic foam stability. . *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80: 299-305.
- Clark, H. B., Strenge, P. S. e Westwater, J. W., 1959. Active sites for nucleate boiling. *Chemical Engineering Program Symposium Series Heat Transfer*, 55: 103-110.
- Clift, R., Grace, J. R. e Weber, M. E., 1978. *Wall effects, Bubbles, Drops and Particles*. Academic Press, New York.
- Colic, M., Morse, D. E. e Miller, J. D., 2007. The development and application of centrifugal flotation systems in wastewater treatment. *International Journal of Environment and Pollution*, 30(2): 296-312.
- Colic, M. et al., 2001. From Air Sparged Hydrocyclone to Gas Energy Mixing (GEM) Flotation, *Clean Water Technology, Inc., Goleta, California*, pp. 18.
- Collins, G. L., Motarjemi, M. e Jameson, G. J., 1978. A method for measuring the charge on small gas bubbles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 63(1): 69-75.
- Colomer, J., Peters, F. e Marrasé, C., 2005. Experimental analysis of coagulation of particles under low-shear flow. *Water Research*, 39: 2994-2999.
- Coufort, C., Dumas, C., Bouyer, D. e Liné, A., 2008. Analysis of floc size distributions in a mixing tank. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(3): 287-294.
- Csempešz, F., 2000. Enhanced flocculation of colloidal dispersions by polymer mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 80(1-3): 43-49.
- Da Luz, A. B. e Chaves, A. P., 2000. Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel. *Séries Rochas e Minerais Industriais. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro*, 82 pp.
- Da Rosa, J. J., 2002. Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação. *Doutorado Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre*.
- Da Rosa, J. J. e Rubio, J., 2005. The FF (flocculation-flotation) process. *Minerals Engineering*, 18(7): 701-707.
- Dai, Z., Fornasiero, D. e Ralston, J., 2000. Particle-bubble collision models -- a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85(2-3): 231-256.
- Das, K. K. e Somasundaran, P., 2004. A kinetic investigation of the flocculation of alumina with polyacrylic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271: 102-109.
- Dean, R. B., 1944. The formation of bubbles. *Journal of Applied Physics*, 15: 446-451.
- Di Bernardo, L., 1993. Métodos de técnicas de tratamento de água. *Associação Brasileira de Engenharia Sanitária. ABES, Rio de Janeiro, Brasil*.

- Dobiás, B. e Stechemesser, H., 2005. *Coagulation and flocculation*. Marcel Dekker Inc, New York, 882 pp.
- Dragan, E. S., Dinu, I. A. e Mihai, M., 2009. Conformational changes of strong polycations in the presence of divalent counterions and their influence upon the flocculation efficiency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348(1-3): 282-288.
- Drzymala, J. e Fuerstenau, D. W., 1981. Selective flocculation of hematite in the hematite-quartz-ferric ion-polyacrylic acid system. Part 1, activation and deactivation of quartz. *International Journal of Mineral Processing*, 8(3): 265-277.
- Duan, J. e Gregory, J., 1996. Influence of soluble silica on coagulation by aluminium sulphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107: 309-319.
- Ducoste, J. J. e Clark, M. M., 1998. The influence of tank size and impeller geometry on turbulent flocculation: I experimental. *Environmental Engineer Science*, 15(3): 215-224.
- Dupre, V., 1998. Bubble formation by water release in nozzles - I. Mechanisms. *Water Research*, 32: 8.
- Eastoe, J. e Dalton, J. S., 2000. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85: 103-144.
- Edzwald, J. K., 1995. Principles and applications of dissolved air flotation. *Water Science and Technology*, 31(3-4): 1-23.
- Edzwald, J. K., 2010. Dissolved air flotation and me. *Water Research*, 44: 2077-2106.
- Elmahdy, A. M., Mirnezami, M. e Finch, J. A., 2008. Zeta potential of air bubbles in presence of frothers. *International Journal of Mineral Processing*, 89(1-4): 40-43.
- Fan, A., Turro, N. J. e Somasundaran, P., 2000. A study of dual polymer flocculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162: 141-147.
- Fenyó, J. C., Laine, J. P. e Muller, G., 1979. High-molecular-weight hydrolyzed polyacrylamides. II. Potentiometric titrations. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 17(1): 193-202.
- Féris, L. A. e Rubio, J., 1999. Dissolved air flotation (DAF) - Performance at low saturation pressures. *Filtration & Separation*: 61-65.
- Fleer, G. J., 2010. Polymers at interfaces and in colloidal dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159(2): 99-116.
- Fried, J. R., 2003. *Polymer Science & Technology*. Prentice Hall, 608 pp.
- Fukushi, K., Tambo, N. e Matsui, Y., 1995. A kinetic model for dissolved air flotation in water and wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 31(3-4): 37-47.
- Furusawa, K., Sato, A., Shirai, J. e Nashima, T., 2002. Depletion Flocculation of Latex Dispersion in Ionic Micellar Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253: 273-278.
- Furusawa, K., Ueda, M. e Nashima, T., 1999. Bridging and depletion flocculation of synthetic latices induced by polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 153: 575-581.
- Gaudin, A. M., 1957. *Flotation*. McGraw-Hill, New York, 573 pp.
- Ghannam, M. T., 1999. Interfacial properties of polyacrylamide solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(1): 219-227.

- Glembotskii, V. A., Klassen, V. A. e Plaksin, I. N., 1963. Flotation. Primary Sources, New York, 633 pp.
- Glover, S. M., Yan, Y.-d., Jameson, G. J. e Biggs, S., 2000. Bridging flocculation studied by light scattering and settling. *Chemical Engineering Journal*, 80(1-3): 3-12.
- Glover, S. M., Yan, Y., Jameson, G. J. e Biggs, S., 2004. Dewatering properties of dual-polymer-flocculated systems. *International Journal of Mineral Processing*, 73: 145-160.
- Grattoni, C., Moosai, R. e Dawe, R. A., 2003. Photographic observations showing spreading and non-spreading of oil on gas bubbles of relevance to gas flotation for oily wastewater cleanup. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3): 151-155.
- Grau, R. A., 2006. An investigation of the effect of physical and chemical variables on bubble generation and coalescence in laboratory scale flotation cells, Helsinki University of Technology.
- Grau, R. A. e Heiskanen, K., 2002. Visual technique for measuring bubble size in flotation machines. *Minerals Engineering*, 15(7): 507-513.
- Grau, R. A., Laskowski, J. S. e Heiskanen, K., 2005. Effect of frothers on bubble size. *International Journal of Mineral Processing*, 76: 225-233.
- Gregory, J., 1988. Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. *Colloids and Surfaces*, 31: 231-253.
- Gregory, J., 1997. The density of particle aggregates. *Water Science and Technology*, 36(4): 1-13.
- Gregory, R., Zabel, T. F. e Edzwald, J. K., 1999. Sedimentation and Flotation. In: R. D. Letterman (Editor), *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. McGraw-Hill, pp. 1248.
- Guerrero, S. J., Boldarino, P. e Zurimendi, J. A., 1985. Characterization of polyacrylamides used in enhanced oil recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(3): 955-967.
- Haarhoff, J. e Edzwald, J. K., 2001. Modelling of floc-bubble aggregate rise rates in dissolved air flotation. *Water Science e Technology*, 43(8): 175-183.
- Haarhoff, J. e van Vuuren, L., 1995. Design parameters for dissolved air flotation in South Africa. *Water Science and Technology*, 31(3-4): 203-213.
- Han, J. H. e Han, C. D., 1990a. Bubble nucleation in polymeric liquids I. Bubble nucleation in concentrated polymer solutions *Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 28: 711-741.
- Han, J. H. e Han, C. D., 1990b. Bubble nucleation in polymeric liquids II. Theoretical considerations. *Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 28: 743-761.
- Han, M. e Dockko, S., 1998. Zeta potential measurement of bubbles in DAF process and its effect on the removal efficiency. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2(4): 461-466.
- Harrison, A., 1995. *Fractals in Chemistry*. Oxford Chemistry Primers, 22. Oxford University Press, Oxford, 90 pp.
- Harvey, E. N., Barnes, D. K., McElroy, W. D., Whiteley, A. H. e Pease, D. C., 1945. Removal of gas nuclei from liquids and surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 67: 156-157.
- Harvey, E. N., D.K. Barnes, W.D. McElroy, A.H. Whiteley e D.C. Pease, K. W., 1944a. Cooper, bubble formation in animals - I: Physical factors. *Journal of Cellular and Comparative Physiology*, 24: 1-22.

- Harvey, E. N., McElroy, W. D. e Whiteley, A. H., 1947. On cavity formation in water. *Journal of Applied Physics*, 18: 162-172.
- Harvey, E. N., Whiteley, A. H., McElroy, W. D., Pease, D. C. e Barnes, D. K., 1944b. Bubble formation in animals - I. Gas nuclei and their distribution in blood and tissues. *Journal of Cellular and Comparative Physiology*, 24: 23-34.
- Hays, M. E., Jewell, C. M., Kondo, Y., Lynn, D. M. e Abbott, N. L., 2007. Lipoplexes Formed by DNA and Ferrocenyl Lipids: Effect of Lipid Oxidation State on Size, Internal Dynamics, and [zeta]-Potential. *Biophysical Journal*, 93(12): 4414-4424.
- Hernandez-Aguilar, J. R., Coleman, R. G., Gomez, C. O. e Finch, J. A., 2004. A comparison between capillary and imaging techniques for sizing bubbles in flotation systems. *Minerals Engineering*, 17(1): 53-61.
- Hernandez-Aguilar, J. R. e Finch, J. A., 2005. Validation of bubble sizes obtained with incoherent imaging on a sloped viewing window. . *Chemical Engineering Science*, 60(12): 3323-3336.
- Hester, R. E. e Harrison, R. M., 1995. Waste treatment and disposal. *Environmental science and technology*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 166 pp.
- Hiemenz, P. C., 2007. *Polymer chemistry. The basic concepts*, Pomona, 738 pp.
- Ho, L. e Newcombe, G., 2005. Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation. *Water Research*, 39(15): 3668-3674.
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. e Lindman, B., 2002. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons, Ltd., 547 pp.
- Hopkins, D. C. e Ducoste, J. J., 2003. Characterizing flocculation under heterogeneous turbulence. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264: 184-194.
- Hughes, M. A., 2000. Coagulation and flocculation – Part I. In: L. Svarovsky (Editor), *Solid-Liquid Separation*. Butterworth-Heinemann, New York, pp. 104-128.
- Hunter, R. J., 1981. *Zeta potential in colloid science: Principles and applications* *Colloid Science*. Academic Press, London, 386 pp.
- Hunter, R. J., 2001. *Foundations of colloid science*. Oxford University Press, New York, 806 pp.
- Israelachvili, J. N., 1992. *Intermolecular and surface forces with applications to colloidal and biological systems*. Academic Press, 480 pp.
- Jameson, G. J. e Allum, P., 1984. *A survey of bubble sizes in industrial flotation cells*. , Melbourne, Australia.
- Jarvis, P., Jefferson, B. e Parsons, S., 2005. Measuring Floc Structural Characteristics. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 4(1): 1-18.
- Jenkins, P. e Snowden, M., 1996. Depletion flocculation in colloidal dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 68: 57-95.
- Jlang, O. e Logan, B. E., 1991. Fractal dimensions of aggregates determined from steady-state size distributions. *Environmental Science and Technology*, 25: 2031-2038.
- Johnson, L. P., Li, X. e Logan, B. E., 1996. Settling velocities of fractal aggregates. *Environmental Science and Technology*, 30: 1911-1918.
- Jones, S. F., Evans, G. M. e Galvin, K. P., 1999a. Bubble nucleation from gas cavities - a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 80: 27-50.

- Jones, S. F., Evans, G. M. e Galvin, K. P., 1999b. The cycle of bubbles production from a gas cavity in a supersaturated solution. *Advances in Colloid and Interface Science*, 80: 51-84.
- Kam, S. K. e Gregory, J., 1999. Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159(1): 165-179.
- Kamibayashi, M., Ogura, H. e Otsubo, Y., 2008. Shear-thickening flow of nanoparticle suspensions flocculated by polymer bridging. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321(2): 294-301.
- Kim, E. K. e Walker, H. W., 2001. Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 194: 123-130.
- Kitchener, J. A., 1972. Principles of action of polymeric flocculants. *British Polymer Journal*, 4: 217-229.
- Kitchener, J. A., 1978. Flocculation in mineral processing, *Scientific Basis of Flocculation*. Kluwer Academic Publishers, Cambridge, pp. 283-328.
- Kitchener, J. A. e Gochin, R. J., 1981. The mechanism of dissolved air flotation for potable water: basic analysis and a proposal. *Water Research*, 15(5): 585-590.
- Kiuru, H. J., 2001. Development of dissolved air flotation technology from the first generation to the newest (third) one (DAF in turbulent flow conditions). *Water Science and Technology*, 43(8): 1-7.
- Koetz, J., Koepke, H., Schmidt-Naake, G., Zarras, P. e Vogl, O., 1996. Polyanion-polycation complex formation as a function of the position of the functional groups. *Polymer*, 37(13): 2775-2781.
- Kohler, H. H. e Woelki, S., 2005. Surface Charge and Surface Potential. In: H. Stechemesser e B. Bohulav Dobiás (Editors), *Coagulation and Flocculation*. Marcel Dekker Inc, New York, pp. 43-70.
- Kondrat'ev, S. e Bochkarev, G., 1998. Stabilization of bubble size in a flotation cell. *Journal of Mining Science*, 34(3): 272-277.
- Koopal, L. K., 2005. Ion adsorption on homogeneous and heterogeneous surfaces. In: M. Dekker (Editor), *Coagulation and Flocculation*. Inc, New York.
- Kostoglou, M., Karapantsios, T. D. e Matis, K. A., 2006. Modeling local flotation frequency in a turbulent flow field. *Advances in Colloid and Interface Science*, 122(1-3): 79-91.
- Kovacevic, D., Borkovic, S. e Poza, J., 2007. The influence of ionic strength, electrolyte type and preparation procedure on formation of weak polyelectrolyte complexes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302: 107-112.
- Krofta, M., Herath, B., Burgess, D. e Lampman, L., 1995. An attempt to understand dissolved air flotation using multivariate data analysis. *Water Science and Technology* 31(3-4): 191-201.
- Kubota, K., Hayashi, S. e Inaoka, M., 1983. A convenient experimental method for measurement of zeta-potentials generating on the bubble suspended in aqueous surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 95(2): 362-369.
- Kulicke, W.-M. e Kniewske, R., 1981. Long-term change in conformation of macromolecules in solution, 2. Poly(acrylamide-co-sodium acrylate)s. *Die Makromolekulare Chemie*, 182(8): 2277-2287.

- Kulicke, W. e Hörl, H., 1985. Preparation and characterization of a series of poly(acrylamide-co-acrylates), with a copolymer composition between 0–96.3 mol-% acrylate units with the same degree and distribution of polymerization. *Colloid & Polymer Science*, 263(7): 530-540.
- Kusaka, Y. e Adachi, Y., 2007. Determination of hydrodynamic diameter of small flocs by means of direct movie analysis of Brownian motion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 306(1-3): 166-170.
- Kutsevol, N., Guenet, J. M., Melnik, N., Sarazin, D. e Rochas, C., 2006. Solution properties of dextran-polyacrylamide graft copolymers. *Polymer*, 47(6): 2061-2068.
- La Mer, V. K., 1966. Filtration of colloidal dispersions flocculated by anionic and cationic polyelectrolytes. *Discussion Faraday Society*, 42: 248-254.
- Laskowski, J. S., 1992. Oil assisted fine particle processing. *Developments in Mineral Processing*. In: J. S. Laskowski e J. Ralston (Editors), *Colloid Chemistry in Mineral Processing*. Elsevier, Amsterdam, pp. 361-394.
- Laskowski, J. S., Tlhone, T., Williams, P. e Ding, K., 2003. Fundamental properties of the polyoxypropylene alkyl ether flotation frothers. *International Journal of Mineral Processing*, 72: 289-299.
- Leermakers, F. A. M., Ballauff, M. e Borisov, O. V., 2008. Counterion Localization in Solutions of Starlike Polyelectrolytes and Colloidal Polyelectrolyte Brushes: A Self-Consistent Field Theory. *Langmuir*, 24: 10026-10034.
- Leifer, I., De Leeuw, G., Kunz, G. e Cohen, L. H., 2003. Calibrating optical bubble size by the displaced-mass method. *Chemical Engineering Science*, 58(23-24).
- Lelinski, D., 1993. ASH flotation of dispersed oil droplets – A model system for bitumen flotation from tar sand. Master Thesis, Utah, 125 pp.
- Leshansky, A. M., 2001. On the influence of mass transfer on coalescence of bubbles. *International Journal of Multiphase Flow*, 27: 189-196.
- Letterman, R. D., 1999. *Water quality and treatment: A handbook of community: Water supplies*. American Water Works Association. McGraw-Hill, 1248 pp.
- Letterman, R. D. e Vanderbrook, S. G., 1983. Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al(III) - significance of sulfate ion and pH. *Water Research*, 17: 195-204.
- Levenspiel, O., 2000. *Engenharia das reações químicas*. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 563 pp.
- Li, C. e Somasundaran, P., 1992. Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions--Effect of aluminum. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148(2): 587-591.
- Li, D. e Ganczarczyk, J., 1989. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes. *Environmental Science and Technology*, 23(11): 1385-1389.
- Li, M.-Y., Dong, Z.-X., Lin, M.-Q. e Wu, Z.-L., 2004. A study on the size and conformation of linked polymer coils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 41(1-3): 213-219.
- Li, T., Zhu, Z., Wang, D., Yao, C. e Tang, H., 2006. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. *Powder Technology*, 168(2): 104-110.
- Li, T., Zhu, Z., Wang, D., Yao, C. e Tang, H., 2007. The strength and fractal dimension characteristics of alum-kaolin flocs. *International Journal of Mineral Processing*, 82: 23-29.
- Liers, S., Baeyens, J. e Mochtar, I., 1996. Modelling dissolved air flotation. *Water Environment Research*, 68(6): 1061-1075.

- Lins, F. F. e Adamian, R., 2000. Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais. Centro de Tecnologia Mineral/MCT, Rio de Janeiro, 29 pp.
- Lipatov, Y., Chornaya, V., Todosijchuk, T. e Dudarenko, G. J., 2005. The influence of the adsorbent amount on the changes in molecular mass distribution of polymers under adsorption from mixtures. *Colloid Interface Science*, 285(2): 525-531.
- Liu, J., Mak, T., Zhou, Z. e Xu, Z., 2002. Fundamental study of reactive oily-bubble flotation. *Minerals Engineering*, 15(9): 667-676.
- Liu, Q., Wannas, D. e Peng, Y., 2006. Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 80(2-4): 244-254.
- Long, D., Viovy, J.-L. e Ajdari, A., 1996. A Zimm model for polyelectrolytes in an electric field, pp. 9471.
- Lu, S., Ding, Y. e Guo, J., 1998. Kinetics of fine particle aggregation in turbulence. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78: 197-235.
- Lucas, E. F., Silva, C. X. e Pereira, G. S., 1997. Influence of the structure and composition on surface tension of aqueous solution of graft copolymers of polyacrylamide backbone and polyalkyleneoxide branches. *Polymer Bulletin*, 39: 73-78.
- Luttinger, L. B., 1981. The use of polyelectrolytes in filtration processes. In: W. L. K. Schwoyer (Editor), *Polyelectrolytes for Water and Wastewater Treatment*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 211-244.
- Malley, J. P., 1995. The use of selective and direct DAF for removal of particulate contaminants in drinking water treatment. *Water Science and Technology*, 31(3-4): 49-57.
- Malley, J. P. e Edzwald, J. K., 1991. Concepts for dissolved-air flotation treatment of drinking waters. *Journal Water Supply: Research and Technology - Aqua*, 40: 7-17.
- Malysa, K., Ng, S., Cymbalista, L., Czarnecki, J. e Masliyah, J., 1999a. A method of visualization and characterization of aggregate flow inside a separation vessel, Part 1. Size, shape and rise velocity of the aggregates. *International Journal of Mineral Processing*, 55(3): 171-188.
- Malysa, K., Ng, S., Czarnecki, J. e Masliyah, J., 1999b. A method of visualization and characterization of aggregate flow inside a separation vessel, Part 2. Composition of the bitumen-air aggregates. *International Journal of Mineral Processing*, 55(3): 189-202.
- Martinez, R. E., Pokrovsky, O. S., Schott, J. e Oelkers, E. H., 2008. Surface charge and zeta-potential of metabolically active and dead cyanobacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 323(2): 317-325.
- Mathur, S., Singh, P. e Moudgil, B. M., 2000. Advances in selective flocculation technology for solid-solid separations. *International Journal of Mineral Processing*, 58(1-4): 201-222.
- Mc Cormick, C. L., 1991. Structural design of water-soluble copolymer. In: S. W. Mc Cormick, C. L. Mc Cormick e G. B. Butler (Editors), *Water-soluble Polymers. Synthesis, solution properties and applications*. American Chemical Society Series, Washington, pp. 2-23.
- McFarlane, A. J., Bremmell, K. E. e Addai-Mensah, J., 2005. Optimizing the dewatering behaviour of clay tailings through interfacial chemistry, orthokinetic flocculation and controlled shear. *Powder Technology*, 160: 27-34.
- Mertins, O., Sebben, M., Pohlmann, A. R. e da Silveira, N. P., 2005. Production of soybean phosphatidylcholine-chitosan nanovesicles by reverse phase evaporation: a step by step study. *Chemistry and Physics of Lipids*, 138(1-2): 29-37.

- Metcalf e Eddy, 2003. Wastewater engineering: Treatment and reuse. McGraw Hill, 1819 pp.
- Michaels, A. S., 1954. Aggregation of suspensions by polyelectrolytes. *Industrial & Engineering Chemistry* 46(7): 1485-1490.
- Miller, J., 2001. Surface chemistry of oil/soil/water systems for improved oil removal from contaminated soil by air-sparged hydrocyclone flotation, Environmental Protection Agency.
- Mita, I., Horie, K. e Masuda, M., 1981. Diffusion and intermolecular reaction rates of end-labeled polystyrenes in polymer networks studied with triplet probe. *Polymer Bulletin*, 4(7): 369-374.
- Moosai, R. e Dawe, R. A., 2003. Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup. *Separation and Purification Technology*, 33(3): 303-314.
- Moudgil, B. M. e Springgate, M. E., 1993. Characterization of Floes for Solid/Liquid Separation Processes. In: H. S. Muralidhara (Editor), *Solid/Liquid Separation: Waste Management and Productivity Enhancement*, pp. 246-253.
- Muller, G., Fenyo, J. C. e Selegny, E., 1980. High molecular weight hydrolyzed polyacrylamides. III. Effect of temperature on chemical stability. *Journal of Applied Polymer Science*, 25(4): 627-633.
- Muthukumar, M., 2004. Theory of counter-ion condensation on flexible polyelectrolytes: Adsorption mechanism. *Journal of Chemical Physics*, 120(19): 9343-9350.
- Mya, K. Y., Jamieson, A. M. e Sirivat, A., 1999. Interactions between the nonionic surfactant and polyacrylamide studied by light scattering and viscometry. *Polymer*, 40(21): 5741-5749.
- Najafi, A. S., Drelich, J., Yeung, A., Xu, Z. e Masliyah, J., 2007. A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(2): 344-350.
- Napper, D. H., 1983. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. Academic Press, London.
- Nasser, M. S. e James, A. E., 2007. Effect of polyacrylamide polymers on floc size and rheological behavior of kaolinite suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1-3): 311-322.
- Nguyen-Van, A. e Kmet, S., 1994. Probability of collision between particles and bubbles in flotation: the theoretical inertialess model involving a swarm of bubbles in pulp phase. *International Journal of Mineral Processing*, 40(3-4): 155-169.
- Nguyen, A. V. e Schulze, H. J., 2004. *Colloidal science of flotation*. Marcel Dekker, New York, 840 pp.
- Nozaic, D. J., Freese, S. D. e Thompson, P., 2001. Long term experience in the use of polymeric coagulants at Umgeni Water. *Water Science and Technology: Water Supply*, 1: 43-50.
- Ober, R., Paz, L., Taupin, C. e Pincus, P., 1983. Study of the Surface Tension of Polymer Solutions: Theory and Experiments. 1. Good Solvent Conditions. *Macromolecules*, 16: 50-55.
- Ovenden, C. e Xiao, H., 2002. Flocculation behaviour and mechanisms of cationic inorganic microparticle/polymer systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 197: 225-233.

- Owen, A. T. et al., 2008. Using turbulent pipe flow to study the factors affecting polymer-bridging flocculation of mineral systems. *International Journal of Mineral Processing*, 87(3-4): 90-99.
- Owen, J. J., Morse, D. E., Morse, W. O. e Jovine, R., 1999. New developments in flotation equipment for water treatment systems. In: B. K. Parekh e J. D. Miller (Editors), *Advances in Flotation Technology*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, pp. 381-388.
- Ozkan, A., Uslu, Z., Duzyol, S. e Ucbeyiay, H., 2007. Correlation of shear flocculation of some salt-type minerals with their wettability parameter. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(12): 1341-1348.
- Paluch, M., 2000. Electrical properties of free surface of water and aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 84(1-3): 27-45.
- Pearse, M. J., Weir, S., Adkins, S. J. e Moody, G. M., 2001. *Advances in Mineral Flocculation*. *Minerals Engineering*, 14(11): 1505-1511.
- Pelton, R. H., 1986. Electrolyte effects in the adsorption and desorption of a cationic polyacrylamide on cellulose fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(2): 475-485.
- Perry, R. H. e Green, D. W., 2007. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill, United States of America, 2640 pp.
- Petzold, G., Buchhammer, H.-M. e Lunkwitz, K., 1996. The use of oppositely charged polyelectrolytes as flocculants and retention aids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 119: 87-92.
- Petzold, G., Mende, M., Lunkwitz, S., Schwarz, S. e Buchhammer, H.-M., 2003. Higher efficiency in the flocculation of clay suspensions by using combinations of oppositely charged polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 218: 47-57.
- Phianmongkhol, A. e Varley, J., 2003. Zeta potential measurement for air bubbles in protein solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(2): 332-338.
- Piech, M. e Walz, J. Y., 2000. Depletion interactions produced by nonadsorbing charged and uncharged spheroids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(1): 86-101.
- Podgornik, R. e Licer, M., 2006. Polyelectrolyte bridging interactions between charged macromolecules. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(5): 273-279.
- Poon, W. C. K., Pirie, A. D. e Pusey, P. N., 1995. Gelation in colloid-polymer mixtures. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 101: 65-76.
- Prud'Homme, R. K. e Long, R. E., 1983. Surface tensions of concentrated xanthan and polyacrylamide solutions with added surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 93(1): 274-276.
- Quake, S. R., 1994. The Zimm model applied to extended single polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5): 4307-4311.
- Radford, S. J. e Dickinson, E., 2004. Depletion flocculation of caseinate-stabilised emulsions: what is the optimum size of the non-adsorbed protein nano-particles? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 238: 71-81.
- Ralston, J., Fornasiero, D. e Hayes, R., 1999. Bubble-particle attachment and detachment in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 56(1-4): 133-164.
- Rattanakawin, C. e Hogg, R., 2001. Aggregate size distributions in flocculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*(177): 87-98.

- Ren, H., Chen, W., Zheng, Y. e Luan, Z., 2007. Effect of hydrophobic group on flocculation properties and dewatering efficiency of cationic acrylamide copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, 67(7): 601-608.
- Rodrigues, R. T., 2004. Desenvolvimento da técnica LTM-BSizer para a caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 131 pp.
- Rodrigues, R. T. e Rubio, J., 2003. New basis for measuring the size distribution of bubbles. *Minerals Engineering*, 16(8): 757-765.
- Rodrigues, R. T. e Rubio, J., 2007. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, 82(1): 1-13.
- Rossini, M., Garrido, J. G. e Galuzzo, M., 1999. Optimization of the coagulation-flocculation treatment: Influence of rapid mix parameters. *Water Research*, 33(8): 1817-1826.
- Rout, D., Verma, R. e Agarwal, S. K., 1999. Polyelectrolyte treatment -- An approach for water quality improvement. *Water Science and Technology*, 40(2): 137-141.
- Rubio, J., 1977. Adsorption and flocculation by poly(ethylene oxide): Mechanisms and application, Imperial College of University of London, London, 180 pp.
- Rubio, J., 2003. Unconventional Flocculation and Flotation. In: J. Ralston, J. Miller e J. Rubio (Editors), *Fundamentals to Applications, Proceedings from Strategic Conference and Workshop*, Hawaii, pp. 17-23.
- Rubio, J., Carissimi, E. e Rosa, J., 2007. Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil. *International Journal of Environment and Pollution*, 30(2): 193-207.
- Rubio, J., Da Rosa, J. e R., B., 2003. Tratamento e recirculação de águas de lavagem de veículos. In: R. Patente PI: 0006390-8 (Editor), Brasil.
- Rubio, J. e Kitchener, J. A., 1976. The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica. *Journal of Colloid and Interface Science* 57(167-179).
- Rubio, J., Souza, M. L. e Smith, R. W., 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15(3): 139-155.
- Rubio, J. e Zaneti, R. N., 2009. Treatment of washrack wastewater with water recycling by advanced flocculation-column flotation. *Desalination and Water Treatment*, 8: 146-153.
- Rulyov, N. N., 1999. Hydrodynamic destruction of waste emulsions in the process of their separation through ultra-flocculation and micro-flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 152(1-2): 11-15.
- Rulyov, N. N., 2001. Turbulent microflotation: theory and experiment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 192(1-3): 73-91.
- Rykaart, E. M. e Haarhoff, J., 1995. Behaviour of air injection nozzles in dissolved air flotation. *Water Science and Technology*, 31(3-4): 25-35.
- Rykke, M., Young, A., Smistad, G., Rölla, G. e Karlsen, J., 1996. Zeta potentials of human salivary micelle-like particles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 6(1): 51-56.
- Sabah, E. e Cengiz, I., 2004. An evaluation procedure for flocculation of coal preparation plant tailings. *Water Research*, 38(6): 1542-1549.
- Sabah, E., Yüzer, H. e Çelik, M. S., 2004. Characterization and dewatering of fine coal tailings by dual-flocculant systems. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1-4): 303-315.

- Salvato, J. A., Nemerow, N. L. e Agardy, F. J., 2003. Environmental engineering. Copyright by John Wiley & Sons, New Jersey, 1584 pp.
- Sarrot, V., Huang, Z., Legendre, D. e Guiraud, P., 2007. Experimental determination of particles capture efficiency in flotation. *Chemical Engineering Science*, 62(24): 7359-7369.
- Saulnier, P., Bouriat, P., Morel, G., Lachaise, J. e Graciaa, A., 1998. Zeta Potential of Air Bubbles in Solutions of Binary Mixtures of Surfactants (Monodistributed Nonionic/Anionic Surfactant Mixtures). *Journal of Colloid and Interface Science*, 200(1): 81-85.
- Saulnier, P., Lachaise, J., Morel, G. e Graciaa, A., 1996. Zeta Potential of Air Bubbles in Surfactant Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 182(2): 395-399.
- Sawyer, F., Deglon, D. A. e O'Connor, C. T., 1998. Prediction of bubble size distribution in mechanical flotation cells. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*: 179-186.
- Schulze, H. J., 1984. Physico-chemical elementary processes in flotation - an analysis from the point of view of colloid science including process engineering considerations. Elsevier, Amsterdam, 348 pp.
- Shalaby, S. W., McCormick, C. L. e Butler, G. B., 1991. Water-Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Applications. . ACS Symposium Series Washington.
- Shaw, D. J., 1992. Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworth Heinemann, Oxford, 236 pp.
- Shawwa, A. R. e Smith, D. W., 1998. Hydrodynamic characterization in dissolved air flotation (DAF) contact zone. *Water Science and Technology*, 38(6): 245-252.
- Shibata, J. e Fuerstenau, D. W., 2003. Flocculation and flotation characteristics of fine hematite with sodium oleate. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4): 25-32.
- Silva, R. e Rubio, J., 2009. Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) from Coal Mines in South Brazil. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 29: 192-202.
- Silveira, A. N., Silva, R. D. e Rubio, J., 2008. Técnicas para tratamento e alternativas de reúso de águas ácidas de minas de carvão, VI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - ABES-RS e PUCRS/FENG, Porto Alegre.
- Solari, J. A. e Gochin, R. J., 1992. Fundamental aspects of microbubbles flotation. In: J. Ralston e J. S. Laskowski (Editors), *Colloid Chemistry in Mineral Processing. Development in Mineral Processing*. Elsevier, Amsterdam, pp. 395-418.
- Solberg, D. e Wågberg, L., 2003. Adsorption and flocculation behavior of cationic polyacrylamide and colloidal silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 219(1-3): 161-172.
- Somasundaran, P., Lee, H. K., Shchukin, E. D. e Wang, J., 2005. Cohesive force apparatus for interactions between particles in surfactant and polymer solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266(1-3): 32-37.
- Spicer, P. e Pratsinis, S. E., 1996. Shear-induced flocculation: The evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state. *Water Research*, 5: 1049-1056.
- Spyridopoulos, M., Simons, S., Neethling, S. e Cilliers, J., 2004. Effect of humic substances and particles on bubble coalescence and foam stability in relation to dissolved air flotation process. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 38: 37-52.

- Stearnes, J. V., 2001. Fine particle flotation and the influence of dissolved gas on interparticle interactions.
- Stemme, S., Ödberg, L. e Malmsten, M., 1999. Effect of colloidal silica and electrolyte on the structure of an adsorbed cationic polyelectrolyte layer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 155(2-3): 145-154.
- Su, L., Xu, Z. e Masliyah, J., 2006. Role of oily bubbles in enhancing bitumen flotation. *Minerals Engineering*, 19(6-8): 641-650.
- Svarovsky, L., 2000. *Solid-Liquid separation*. Butterworth-Heinemann, 568 pp.
- Szekely, J. e Martins, G. P., 1969. On spherical phase growth of multicomponent systems. *Transactions Metallurgical Society of AIME* 245: 1741-1747.
- Tackett, J. E., 1990. Determination of Low Amounts of Carboxylate in Polyacrylamide Using FT-IR. *Applied Spectroscopy*, 44(9): 1581-1583.
- Takanashi, T., Miyahara, T. e Mochizuki, H., 1979. Fundamental study of bubble formation in dissolved air pressure flotation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 12(4): 275-280.
- Tanaka, H., Odberg, L., Wagberg, L. e Lindstrom, T., 1990. Exchange of cationic polyacrylamides adsorbed on monodisperse polystyrene latex and cellulose fibers-effect of molecular-weight. *Journal of Colloid and Interface Science*, 134(1): 229-234.
- Thonart, P., Custinne, M. e Paquot, M., 1982. Zeta potential of yeast cells: application in cell immobilization. *Enzyme and Microbial Technology*, 4(3): 191-194.
- Tripathy, T. e De, B. R., 2006. Flocculation: A new way to treat the waste water. *Journal of Physical Sciences*, 10: 34.
- Usui, S., Sasaki, H. e Matsukawa, H., 1981. The dependence of zeta potential on bubble size as determined by the dorn effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 81(1): 80-84.
- Van Benschoten, J. E. e Edzwald, J. K., 1990. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts--I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. *Water Research*, 24(12): 1519-1526.
- Vazquez, A., Sanchez, R. M., Salinas-Rodriguez, E., Soria, A. e Manasseh, R., 2005. A look at three measurement techniques for bubble size determination. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 30(1): 49-57.
- Vlaski, A., van Breemen, A. N. e Alaerts, G. J., 1997. The role of particle size and density in dissolved air flotation and sedimentation. *Water Science and Technology* 36(4): 177-189.
- Volanschi, A., Oudejans, D., Olthuis, W. e Bergveld, P., 1996. Gas phase nucleation core electrodes for the electrolytical method of measuring the dynamic surface tension in aqueous solutions *Sensors Actuators B*, 35/36: 73-79.
- Vorchheimer, N., 1981. Synthetic polyelectrolytes. In: W. L. K. Schwoyer (Editor), *Polyelectrolytes for Water and Wastewater Treatment*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Weber, J., 1972. *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley-Interscience, New York-, 640 pp.
- Weisseborn, P. K., Warren, L. J. e Dunn, J. G., 1995. Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 99(1): 11-27.

- Weissenborn, P. K., 1996. Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flocculation of ultrafine iron ore. *International Journal of Mineral Processing*, 47(3-4): 197-211.
- Wilson, W. W., Wade, M. M., Holman, S. C. e Champlin, F. R., 2001. Status of methods for assessing bacterial cell surface charge properties based on zeta potential measurements. *Journal of Microbiological Methods*, 43(3): 153-164.
- Wu, S. e Shanks, R. A., 2004. Solubility study of polyacrylamide in polar solvents. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(3): 1493-1499.
- Xiao, F., Ju-Chang Howard Huang, J. H., Zhang, B. e Cuib, C., 2009. Effects of low temperature on coagulation kinetics and floc surface morphology using alum. *Desalination*, 237: 201-213.
- Xiao, F., Ma, J., Yi, P. e Huang, J. C., 2008. Effects of low temperature on coagulation of kaolinite suspensions. *Water Research*, 42(12): 2883-2892.
- Yan, Y.-d., Burns, J. L., Jameson, G. J. e Biggs, S., 2000. The structure and strength of depletion force induced particle aggregates. *Chemical Engineering Journal*, 80(1-3): 23-30.
- Yang, C., Dabros, T., Li, D., Czarnecki, J. e Masliyah, J. H., 2001. Measurement of the Zeta Potential of Gas Bubbles in Aqueous Solutions by Microelectrophoresis Method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243(1): 128-135.
- Yatesa, P. D., Franks, G. V. e Jameson, G. J., 2008. Orthokinetic heteroaggregation with nanoparticles: Effect of particle size ratio on aggregate properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 326: 83-91.
- Ye, Y., Gopalakrishnan, S. e Miller, J. D., 1988. Developments of the air-sparged hydrocyclone: a swirl-flow flotation column, *Column Flotation '88*, pp. 305-312.
- Yoon, R.-H. e Ravishankar, S. A., 1994. Application of extended DLVO theory: Effect of octanol on the long-range hydrophobic forces between dodecylamine-coated mica surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166(1): 215-224.
- Yoon, R.-H. e Yordan, J. L., 1986. Zeta potential measurements on microbubbles generated using various surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 113(2): 430-438.
- Yoon, S. Y. e Deng, Y. L., 2004. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions. *Journal Colloid and Interface Science*, 278(1): 139-145.
- Yu, J., Wang, D., Ge, X., Yan, M. e Yang, M., 2006. Flocculation of kaolin particles by two typical polyelectrolytes: A comparative study on the kinetics and floc structures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 290(1-3): 288-294.
- Zhang, J. e Pelton, R., 1999. The surface tension of aqueous poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(13): 2137-2143.
- Zhao, Y. Q., 2003. Correlations between floc physical properties and optimum polymer dosage in alum sludge conditioning and dewatering. *Chemical Engineering Journal*, 92(1-3): 227-235.
- Zhou, Z. A., Xu, Z. e Finch, J. A., 1996. Effect of gas nuclei on hydrophobic coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(1): 311-314.
- Zurimendi, J. A., Guerrero, S. J. e Leon, V., 1984. The determination of the degree of hydrolysis in poly(acrylamides): simple methods using C13 n.m.r., and elementary analysis. *Polymer*, 25(9): 1314-1316.