

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Nº 051

P

P

G

E

Q

PPGEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química

CEP, 50740-521 – Cidade Universitária-
Recife - PE

Telefaxes: 0-xx-81-32747289

<http://www.ufpe.br/deq>



DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA REMOÇÃO DO Cr^{6+} EM SOLUÇÕES
AQUOSAS POR FLOTAÇÃO IÔNICA

Ericka Figueiredo de Gusmão

Recife / PE
JUNHO 2003



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA REMOÇÃO DO Cr^{6+} EM
SOLUÇÕES AQUOSAS POR FLOTAÇÃO IÔNICA

Ericka Figueiredo de Gusmão

ORIENTADORES: Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar

Prof. Dr. Mohand Benachour

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco, para
obtenção do Título de Mestre em Engenharia
Química.

Recife

2003

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 30 de junho de 2003 pela banca
examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar

Prof. Dr. Mohand Benachour

Prof. Dr. Frank

Prof. Dr. Fernando Freitas Lins

Aos meus pais Ivanildo e Edneuzia.

Ao meu marido Leonardo e a minha filha Ana Beatriz.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Prof. Dr. Mohand Benachour, pela dedicação e esforço para desenvolver o projeto.

À professora Eleonora, do departamento de Eng. Química - EFPE.

Agradeço a todos que colaboraram para a realização do meu trabalho e aos meus amigos de mestrado, especialmente Flaviany, Carla e Ires.

A CAPES pelo fornecimento da bolsa de mestrado.

Ao técnico Marcelo Gomes, pela ajuda nunca negada.

À minha família, ao meu marido e à minha filha, pela compreensão por todas as horas que os privei de minha companhia.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

NOMENCLATURA

RESUMO

ABSTRACT

| | |
|--|----|
| 1 - INTRODUÇÃO..... | 01 |
| 2 – REVISÃO DA LITERATURA..... | 05 |
| 2.1 – Qualidade da água..... | 05 |
| 2.2 – O Cromo..... | 06 |
| 2.2.1 – Características Físico-Químicas..... | 06 |
| 2.2.2 – Efeito no organismo..... | 08 |
| 2.2.3 – Uso Industrial do cromo..... | 09 |
| 2.3 – Flotação | 10 |
| 2.3.1 – Princípios e utilização..... | 10 |
| 2.3.2 – Íons em solução..... | 13 |
| 2.3.3 – Influência do pH..... | 14 |
| 2.3.4 – Seletividade dos íons..... | 16 |
| 2.3.5 – Agentes Surfactantes..... | 16 |
| 2.3.6 – CMC – Concentração Micelar Crítica..... | 17 |
| 2.3.7 – Tempo de condicionamento..... | 19 |
| 2.3.8 – Reagente espumante..... | 20 |
| 2.3.9 – Aeração do processo..... | 20 |
| 3 – MODELO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE Cr ⁶⁺ POR FLOTAÇÃO IÔNICA..... | 22 |

| | |
|--|----|
| 4 – Métodos de análise, procedimentos e montagens experimentais | 25 |
| 4.1- Métodos..... | 25 |
| 4.1.1- Preparação das soluções a serem utilizadas na flotação..... | 25 |
| 4.1.2 - Preparação das soluções utilizadas na espectrofotometria..... | 25 |
| 4.1.3 – Condicionamento..... | 25 |
| 4.1.4 - Teste de flotação..... | 26 |
| 4.1.5 – Avaliação dos resultados experimentais..... | 28 |
| 4.1.6 – Montagem Experimental..... | 30 |
| 5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES..... | 31 |
| 5.1 – Efeito da concentração do coletor..... | 31 |
| 5.2 - Influência do pH | 32 |
| 5.3 – Influência do tempo de condicionamento..... | 36 |
| 5.4 – Avaliação da concentração residual e do volume do líquido não flotado..... | 38 |
| 5.5 – Teor de surfactante na água tratada..... | 40 |
| 5.6 – Estudo do efeito do tempo de flotação..... | 42 |
| 5.7 – Estudo da vazão volumétrica de ar..... | 43 |
| 5.8 – Análise do processo de flotação iônica..... | 44 |
| 6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS..... | 46 |
| 6.1 – Conclusões..... | 46 |
| 6.2 - Perspectivas..... | 46 |
| 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 47 |
| ANEXO..... | 50 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 01 – Unidade piloto de flotação de íons na carbonífera Próspero, Siderópolis/ SC. A – Saída do lodo e B – Saída do líquido não flotado..... | 04 |
| FIGURA 02 – Diagrama das espécies de Cr^{6+} em função da concentração e do pH..... | 14 |
| FIGURA 03 – Modelos de Micelas A - Modelo de Hartley, B - Modelo de Hess..... | 18 |
| FIGURA 04 – Célula de Flotação..... | 26 |
| FIGURA 05 – Espectrofotômetro Espronic Genesys 2PC..... | 27 |
| FIGURA 06 - Tensiômetro/Goniômetro KSV Modelo Sigma 70..... | 27 |
| FIGURA 07 - Variação da Tensão Superficial do coletor sal de amina em função da concentração do coletor..... | 29 |
| FIGURA 08 – Influência da concentração do coletor (sal de amina) na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} , $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$ | 32 |
| FIGURA 09 – Influência do pH, regulado com NaOH , na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$ | 33 |
| FIGURA 10 – Influência do pH, regulado com Na_2CO_3 , na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$ | 34 |
| FIGURA 11 – Influência do pH, regulado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$ | 34 |
| FIGURA 12 – Influência da concentração de CaCl_2 na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$ | 35 |
| FIGURA 13 – Influência do Tempo de Condicionamento na remoção e na concentração de Cr^{6+} residual. Os testes foram realizados com sal de amina 10^{-3} M e NaOH como regulador de pH, $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$ | 37 |
| FIGURA 14 – Influência do Tempo de Condicionamento na remoção e na concentração de Cr^{6+} residual. Os testes foram realizados com sal de amina 10^{-3} M e Na_2CO_3 como regulador de pH, $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$ | 37 |
| FIGURA 15 - Volume do líquido não flotado com a variação de pH da solução, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1\text{M}$, $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0.2\text{ L/min}$ | 38 |
| FIGURA 16 - Concentração de cromo residual no líquido não flotado com a variação de pH da solução, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1\text{M}$, $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0.2\text{ L/min}$ | 39 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 17 - Volume do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{NaOH} = 0,1M$, $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $P=1 atm$, $T= 30^{\circ}C$, $Q_{AR}= 0.2$ L/min..... | 39 |
| FIGURA 18 - Concentração de cromo residual no líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{NaOH} = 0,1M$, $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $P=1 atm$, $T= 30^{\circ}C$, $Q_{AR}= 0,2 L/min$ | 40 |
| FIGURA 19 - Tensão Superficial do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{Na_2CO_3}$ $= 0,1M$, $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $P=1 atm$, $T= 30^{\circ}C$, $Q_{AR}= 0.2 L/min$ | 41 |
| FIGURA 20 - Tensão Superficial do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{NaOH} =$ $0,1M$, $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $P=1 atm$, $T= 30^{\circ}C$, $Q_{AR}= 0,2 L/min$ | 41 |
| FIGURA 21 – Resultado final da flotação de íons na remoção de Cr^{6+} . A – Solução inicial de cromo $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $P=1 atm$, $T= 30^{\circ}C$, B – Solução de líquido não flotado e C – Solução do líquido flotado..... | 42 |
| FIGURA 22 – Efeito do tempo de flotação sobre a remoção de Cr^{6+} , $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $pH = 8$, $P=1$ atm , $T= 30^{\circ}C$ | 43 |
| FIGURA 23 – Efeito da vazão volumétrica de ar sobre a remoção de Cr^{6+} , $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $pH = 8$, $P=1 atm$, $T= 30^{\circ}C$ | 44 |
| FIGURA 24 – Análise do processo de troca iônica, $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $pH = 8$, $P=1 atm$, $T= 30^{\circ}C$ | 45 |
| FIGURA 25 – Efeito do coeficiente de efetividade, $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $pH = 8$, $P=1 atm$, $T= 30^{\circ}C$ | 45 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 01 – Concentração máxima de cromo permitido na água segundo a OMS e de alguns países..... | 06 |
| TABELA 02- Compostos de cromo importantes para a indústria..... | 11 |
| TABELA 03 - Variação da Tensão Superficial do coletor sal de amina em função da concentração do coletor..... | 50 |
| TABELA 04 – Influência da concentração do coletor (sal de amina) na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} , $Co_{Cr^{6+}} = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^{\circ}\text{C}$, $Q_{AR}= 0,2\text{ L/min}$ | 50 |
| TABELA 05 – Influência do pH, regulado com NaOH , na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^{\circ}\text{C}$, $Q_{AR}= 0,2\text{ L/min}$ | 50 |
| TABELA 06 – Influência do pH, regulado com Na_2CO_3 , na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^{\circ}\text{C}$, $Q_{AR}= 0,2\text{ L/min}$ | 50 |
| TABELA 07 – Influência do pH, regulado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^{\circ}\text{C}$, $Q_{AR}= 0,2\text{ L/min}$ | 51 |
| TABELA 08 – Influência da concentração de CaCl_2 na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^{\circ}\text{C}$, $Q_{AR}= 0,2\text{ L/min}$ | 51 |
| TABELA 09 – Influência do Tempo de Condicionamento na remoção e na concentração de Cr^{6+} residual. Os testes foram realizados com sal de amina 10^{-3} M e NaOH como regulador de pH, $Co_{Cr^{6+}} = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^{\circ}\text{C}$, $Q_{AR}= 0,2\text{ L/min}$ | 51 |
| TABELA 10 – Influência do Tempo de Condicionamento na remoção e na concentração de Cr^{6+} residual. Os testes foram realizados com sal de amina 10^{-3} M e Na_2CO_3 como regulador de pH, $Co_{Cr^{6+}} = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^{\circ}\text{C}$, $Q_{AR}= 0,2\text{ L/min}$ | 51 |
| TABELA 11 - Volume do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1\text{M}$, $Co_{Cr^{6+}} = 5\text{ppm}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^{\circ}\text{C}$, $Q_{AR}= 0,2\text{ L/min}$ | 52 |
| TABELA 12 - Concentração de cromo residual no líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1\text{M}$, $Co_{Cr^{6+}} = 5\text{ppm}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^{\circ}\text{C}$, $Q_{AR}= 0,2\text{ L/min}$ | 52 |

| | |
|--|----|
| TABELA 13 - Volume do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{NaOH} = 0,1M$, $Co_{Cr^{6+}} = 5ppm$, $P=1 \text{ atm}$, $T= 30^{\circ}C$, $Q_{AR}= 0,2 \text{ L/min}$ | 52 |
| TABELA 14 - Concentração de cromo residual no líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{NaOH} = 0,1M$, $Co_{Cr^{6+}} = 5ppm$, $P=1 \text{ atm}$, $T= 30^{\circ}C$, $Q_{AR}= 0,2 \text{ L/min}$ | 52 |
| TABELA 15 - Tensão Superficial do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{Na_2CO_3} = 0,1M$, $Co_{Cr^{6+}} = 5ppm$, $P=1 \text{ atm}$, $T= 30^{\circ}C$, $Q_{AR}= 0,2 \text{ L/min}$ | 53 |
| TABELA 16 - Tensão Superficial do líquido não flotado com a variação de pH da solução. C_{NaOH} $= 0,1M$, $Co_{Cr^{6+}} = 5ppm$, $P=1 \text{ atm}$, $T= 30^{\circ}C$, $Q_{AR}= 0,2 \text{ L/min}$ | 53 |
| TABELA 17 – Efeito do tempo de flotação sobre a remoção de Cr^{+6} , $Co_{Cr^{6+}} = 5ppm$, $pH = 8$, $P=1$ atm , $T= 30^{\circ}C$ | 53 |
| TABELA 18 – Efeito da vazão volumétrica de ar sobre a remoção de Cr^{+6} , $Co_{Cr^{6+}} = 5ppm$, $pH = 8$, $P=1 \text{ atm}$, $T= 30^{\circ}C$ | 53 |
| TABELA 19 – Análise do processo de troca iônica, $Co_{Cr^{6+}} = 5ppm$, $pH = 8$, $P=1 \text{ atm}$, $T= 30^{\circ}C$ | 54 |
| TABELA 20 – Efeito do coeficiente de efetividade, $Co_{Cr^{6+}} = 5ppm$, $pH = 8$, $P=1 \text{ atm}$, $T= 30^{\circ}C$ | 54 |

NOMENCLATURA

LISTA DE SÍMBOLOS LATINOS

A = Superfície de troca iônica (m^2)

C = Concentração do poluente (ppm)

C_0 = Concentração inicial do poluente (ppm)

C_m = Concentração do poluente após um tempo infinito (ppm)

K = Constante cinética de adsorção (mol/m^2)

K_{ef} = Constante de efetividade (s^{-1})

P = Pressão atmosférica (atm)

Q_{AR} = Vazão volumétrica do ar (L/min)

T = Temperatura do meio de flotação ($^{\circ}C$)

V_L = Volume da solução (m^3)

x = Fração da concentração do poluente (-)

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

Φ = Área interfacial em função do tempo (m^2/s)

Γ_x = Fluxo superficial de íons poluentes por unidade de superfície (mol/m^2)

RESUMO

O trabalho teve como objetivo estudar a possibilidade da remoção de Cr^{6+} , por flotação de íons, para tratamento de águas residuais. A flotação de íons foi desenvolvida por Sebba em 1962 e desde então é empregada em diversos campos. Atualmente, a utilização do processo de flotação de íons vem sendo utilizada como tratamento de efluentes. Seu emprego é vantajoso devido à velocidade do processo, eficiência para remover contaminantes, pequeno volume de lodo, possibilidade de recuperação seletiva de íons valiosos, requer pouco espaço horizontal, custos moderada e ampla aplicabilidade, além de poder ser utilizada em caso de grandes volumes de efluentes com baixas concentrações de poluentes.

Os testes foram realizados simulando um efluente industrial a partir de uma solução sintética. Foi utilizado como coletor um sal de dodecilamina. O teste foi conduzido em uma coluna de vidro, onde foram avaliadas as influências da concentração de sal de amina, pH, tempo de condicionamento da solução a ser flotada, fluxo de ar a ser adicionado à coluna, tempo de flotação e influência de sais. A quantificação do teor de cromo residual foi determinada por colorimetria.

As melhores condições encontradas foram em meio básico, pH 8 e concentração de coletor sal de amina 10^{-3} M. O tempo de condicionamento da solução de 20 min e tempo de condicionamento do coletor 10 min. Fluxo de ar fornecido a coluna 0,2 L/min. O percentual máximo de remoção foi de 96%. Um modelo fenomenológico foi elaborado a fim de apresentar satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos na análise do processo de remoção de Cr^{6+} por flotação iônica.

O processo de remoção se mostrou eficiente para o tratamento de efluentes contaminados pelo íon metal Cr^{6+} , mesmo em baixas concentrações, mostrando que o objetivo do trabalho foi alcançado.

Palavras-chave: Cromo, flotação iônica, remoção

ABSTRACT

The work had as objective studies the possibility of the removal of Cr^{6+} , for ions flotation, for treatment of residual waters. Sebba developed the ions flotation in 1962 and ever since it is used in several fields. Nowadays, the use of the process of ions flotation has been used as effluent treatment. His job is advantageous due to the speed of the process, efficiency to remove pollutants, small mud volume, possibility of selective recovery of valuable ions, requests little horizontal space, costs moderated and wide applicability, besides could be used in case of great effluent volumes with low concentrations of pollutant.

The tests were accomplished simulating an industrial effluent starting from a synthetic solution. It was used as collector a dodecilamine salt. The test was driven in a glass column, where they were appraised the influences of the concentration of amine salt, pH, time of conditioning of the solution to be flotada, flow of air to be added to the column, time of flotação and influence of salts. The quantification of the tenor of residual chrome was certain for colorimetric.

The best-found conditions were in half basic, pH 8 and concentration of collector salt of amine 10^{-3} M. The time of conditioning of the solution of 20 min and time of conditioning of the collector 10 min. Flow of supplied air the column 0,2 L/min. The percentile maximum of removal was of 96%. A model was elaborated in order to present the experimental results satisfactorily obtained in the analysis of the process of removal of Cr^{6+} by ionic flotation.

The removal process was shown efficient for the treatment of polluted effluent for the ion metal Cr^{6+} , even in low concentrations, showing that the objective of the work was reached.

Key words: Chromium, ion flotation and removal

1 - INTRODUÇÃO

A água é um insumo básico, essencial à vida em todas as formas, necessário a quase todas as atividades humanas. Em vista de sua importância, os recursos hídricos são considerados um bem comum que deve ser gerido de forma integrada, garantindo um aproveitamento otimizado.

Desde a antigüidade o homem tem usado mananciais para lançamento de seus detritos, mas não era causa de muitos problemas, já que os rios, lagos e oceanos têm o poder de autolimpeza. Depois da revolução industrial, o volume de detritos despejados aumentou, bruscamente, comprometendo a capacidade de auto purificação das fontes receptoras, já que a atividade industrial devolve, aos corpos hídricos, parte da água utilizada com suas características modificadas.

Os efluentes industriais são muitas vezes responsáveis pela contaminação que prejudica tanto as espécies aquáticas quanto as terrestres. Quanto mais esforços forem feitos para purificar os efluentes industriais, mais fácil será o tratamento da água proveniente das fontes receptoras e melhor será a qualidade da água de abastecimento.

Um dos problemas que tem recebido atenção especial é a contaminação de águas por metais pesados, devido à toxicidade que provoca no meio aquático e aos efeitos nocivos à vida humana. Alguns desses metais podem ser acumulados através da cadeia alimentar, em níveis perigosos de contaminação em peixes e animais, que são consumidos pelo homem. Os efeitos tóxicos desses metais em organismos aquáticos dependem das espécies iônicas existentes e suas interações com as paredes celulares dos microrganismos. Compostos inorgânicos são poluentes em potencial, devido à sua estabilidade no meio ambiente e ao abundante uso na indústria.

Um exemplo de contaminação por metal pesado é a presença do íon metal cromo em águas residuais de indústrias. Em alguns casos, o metal cromo é lançado no ambiente aquático na sua forma não tóxica, o íon Cr^{3+} , porém o mesmo oxida-se facilmente à sua forma mais tóxica, o íon Cr^{6+} . Esse tipo de contaminação pode causar danos ao meio ambiente e as populações vizinhas a mananciais poluídos.

Uma das atividades responsáveis pela contaminação por cromo é a do curtume, indústria cuja tipologia consiste no beneficiamento de peles e couros. A indústria de curtume é potencialmente muito contaminante. Os agentes mais comumente utilizados no curtimento são alúmen de cromo, dicromatos, sulfato básico de cromo e sulfato de cromo. A maior parte das etapas do processo de curtimento utiliza água, daí seus rejeitos são normalmente aquosos. Nos processos de pós-curtimento, quantidades consideráveis de substâncias orgânicas, responsáveis pela demanda química de oxigênio e de cromo, podem ser emitidas. As emissões de cromo podem alcançar 1600 mg de Cr/L em águas residuais. Cerca de 80-95% das fábricas do mundo utilizam Cr^{3+} no processo de curtimento (BARROS et al., 2001).

Atualmente, em Pernambuco, existem vários curtumes, localizados no interior do estado, mais precisamente em Carpina, Caruaru, Ouricuri, Petrolina e Timbaúba. Situam-se em locais próximos a propriedades rurais e centros urbanos, ocasionando possíveis danos à população e ao meio ambiente (CPRH – Companhia Pernambucana do Meio Ambiente, 2002).

O processo convencional usado no tratamento de efluentes industriais para a remoção de íons metais é a coagulação/precipitação, com o uso de hidróxidos ou sais solúveis. Porém, existem inconvenientes que prejudicam seu uso. Após a separação, um volume muito grande de lodo é formado, contendo muita água e de difícil descarte.

Além disso, a precipitação de metais pode não ser completa se houver a formação de complexos, assim como a filtração torna-se inviável se o precipitado for muito fino, entre outras limitações (RUBIO et al., 2002).

Como alternativa para o tratamento de efluentes, utilizou-se a flotação como processo de remoção de poluentes. A técnica de flotação é muito usada em usinas de tratamento de minérios. O processo é aplicado na separação de sólidos para concentração de diferentes minerais. Essa técnica também pode ser empregada na remoção de metais pesados, no tratamento de esgoto doméstico, além de outras áreas, como química analítica, separação de proteína, entre outros (RUBIO et al., 2002).

A flotação de íons tem sido utilizada para a remoção de espécies dissolvidas em solução, mostrando um ótimo potencial e aumentando o interesse pelo seu conhecimento. Com a flotação de íons pode-se eliminar alguns inconvenientes ocasionados pelas técnicas convencionais na separação de contaminantes, tais como a formação de grandes volumes de lodos ou precipitados, onde seria necessário o uso de decantadores, desidratação do lodo, filtragem, solidificação da torta ou queima em fornos.

Um processo eficiente proporciona uma espuma com pequena quantidade de água, favorecendo a reutilização do metal concentrado no processo. A FIGURA 01 mostra a unidade piloto de flotação de íons na carbonífera Próspero, em Siderópolis/SC. O processo foi realizado por ar dissolvido, para remoção de Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , entre outros, provenientes de uma lixiviação ácida em rejeitos de uma usina de beneficiamento de carvão. Evidencia-se um pequeno fluxo de saída da solução flotada na FIGURA 01 A e na FIGURA 01 B o fluxo da solução não flotada bem maior. Um

excesso de água na espuma removida dilui a concentração do metal removido, dificultando o reaproveitamento do efluente (JURKIEWICZ, 1990).

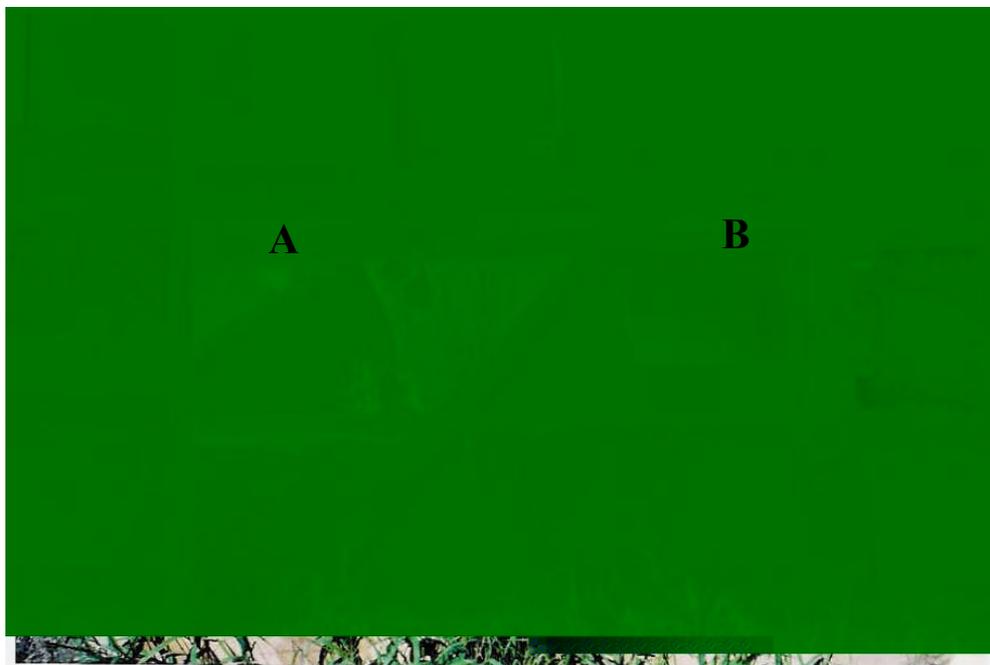


FIGURA 01 – Unidade piloto de flotação de íons na carbonífera Próspero, Siderópolis/SC. A –Saída do lodo e B – Saída do líquido não flotado.

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar a possibilidade da remoção de Cr^{6+} por flotação iônica, partindo-se de uma solução sintética de dicromato de potássio. Visou-se verificar o efeito do pH, tempo de condicionamento, da concentração do coletor (sal de amina), presença de cátions, do tempo de flotação e da vazão de ar sobre a remoção de Cr^{6+} . Procurou-se, também, propor um modelo do processo de remoção de Cr^{6+} por flotação iônica com a finalidade de representar satisfatoriamente os melhores experimentos obtidos.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Qualidade da água

Uma das grandes preocupações atuais tem sido a água e sua utilização no mundo. Apesar de estar presente em grande quantidade, a maior parte se encontra fora dos padrões de consumo humano. No planeta, encontra-se 95,1% de água salgada. Dos 4,9% restantes, 4,7% estão em forma de geleiras ou em regiões subterrâneas de difícil acesso. Apenas 0,147% são aptos para o consumo (MACEDO, 2001).

A contaminação das águas vem acontecendo devido ao lançamento de substâncias nocivas nos rios, lagos e oceanos. Tal fato acontece de maneira descontrolada, impedindo que o processo natural de auto recuperação das fontes de água elimine os poluentes. O uso da água deve ser controlado, estimulando-se seu reaproveitamento no processo. Deve-se desenvolver planejamentos adequados para sua distribuição e manejo.

A preocupação com o uso da água acarretou a necessidade do desenvolvimento de uma série de parâmetros, quantificando os níveis de contaminação encontrados na água. De acordo com o site organização Universidade da Água (www.uniagua.org.br) são 33 parâmetros físicos, químicos e microbiológicos que afetam a qualidade da água, porém só 9 compõem o Índice de Qualidade das Águas (IQA), que são os seguintes: Oxigênio Dissolvido (OD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DQO), Coliformes fecais, Temperatura do meio, pH da solução, Nitrogênio total, Fósforo total, Sólidos totais e Turbidez, além de minerais que dependendo da concentração encontrada,

prejudicam à saúde humana, tais como: alumínio, arsênio, bário, berílio, boro, cádmio, cobalto, cobre, cromo, estanho, lítio, mercúrio, etc..

A TABELA 01, a seguir, apresenta a concentração máxima de cromo permitida na água, de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) e pelas normas de alguns países.

TABELA 01 – Concentração máxima de cromo permitido na água segundo a OMS e em alguns países (www.cnpma.embrapa.br).

| Parâmetro | OMS | UE | Canadá | EUA | Rússia | Brasil |
|--------------|------|------|--------|-----|--------|--------|
| Cromo (mg/L) | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,1 | 0,05 | 0,05 |

UE – União Européia

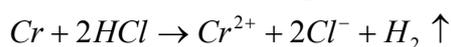
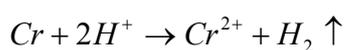
EUA – Estados Unidos da América

2.2 – O Cromo

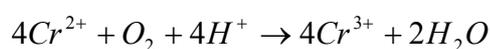
2.2.1 - Características Físico-Químicas

O Cromo é um metal branco, não muito dúctil ou maleável. O metal é solúvel em ácido clorídrico diluído ou concentrado e funde a 1765°C. É o sétimo metal mais abundante na terra. O metal não é encontrado livre na natureza (SILVA e PEDROZO, 2001).

Na ausência de ar, formam-se íons cromo (II):



Na presença de oxigênio atmosférico, o cromo é parcialmente ou completamente oxidado ao estado trivalente:



Em soluções aquosas, o cromo forma três tipos de íons; os cátions cromo (II) e (III) e os ânions cromato e dicromato (cromo VI). O íon cromo (II) ou cromoso, Cr^{2+} , é derivado do óxido de cromo (II) CrO . Estes íons formam soluções de cor azul. O íon cromo (II) é instável já que é forte agente redutor. O oxigênio atmosférico oxida-o facilmente a cromo (III). Os íons cromo (III) ou crômicos, Cr^{3+} , são estáveis e são derivados do trióxido de dicromo (Cr_2O_3). Em soluções são verdes ou violetas. Nas soluções verdes, o complexo pentaquomonoclorocromato (III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, ou complexo tetraquodoclorocromato, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]_4$, está presente (o cloreto pode ser substituído por um outro cátion monovalente), enquanto nas soluções violetas o íon hexaquocromato (III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, está presente. O sulfeto de cromo (III) só pode ser preparado a seco; hidrolisa em água para formar o hidróxido de cromo (III) e sulfeto de hidrogênio. Nos ânions cromato ou dicromato, o cromo é hexavalente com estado de oxidação de +6. Estes íons são derivados de trióxido de cromo, CrO_3 . Os íons cromato são amarelos, enquanto os dicromatos têm cor laranja, além de ser agentes oxidantes fortes (VOGEL, 1992).

Os íons cromato podem ser identificados na solução pela reação com a difenilcarbazida. Com ácido mineral diluído, a difenilcarbazida possui uma cor violeta solúvel. Durante a reação, o cromato é reduzido a cromo (II), formando-se difenilcarbazona (VOGEL, 1992).

Dos estados de oxidação mais comuns do cromo, os mais estáveis são as formas tri e hexavalente (além da forma elementar) aparecendo na composição de óxidos, sulfatos, dicromatos, sais básicos e na forma elementar recobrimo peças metálicas e plásticas nos processos de tratamento de superfície (SILVA e PEDROZO, 2001).

Apenas as formas trivalente e hexavalente representam toxicidade ao organismo. O cromo hexavalente se destaca, devido à sua propriedade oxidante e possibilidade de oxidação da forma trivalente a hexavalente. Por sua vez, a espécie trivalente só é realmente prejudicial se encontrada na forma insolúvel.

2.2.2 – Efeito no organismo

O cromo tem uma grande importância para o metabolismo corporal. A carência desse mineral no organismo traz danos a saúde, acarretando a necessidade de sua reposição. O cromo pode ser encontrado em levedo de cerveja, carnes, nozes, queijos, cereais integrais e cogumelos.

O cromo no organismo tem, provavelmente, um papel de ativador das enzimas e na estabilização das proteínas e ácidos nucleicos (papel na espermatogênese). Mas sua principal atuação é de potencializar o papel da insulina, não unicamente no metabolismo dos açúcares, mas também no das proteínas e das gorduras. (www.oligopharma.com.br)

O efeito benéfico do cromo está na sua forma biologicamente ativa e não na forma inorgânica, cuja presença no organismo em níveis acima do permitido TABELA 01, pode ocasionar sérios danos à saúde.

O cromo e seus compostos tóxicos são responsáveis pelas rinites alérgicas e crônicas, ulceração ou necrose do septo nasal e perfuração do septo nasal, além de neoplasia maligna dos brônquios e do pulmão, asma, dermatoses pápulo-pustulosas e suas complicações infecciosas, dermatite alérgica de contato, dermatite de contato por irritantes, úlcera crônica da pele e efeitos tóxicos agudos (www.cvs.saude.sp.gov.br).

O câncer de pulmão é um dos males causados pelo tabagismo e também pela exposição ao cromo. Carcinomas pulmonares foram detectados em trabalhadores de três indústrias produtoras de dicromatos, situadas em diferentes locais da Grã Bretanha (BIDSTRUP e CASE, 1956). Essa neoplasia pulmonar pode também ser causada por outros produtos químicos - arsênico, asbesto, berílio, radônio, níquel, cádmio e cloreto de vinila, principalmente quando encontrados no ambiente ocupacional (www.abcdocorposalutar.com.br).

2.2.3 – Uso Industrial do cromo

O cromo e seus compostos são utilizados na fabricação do cimento, construção civil (resíduos provenientes do cimento), soldagem de ligas metálicas, fundições, manufatura do aço e ligas, indústria de galvanoplastia, lâmpadas, curtumes, preservativos de madeiras e fertilizantes (SILVA e PEDROZO, 2001).

O cromo se apresenta bastante útil e necessário industrialmente. Na indústria de curtume é indispensável pois fornece uma elevada estabilidade hidrotérmica ao couro, que se torna mais flexível e leve, além de possibilitar um tempo de curtimento mais curto (KELLER et al.,).

Um dos fatos que contribuem para uma maior poluição é o desperdício de material. Em muitas indústrias, apenas 70-80% do cromo é realmente absorvido no processo, sendo o restante descartado nos efluentes (PANSWARD et al., 1995).

Os produtos de cromo (sais, óxido, metal, ligas) são obtidos a partir do minério cromita, através de diferentes reações químicas. Utiliza-se de 60% a 70% do total de cromo produzido na fabricação de ligas metálicas e estruturas de construção civil,

devido às suas propriedades mecânicas como dureza, resistência ao atrito, e as propriedades químicas, como resistência à corrosão e ao desgaste (SILVA e PEDROZO, 2001). A TABELA 02 apresenta as principais utilizações do cromo na indústria.

2.3 - Flotação

2.3.1 – Princípios e utilização

A flotação é uma técnica largamente utilizada na concentração de minérios. O processo consiste em separar partículas hidrofóbicas de partículas hidrofílicas através de um fluxo de ar. As partículas hidrofobizadas por ação de um reagente, denominado coletor, aderem às bolhas de ar e são transportadas até a superfície, onde são removidas na espuma. A flotação é empregada também em outros campos, tais como análises químicas, separação de proteína, separação de plásticos e reciclagem, separação de óleos, entre outros (RUBIO, SOUZA e SMITH, 2002).

Para utilização no tratamento de efluentes industriais, há três possibilidades para a remoção de contaminantes por flotação: flotação de íons, de precipitados ou por adsorção em colóides. Na flotação de íons, flutam-se as espécies iônicas tal como são encontradas nas soluções. Na flotação de precipitados é necessário o uso de agentes precipitantes, como nas técnicas convencionais para a remoção de metais. Por sua vez, na flotação por adsorção em colóide, faz-se necessário o uso de colóides, nos quais os contaminantes são adsorvidos ou co-precipitados com os mesmos (PACHECO e TOREM, 2002).

TABELA 02- Compostos de cromo importantes para a indústria (JUDITH FELCMAN,).

| Fórmula | Nomenclatura | Solução Aquosa | Uso Industrial |
|--|-------------------------|--|---|
| CaCrO_4 | Cromato de cálcio | Levemente solúvel | Inibidor de corrosão, despolarizador de baterias, camada protetora de aço e metais leves |
| Cr_2O_3 | Óxido crômico | Insolúvel | Cerâmica, vidros, tintas poliméricas, tintas de látex, coloração de pigmentos, ligas Al-Cr, catalisador na indústria química. |
| CrO_2 | Dióxido de cromo | Insolúvel | Fitas magnéticas de alta energia |
| CrO_3 | Trióxido de cromo | Solúvel, também em álcool etílico e éter | Cromagem na indústria automobilística, inibidor de corrosão para ligas de ferro, oxidante e catalisador em sínteses orgânicas |
| PbCrO_4 | Cromato de chumbo | Insolúvel | Pigmentos |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Dicromato de potássio | Solúvel | Processos fotoquímicos, produção de pigmentos, fórmulas para preservar madeiras |
| $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Dicromato de sódio | Solúvel | Reagente primário para obtenção de todos os outros |
| Na_2CrO_4 | Cromato de sódio | Solúvel | - |
| K_2CrO_4 | Cromato de potássio | Solúvel | - |
| $\text{Cr}(\text{COOCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Acetato de cromo | Solúvel | - |
| BaCrO_4 | Cromato de bário | Solúvel | - |
| $\text{ZnCrO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Hidroxocromato de zinco | Levemente solúvel | Pigmento anticorrosivo industrial |

A flotação de íons destina-se a sua remoção da solução, como é o caso dos metais pesados em águas residuais. O íon em suspensão, ou o precipitado formado pelo mesmo, forma um par iônico com o surfatante, denominado sublato, com propriedade hidrofóbica, sendo posteriormente transportado pela bolha de ar, para a superfície do líquido. O processo pode se realizar em uma coluna de vidro, dotada de uma placa porosa e alimentada por um fluxo de ar, suprida por um compressor, controlando-se a vazão por um rotâmetro.

Desde o seu desenvolvimento por Sebba em 1962, a flotação de íons vem sendo estudada com a finalidade de sua utilização como processo para remoção de contaminantes. É um processo de separação utilizado para concentrar espécies iônicas em soluções aquosas diluídas, em níveis de uma parte por milhão do íon (THALODY e WARR, 1999). A partir de soluções que simularam um efluente industrial, contendo 2,5 ppm de Cr^{3+} ou Cr^{6+} e tratadas separadamente, TOREM et al., 2001 obtiveram extrações de 80% e 87%, respectivamente. Foram utilizados como coletor sulfato dodecil de sódio para o Cr^{3+} e cetiltrimetil amônio para o Cr^{6+} .

CAUWERNBERG et al., em 1998, utilizou uma célula mecânica convencional para a remoção de metais pesados. A eficiência do processo foi comprometida pela alta turbulência fornecida pela célula mecânica e pelo pequeno percurso de transporte da bolha à superfície do líquido. Na flotação em coluna esse percurso é maior, favorecendo a eficiência da remoção devido a um tempo de permanência mais prolongado da bolha no sistema.

As principais vantagens na utilização da flotação de íons são as seguintes: velocidade do processo, eficiência para remover contaminantes, pequeno volume de lodo, possibilidade de recuperação seletiva de íons valiosos, requer pouco espaço

horizontal, custos moderados e ampla aplicabilidade, além de poder ser utilizada em caso de grandes volumes de efluentes com baixas concentrações de poluentes.

2.3.2 – Íons em solução

As espécies de íons são encontradas em solução dissociadas de seus pares, como cátions ou ânions, devido às moléculas de água. Na presença de outros pares iônicos inseridos na solução (agentes precipitantes), ocorre atrações e choques entre as espécies, ocasionando a formação de novos pares iônicos. Torna-se necessário o conhecimento desse comportamento durante todo o processo de flotação. As diferentes espécies são formadas em função da concentração e do pH do meio em que se encontra a solução.

Baseando-se nas reações de equilíbrio, propostas por Pourbaix, pode-se construir o diagrama das espécies, que para o caso do cromo, tem a distribuição mostrada na FIGURA 02.

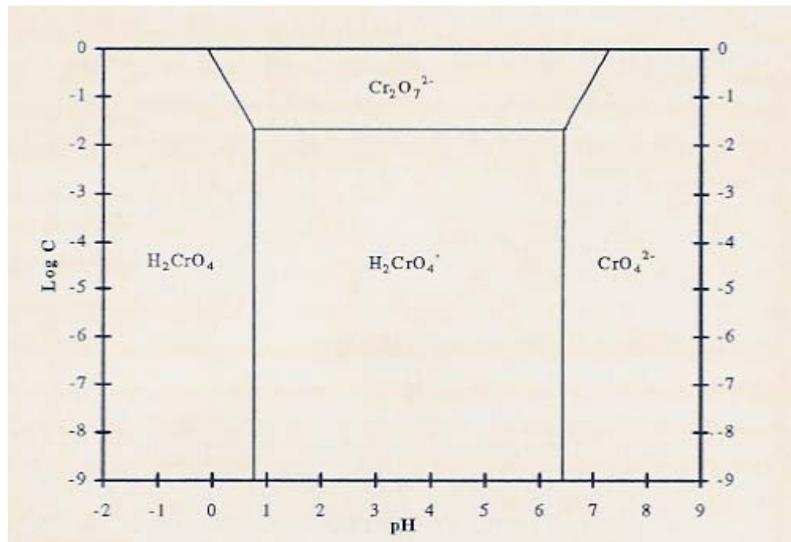
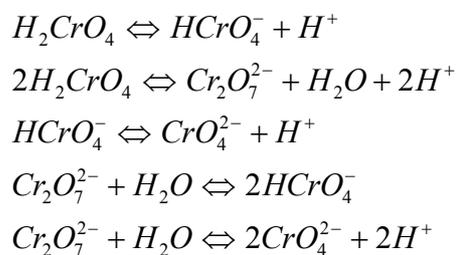


FIGURA 02 – Diagrama das espécies de Cr⁶⁺ em função da concentração e do pH (TOREM et al., 2001)



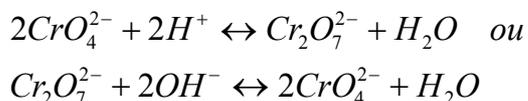
Com base no diagrama das espécies do Cr⁶⁺ (FIGURA 02), observa-se que na faixa de pH entre 1 e 9, as espécies predominantes são as aniônicas. Esse fato sugere o uso de um coletor catiônico para a flotação do cromo.

2.3.3 – Influência do pH

As espécies apresentam-se disponíveis de acordo com o comportamento do meio aquoso, se ácido ou básico. Com o conhecimento das possíveis reações sofridas pelo poluente, define-se o meio próprio para a realização da flotação, isto é, meio favorável para formação das espécies compatíveis com o coletor. O meio será definido por ajuste de pH.

Em solução, o dicromato de potássio encontra-se dissociado em ânions cromato ou dicromato. Em presença de hidrogênio (meio ácido), o cromato é convertido a

dicromato e a transformação inversa é produzida por íons hidroxila (meio básico) (VOGEL, 1992).



O pH também influencia o comportamento do coletor. A amina, em presença de água, encontra-se dissociada de acordo com a reação abaixo:



Em presença de um grande número de íons hidroxila, a reação inversa é favorecida, deixando a amina isenta de cargas livres.

A influência do pH pode ser observada em um estudo realizado para remoção das espécies iônicas cobre II e ferro III, com sulfato lauril de sódio (NaLS), como coletor aniônico, e esterialina, como coletor catiônico. Observou-se que o NaLS foi um ótimo removedor para o ferro III e a esterialina removeu cobre dissolvido e hidróxido de cobre, porém removeu parcialmente o hidróxido de ferro e não removeu nada do ferro dissolvido (RUBIN e JOHNSON, 1967). Tais fatos ocorrem devido à formação de diferentes precipitados, com cargas negativas ou positivas, determinando afinidades distintas em relação ao coletor (aniônicos ou catiônicos). Para a remoção de Cu (II), Zn(II) e Cr(III), os melhores resultados foram obtidos em pH variando de 7,3 a 7,6 para o Zn(II), e 7,0 a 7,3 para Cu(II) e Cr(III) (MCINTYRE et al., 1983).

2.3.4 – Seletividade dos íons

A seletividade entre íons pode ser obtida explorando-se não só a natureza da carga elétrica, como também a valência de cada espécie. Na presença de dois íons em quantidades diferentes, o mais ativo é o de maior valência, pois haverá uma disponibilidade maior de carga. No caso da flotação de Cr^{3+} e Co^{2+} , onde tiveram percentuais de remoção elevados, quando tratados de forma separada, porém em conjunto, o melhor índice de remoção foi para o Cr^{3+} , já que possui valência maior que o Co^{2+} (WALKOWIAK, 1991). A remoção dessas espécies por flotação de íons pode ser realizada tanto em soluções simples como em soluções contendo mais de uma espécie. Uma mistura de soluções padrão de vários metais, inclusive Cr^{6+} , foi preparada e acidificada com ácido nítrico/clorídrico, utilizando cetilpiridínio de cloro como coletor. O resultado obtido para o Cr^{6+} foi de menos de 20% de extração (HUALING e ZHIDE, 1989).

2.3.5 – Agentes Surfatantes

Os surfatantes (ou coletores) possuem moléculas heteropolar, isto é, são reagentes compostos por duas extremidades diferentes, uma apolar e a outra polar. O radical polar representa a parte inorgânica do coletor, que através de forças de atração eletrostáticas ou químicas, interagem com as espécies em solução, formando o sublatto. Por sua vez, a cadeia de hidrocarbonetos, apolar e hidrofóbica, com fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, onde n pode variar de 10 a 16 (a cadeia de hidrocarbonetos deve ser longa) tende a aderir a bolha de ar (SEBBA, 1962).

Em geral, o coletor deve ter uma carga elétrica oposta ao íon contaminante. Deve-se usar uma concentração que tenha uma relação estequiométrica com o metal, ou em concentração um pouco acima, para garantir a remoção eficiente do íon. No entanto, uma quantidade muito grande de coletor pode causar a formação de micelas, excesso de espuma, provocar toxicidade ao meio, além de aumentar o custo da operação (SEBBA, 1962).

Os coletores catiônicos mais utilizados industrialmente são as aminas. As aminas são reagentes compostos pelos íons amônio e radicais hidrocarbonetos. De acordo com a quantidade de radicais hidrocarbonetos existentes, as aminas são classificadas em primárias, secundárias, terciárias ou quaternárias. As aminas quaternárias são ionizadas em todo valor de pH, enquanto as demais são ionizadas em função do valor do pH.

A solubilidade das aminas é limitada devido à cadeia de hidrocarbonetos. Quanto maior a cadeia mais hidrofóbica será a amina, porém essa propriedade diminui a solubilidade da mesma. Por esse motivo são utilizadas sob forma de sais solúveis. Os ácidos mais utilizados são o acético e o clorídrico.

2.3.6 – CMC – Concentração Micelar Crítica

Os íons surfatantes são termodinamicamente mais estáveis quando estão na interface gás/líquido do que no seio do líquido. Quando se encontram no seio da solução, a uma concentração elevada, os íons tendem a se combinar, formando micelas (SEBBA, 1962).

A formação de micelas ocorre quando uma certa concentração crítica for atingida. A presença de micelas é indesejável à flotação de íons, pois as cadeias de

hidrocarboneto, que devem interagir com a bolha de ar, passam a se combinar entre si, voltadas para dentro, formando uma esfera de acordo com o modelo de Hartley (FIGURA 03 - A), ou placa, segundo o modelo de Hess (FIGURA 04 - B), deixando a parte hidrofílica em contato com a água. Dessa forma não ocorre a adesão à bolha de ar, impedindo a remoção do contaminante.

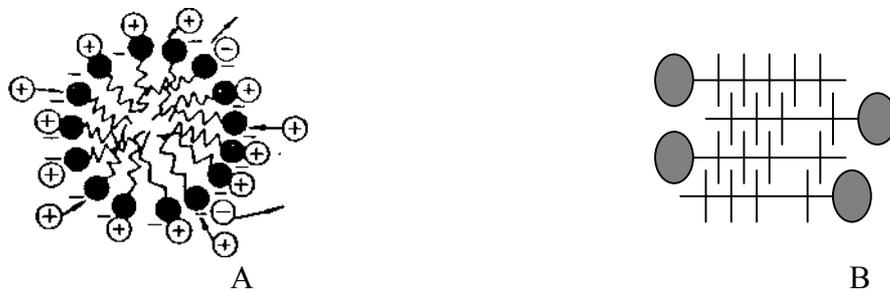


FIGURA 03 – Modelos de Micelas A - Modelo de Hartley, B - Modelo de Hess (SEBBA, 1962)

Com a finalidade de prevenir a formação de micelas, é aconselhável dissolver o surfactante em um solvente que pode ser metanol anidrido, etanol (mais eficiente) ou acetona. Deve-se usar soluções recentes, pois as velhas podem conter água, que favorece à formação de micelas. Pode-se, também, ferver a solução alguns minutos antes de usá-la (SEBBA, 1962). A concentração micelar crítica (CMC) do coletor pode ser determinada pela tensão superficial da solução. Essa medida é realizada em um tensiômetro baseando-se no fato de que o coletor, possuindo uma de suas extremidades apolar, concentra-se na interface líquido/gás, provocando um abaixamento da tensão superficial. Tal comportamento conduz a uma situação termodinamicamente estável. (SEBBA, 1962). A medida permite monitorar a quantidade de coletor presente no meio.

Pode-se ainda determinar a CMC da solução pela medida da condutividade, coeficiente osmótico, etc.. A CMC de um surfatante é influenciada pela temperatura, presença de sais, tamanho da cadeia de hidrocarbonatos e íons surfatantes (SEBBA, 1962). EVANS et al. , em 1995, observaram que o aumento da cadeia carboxílica do coletor diminui a CMC dos mesmos.

2.3.7 – Tempo de condicionamento

O tempo de condicionamento é o tempo de agitação mecânica a que a solução deve ser submetida para permitir o contato do contaminante com o coletor, dando origem ao sublato. Caso não ocorra a formação integral do precipitado, a eficiência da remoção é comprometida. MOROSINI et al (2001) perceberam o efeito do tempo de condicionamento do coletor sobre o sublato. Os autores constataram que a eficiência do processo aumenta com o crescimento do precipitado durante o condicionamento.

O condicionamento é iniciado após o ajuste do pH (formação de precipitado) e depois da adição do coletor (formação do sublato). A velocidade de agitação durante o processo deve ser moderada, para não prejudicar a formação do precipitado ou do sublato. A flotação de íons está diretamente relacionada à quantidade de precipitados formados e à estabilidade dos mesmos. A influência da agitação durante o tempo de condicionamento foi verificada por FILIPPOV et al. (1997). Os autores usaram concentrações de cromo inferiores a 4×10^{-4} mol/L. Foram obtidos precipitados na ordem de 50-60mm, sob regime de baixa agitação. Para concentrações superiores a 6×10^{-4} mol/L, o tamanho da partícula pode alcançar 150-300mm, ou até tamanho maior que 1mm sem agitação, sendo utilizado o ácido sulfúrico como precipitante.

2.3.8 – Reagente espumante

O espumante é um reagente utilizado para garantir a estabilidade das bolhas. O reagente diminui a tensão superficial na interface líquido/gás, formando uma camada impermeável, que impede que as mesmas sofram coalescência. Em um estudo realizado para remoção de cádmio, com sulfato dodecil de sódio, SCORZELLI et al. (1999), observaram que o percentual de remoção passou de 89,2%, sem espumante, para 98,9% com o uso de iso-propanol e 97,7% com MIBC (metil isobutil carbinol), na concentração de 0,1%v/v.

2.3.9 – Aeração do processo

A aeração do sistema pode ser por ar disperso, dissolvido ou por eletroflotação. A aeração por ar disperso é realizada pelo fornecimento de ar por um compressor, passando através de uma placa porosa, estando esta localizada na base da coluna de flotação. A geração de bolhas por ar dissolvido se realiza com uma sobre-saturação de ar na água e pela eletroflotação por via eletroquímica (SAAVEDRA, 1981).

A introdução de ar no sistema de flotação tem a finalidade de transportar o subtrato até a superfície do líquido. O subtrato adere à bolha de ar devido a hidrofobicidade proporcionada pelo coletor. O fluxo de ar deve ser moderado, pois uma turbulência elevada poderia causar uma transferência, ou simplesmente uma expulsão da água na coluna, sem que ocorresse o transporte do subtrato. A alta turbulência poderia

também causar a desagregação do sublato formado, fazendo com que o íon metal volte ao seio do líquido.

O diâmetro das bolhas depende do fluxo de ar e da placa porosa. Deve ser uniforme e de tamanho pequeno. Uma grande quantidade de bolhas pequenas favorece as colisões e aumenta a área de contato com o sublato.

3 – MODELO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE Cr^{6+} POR FLOTAÇÃO IÔNICA

A flotação de íons envolve parâmetros que influenciam a capacidade de remoção de metais pesados, como o pH e a concentração do coletor. Estudos levando em consideração os aspectos hidrodinâmicos e de cinética de troca iônica foram desenvolvidos com a finalidade de analisar interferentes aparentes do processo, tais como tempo de flotação e vazão de ar. Ao longo do tempo, esses parâmetros podem causar alterações na eficiência do processo e prejudicar a remoção.

A seletividade dos íons influencia o processo por uma competição da atração desses íons com o coletor. Essas competições podem ser representadas por uma troca iônica, que acontece na interface ar/solução, por meio dos surfactante. Todo o desenvolvimento se dá a partir da introdução de ar na célula, pois a bolha de ar percorrerá a mesma até o topo, transportando consigo o íon agregado. Esse deslocamento pode ser representado por um elemento de área dA e a quantidade de poluente removida é descrita por $\Gamma_x dA$, sendo Γ_x o fluxo superficial líquido de íons expresso em moles por unidade de área.

O modelo cinético global para o processo de remoção de metal por flotação de íons está relacionado com a transferência de massa no seio do líquido (colisão da bolha com a partícula e sua adesão, transporte da bolha agregada até a fase de espuma) e a recuperação da partícula concentrada na fase de espuma (CHO e LASKOWSKI, 2002). Esse processo depende também do tamanho da partícula e da estabilidade da espuma. O fluxo de área provido pelas bolhas é constante e a remoção individual dos íons pode ser apresentada por uma equação de primeira ordem (THALODY e WARR, 1999):



Pelo balanço de massa, seio do líquido/interface, tem-se:

$$-V_L C_0 dx = \Gamma_x dA \quad (1)$$

Sendo : V_L = Volume da solução (m^3)

C_0 = Concentração inicial do poluente (mol/m^3)

x = Fração da concentração do poluente (-)

Γ_x = Fluxo superficial de íons poluentes por unidade de superfície
($mol.m^{-2}$)

A = Superfície de troca iônica (m^2)

Considerando o fluxo superficial de adsorção apresentado por uma relação linear, tem-se:

$$\Gamma_x = K \left(\frac{C - C_m}{C_0 - C_m} \right) \quad (2)$$

Com: C = Concentração do poluente (mol/m^3)

C_m = Concentração do poluente após um tempo infinito (mol/m^3)

K = Constante cinética de adsorção (mol/m^2)

Substituindo (2) em (1), tem-se:

$$-V_L C_0 dx = K dA \left(\frac{C - C_m}{C_0 - C_m} \right) \quad (3)$$

com $x = C/C_0$, tem-se:

$$-V_L C_0 \frac{dC}{C_0 dt} = K \frac{dA}{dt} \left(\frac{C - C_m}{C_0 - C_m} \right) \text{ sendo } \Phi = \frac{dA}{dt} = \text{constante}$$

A equação torna-se então:

$$-\frac{dC}{C_0 dt} = \frac{1}{C_0} \frac{K\Phi}{V_L} \cdot \frac{C - C_m}{C_0 - C_m} \quad (4)$$

Tendo:

$$p = C_0 - C / C_0 = 1 - C / C_0 = 1 - x$$

$$n = C_0 - C_m / C_0 = 1 - C_m / C_0$$

Forma-se:

$$\frac{dx}{dt} = K_{ef} \frac{n - p}{n} \quad (5)$$

$$C = K_{ef} = \Phi K / V_L \quad (6)$$

Finalmente, tem-se:

$$-\ln \frac{n - p}{n} = K_{ef} t \quad (7)$$

4 – MÉTODOS DE ANÁLISES, PROCEDIMENTOS E MONTAGENS EXPERIMENTAIS

4.1 – MÉTODOS

4.1.1 - Preparação das soluções a serem utilizadas na flotação:

A realização dos experimentos para remoção de Cr^{6+} , por flotação de íons, envolve a preparação das seguintes soluções:

- Solução de dicromato de potássio 5 ppm de Cr^{6+} ;
- Solução de dodecilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$ - SIGMA) 10^{-3}M e
- Soluções de hidróxido de sódio (NaOH - MERCK), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) com 0,1M de cada uma.

4.1.2 - Preparação das soluções utilizadas na espectrofotometria

Visando a quantificação das soluções de Cr^{6+} por análise espectrofotométrica (espectrofotômetro Espronic Genesys 2PC, acoplado a um computador FIGURA 05), preparou-se uma solução de difenilcarbazida ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ – VETEC) a 0,25 % em acetona (QUIMEX) a 50% (v/v), em meio ácido (HNO_3 - QUIMEX).

4.1.3 – Condicionamento

Após ajuste de pH realizado no pHmetro DIGMED, a solução de Cr^{6+} passou por um condicionamento de 20 min para o cromato em um agitador mecânico, com uma rotação de 363 RPM. Em seguida, adicionou-se o coletor e novamente condicionou-se

a solução por mais 10 min, para formação do sublato, com a mesma velocidade de rotação.

4.1.4 - Teste de flotação

Os testes foram realizados em uma coluna de vidro (FIGURA 04) com 65cm de altura, 5cm de diâmetro interno, dotada de uma placa porosa e alimentada por um fluxo de ar, suprido por um compressor, controlando-se a vazão por um rotômetro no fluxo de ar de 0,2 L/min. Foram estudadas as influências da concentração de sal de amina, pH, tempo de condicionamento, presença de cátions, fluxo de ar adicionado à coluna e tempo de flotação.



FIGURA 04 – Célula de Flotação



FIGURA 05 – Espectrofotômetro Espronic Genesys 2PC



FIGURA 06 - Tensiômetro/Goniômetro KSV Modelo Sigma 70

4.1.5 – Avaliação dos resultados experimentais

Amostras dos produtos gerados na flotação foram analisadas. O volume do líquido flotado e do líquido não flotado foram anotados e medidas as tensões superficiais no tensiômetro KSV Modelo Sigma 70 (FIGURA 06). A quantificação do percentual de cromo residual nos dois produtos foi realizada no espectrofotômetro Espronic Genesys 2PC.

Foram realizados, também, experimentos com o objetivo de avaliar a concentração crítica do coletor sal de amina em soluções aquosas. Os resultados estão listados na Tabela 03 do ANEXO e são apresentados na FIGURA 07. A concentração micelar crítica (CMC) do coletor aniônico sal de amina é 10^{-2} M, pois a partir dessa concentração há uma tendência na estabilização da tensão superficial do líquido, indicando a possível formação de micelas. Conseqüentemente, todos os experimentos de flotação de íons para a remoção de Cr^{6+} foram realizados em valores de concentração do coletor inferior a 10^{-2} M.

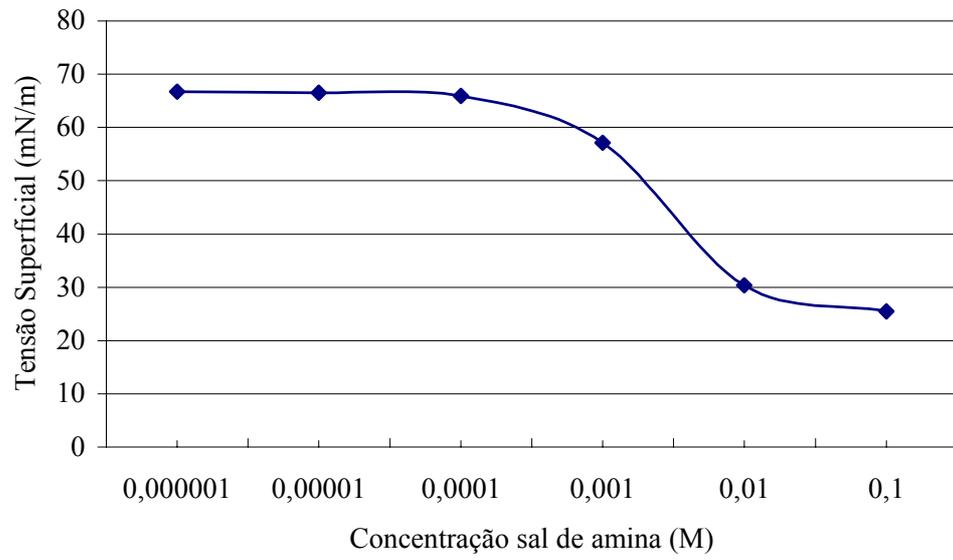
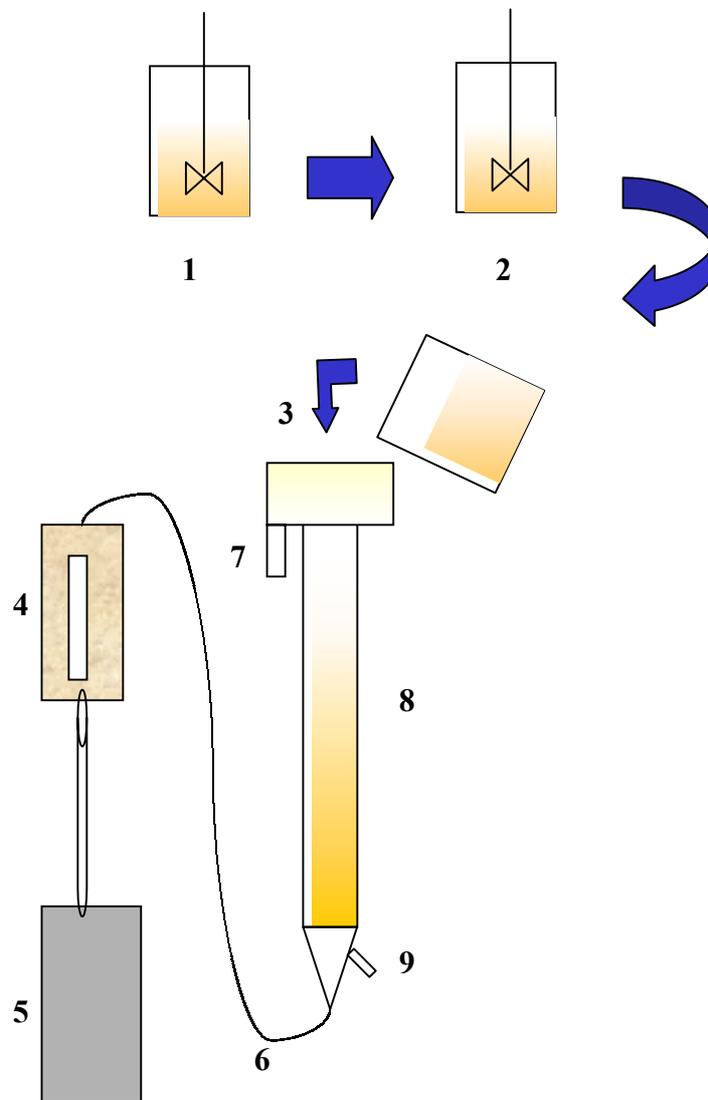


FIGURA 07 - Variação da Tensão Superficial do coletor sal de amina em função da concentração do coletor.

4.1.6 – Montagem Experimental



- 1 – Condicionamento do cromato
- 2 – Condicionamento do sublato
- 3 – Entrada da solução na coluna
- 4 – Rotâmetro
- 5 - Compressor de ar
- 6 – Entrada do ar na coluna
- 7 – Saída do lodo
- 8 – Coluna de flotação
- 9 – Saída do líquido não flotado

5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Foram conduzidos experimentos para remoção de Cr^{6+} por flotação de íons em uma coluna gás/líquido, fechada para a fase líquida e aberta para a fase gasosa. Procurou-se identificar as melhores condições operacionais para uma alta remoção de Cr^{6+} . Os parâmetros operacionais analisados foram: concentração do coletor, pH da solução, tempo de condicionamento da solução, presença das espécies catiônicas, vazão volumétrica de ar e tempo de flotação. Medidas de volume do líquido flotado e não flotado e suas tensões superficiais também foram efetuadas, visando uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos. São apresentados, a seguir, os principais resultados obtidos.

5.1 – Efeito da concentração do coletor

A influência da concentração do coletor foi avaliada e os resultados mostrados na FIGURA 08 e apresentados na Tabela 04 do ANEXO. A concentração do coletor foi variada de 10^{-4} M a 5×10^{-3} M. Com a concentração inicial do coletor 10^{-4} M pode-se observar que não houve remoção, porém com o aumento dessa concentração ocorreu alteração na remoção, chegando a um máximo de 92% na concentração de 10^{-3} M, com um residual de cromo na solução não flotada de 0,4 ppm. Após essa concentração, observou-se uma queda na remoção, pois a concentração de 5×10^{-3} M se aproxima da concentração micelar crítica, onde há um excesso de íons surfatantes na solução, ocasionando a possível formação de micelas.

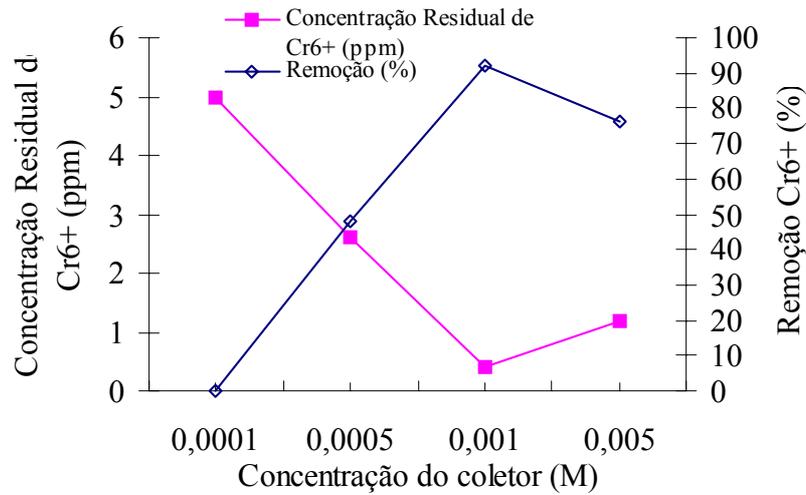


FIGURA 08 – Influência da concentração do coletor (sal de amina) na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} , $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P = 1\text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}} = 0.2\text{ L/min}$

5.2 – Influência do pH

Os resultados estão listados nas Tabelas 05, 06 e 07 do ANEXO e apresentados nas FIGURAS 09, 10 e 11. Os ensaios foram realizados com uma concentração inicial de 5 ppm de Cr^{6+} , tempo de condicionamento para o cromato e para formação do sublato de 20 min e 10min, respectivamente, vazão volumétrica de ar de 0,2 L/min, tempo de flotação de 10 min. O pH foi ajustado entre 6 e 10 com o uso de três tipos de reguladores de pH: NaOH, Na_2CO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Observa-se na FIGURAS 09 e 10 que a remoção aumentou de 34% para 94% e de 32% a 96%, respectivamente, quando o pH variou de 6 a 8. A partir deste a remoção diminuiu. A concentração residual de cromo (FIGURA 09) foi reduzida de 3,3 ppm, em pH 6, para 0,3 ppm, em pH 8. A partir do pH 8 a eficiência da remoção diminuiu, chegando a apenas 12% de remoção com 4,4 ppm de cromo residual, em pH 10. Na

FIGURA 10 observa-se que a concentração residual de cromo diminuiu de 3,4 ppm , em pH 6, para 0,2 ppm em pH 8, permaneceu com uma concentração aproximada no pH 9 e diminuiu a remoção para apenas 8%, com 4,6 ppm de cromo residual na solução, em pH 10.

Comparando-se com os resultados anteriores, observa-se na FIGURA 11 uma menor eficiência do processo pela presença do cálcio. A eficiência da remoção passou de 30%, em pH 6, para 78% em pH 7 e a concentração residual de cromo foi reduzida de 3,5 ppm para 1,1 ppm. A partir do pH 8 a remoção diminuiu, passando para 12% em pH 10, com a concentração residual de cromo 4,4 ppm.

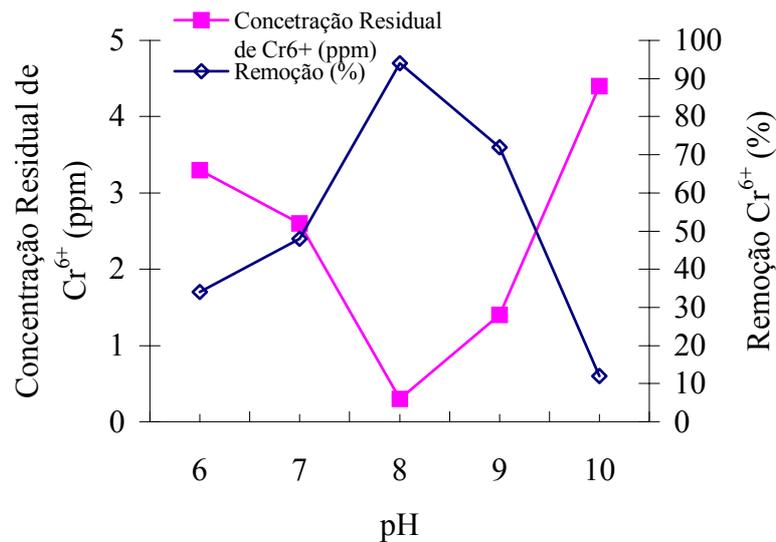


FIGURA 09 – Influência do pH, regulado com NaOH , na remoção e na concentração residual de Cr⁶⁺ . C_{amina} = 10⁻³ M, P = 1 atm, T = 30°C, Q_{AR} = 0,2 L/min

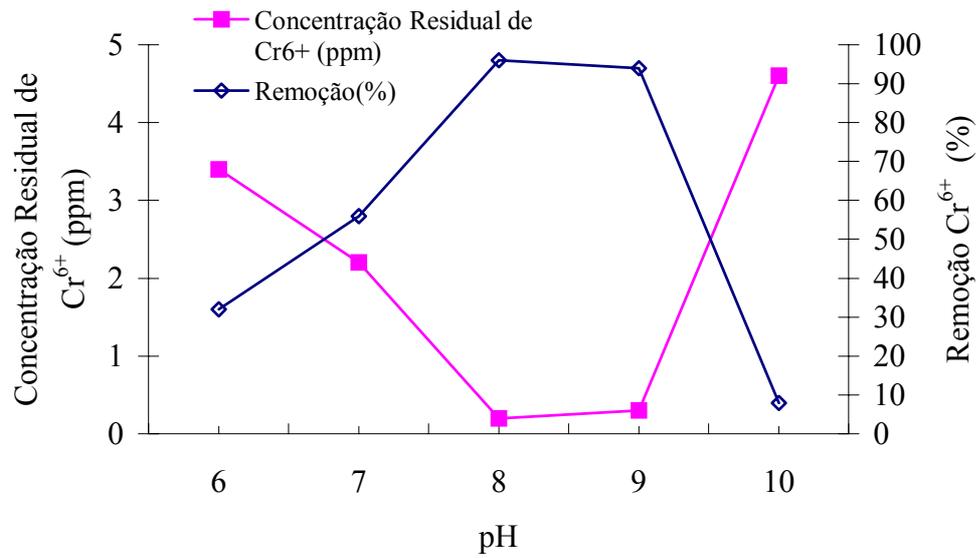


FIGURA 10 – Influência do pH, regulado com Na_2CO_3 , na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}} = 0,2 \text{ L/min}$

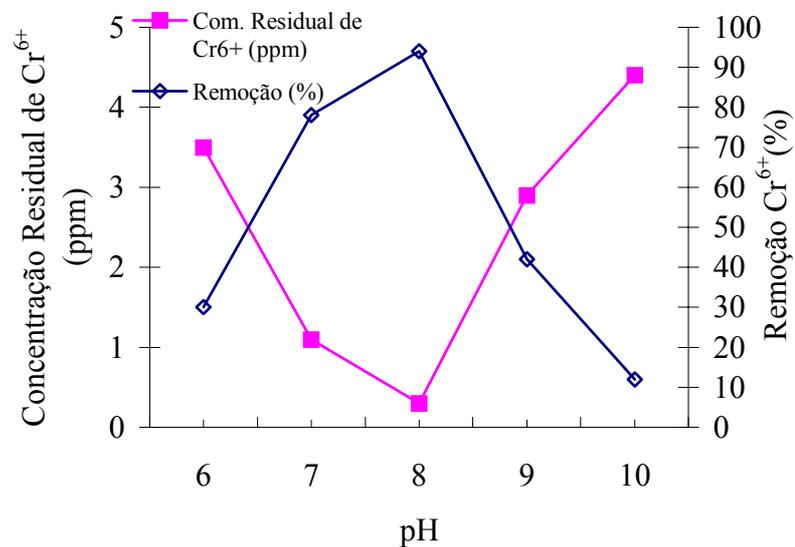


FIGURA 11 – Influência do pH, regulado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}} = 0,2 \text{ L/min}$

O pH 8 favorece a remoção de Cr^{6+} por flotação de íons, devido à maior concentração das espécies aniônicas CrO_4^{2-} , facilitando sua remoção pelo coletor catiônico. Os melhores resultados foram para o hidróxido de sódio e carbonato de sódio. A presença do íon cálcio prejudicou a eficiência da remoção, quando o pH passou a ser regulado com hidróxido de cálcio. Isso ocorre devido à possível competição do íon cálcio com o íon coletor amina. A influência prejudicial do cálcio na remoção de Cr^{6+} pode ser comprovada nos resultados da FIGURA 12 e apresentados na Tabela 08 do ANEXO.

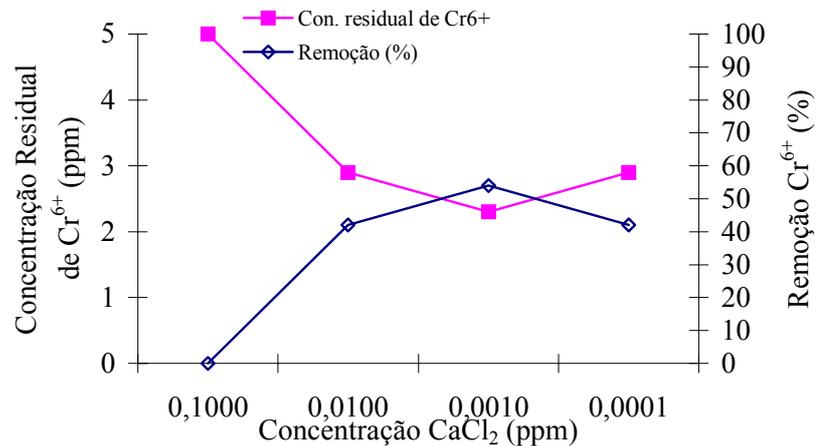


FIGURA 12 – Influência da concentração de CaCl_2 na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}$ M, $P = 1$ atm, $T = 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}} = 0,2$ L/min

Os melhores resultados observados com o uso de reguladores de pH a base de Na^+ poderia estar indicando a possibilidade da formação de um precipitado a partir das espécies Ca^{2+} . Para verificar essa hipótese, foram propostos testes de condutividade.

Três condições foram avaliadas, primeiro 1L de 5 ppm de Cr^{6+} , regulando o meio com NaOH até atingir o pH 8, onde a condutividade alcançada foi de $35,7 \mu\text{s}/\text{cm}$,

segundo 1L de CaCl_2 em água destilada com condutividade $37,9 \mu\text{s}/\text{cm}$ e, por último, 1L de 5 ppm de Cr^{6+} em conjunto com CaCl_2 em pH 8, ajustado com NaOH, cuja condutividade encontrada foi de $73,2 \mu\text{s}/\text{cm}$. O fato de que a condutividade das soluções de Cr^{6+} e Ca^{2+} não foi alterada na mistura, indica a não formação de precipitado. Dessa forma, o efeito prejudicial dos íons Ca^{2+} pode ser atribuído a uma possível competição com os íons RNH_3 .

5.3 – Influência do tempo de condicionamento

As FIGURAS 13 e 14 e as TABELAS 09 e 10, em anexo, mostram a influência do tempo de condicionamento da solução. Observa-se na, FIGURA 13, que o percentual de remoção aumenta de 54% para 92%, enquanto o teor de cromo na solução cai de 2,3 ppm para 0,4 ppm, quando o tempo de condicionamento é aumentado de 10 min para 20 min., com o uso de NaOH, devido ao tempo necessário para a formação do cromato. Com o Na_2CO_3 , os percentuais de remoção foram superiores, pois a presença do cromato é evidenciada já a partir dos minutos iniciais. De acordo com a FIGURA 14, a partir de 2 min de condicionamento, obteve-se um percentual de remoção de 82%, que aumentou para 96%, quando o tempo de condicionamento passa para 5 min e se estabiliza até os 30 min.

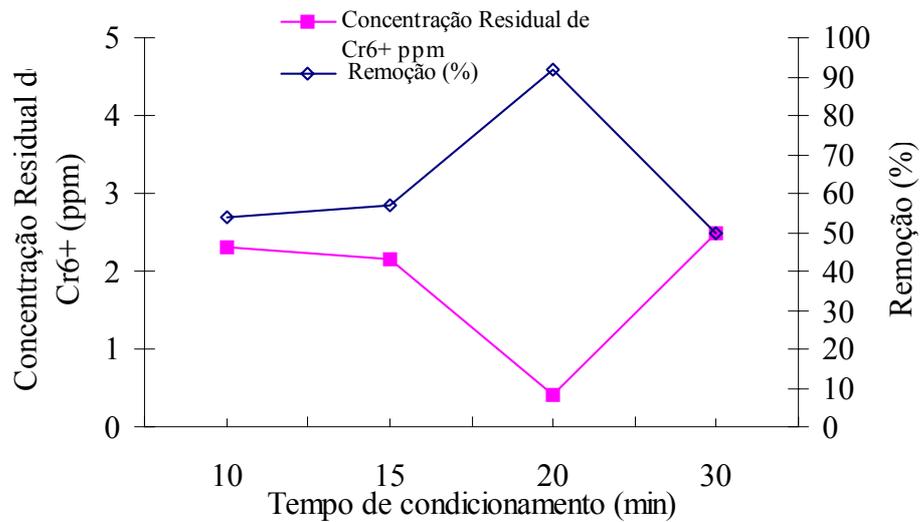


FIGURA 13 – Influência do Tempo de Condicionamento na remoção e na concentração de Cr^{6+} residual. Os testes foram realizados com sal de amina 10^{-3} M e NaOH como regulador de pH, $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, pH = 8, P=1 atm, T= 30°C, $Q_{\text{AR}} = 0,2$ L/min

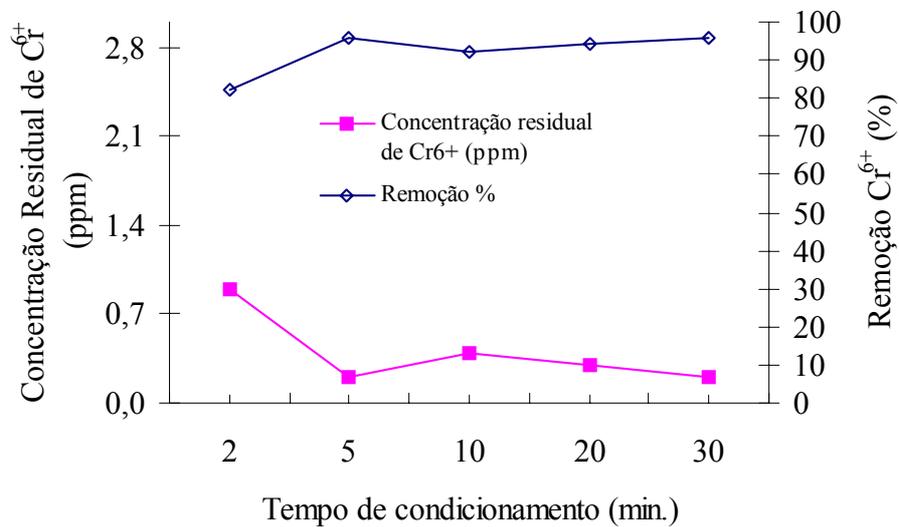


FIGURA 14 – Influência do Tempo de Condicionamento na remoção e na concentração de Cr^{6+} residual. Os testes foram realizados com sal de amina 10^{-3} M e Na_2CO_3 como regulador de pH, $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, pH = 8, P=1 atm, T= 30°C, $Q_{\text{AR}} = 0,2$ L/min

5.4 – Avaliação da concentração residual e do volume dos líquidos flotados e não flotados

Como pode ser observado nas FIGURAS 15 e 16, assim como nas Tabelas 11 e 12 do ANEXO, o volume da solução não flotada se encontra em percentuais elevados, demonstrando que a maior parte do líquido se encontra de forma tratada. E como pode ser visto nas FIGURAS 17 e 18, e nas Tabelas 13 e 14 do ANEXO, esse fato favorece uma baixa concentração do poluente na solução tratada, para o valor do pH 8.

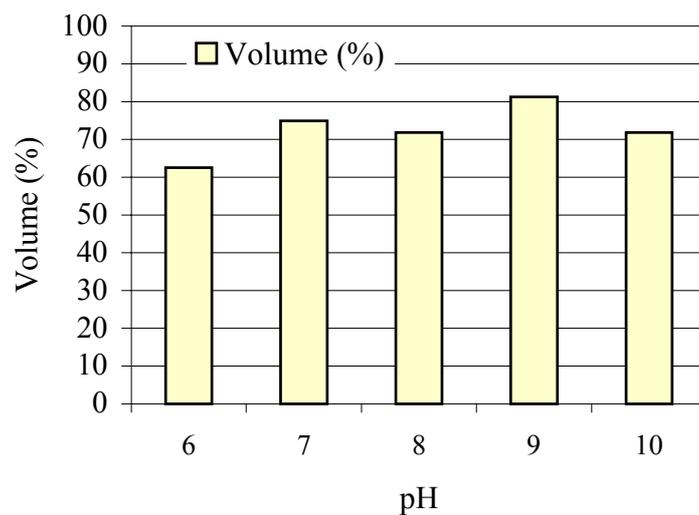


FIGURA 15 - Volume do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1\text{M}$, $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}} = 0,2 \text{ L/min}$

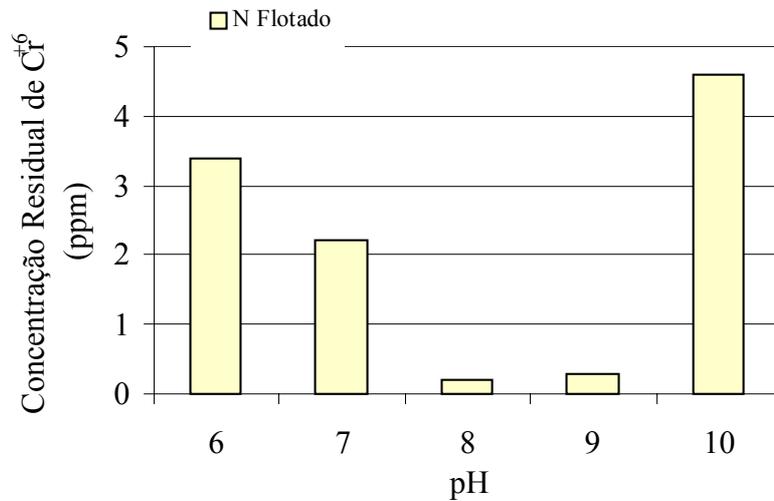


FIGURA 16 - Concentração de cromo residual no líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1\text{M}$, $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}} = 0,2 \text{ L/min}$

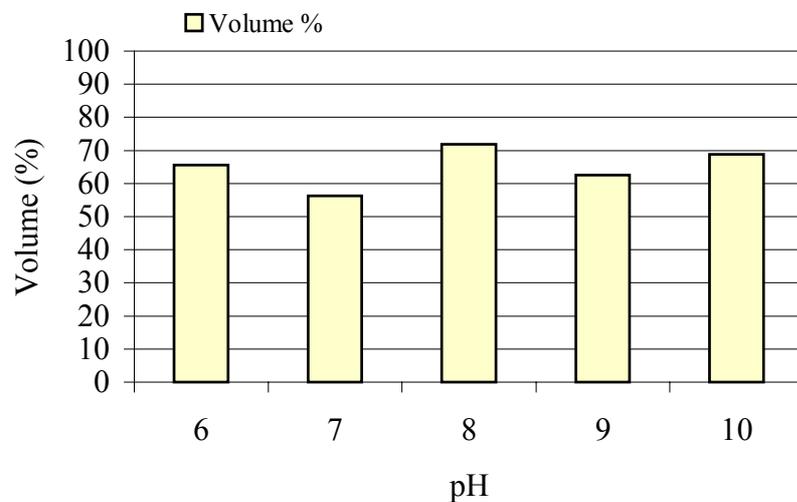


FIGURA 17 - Volume do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{NaOH}} = 0,1\text{M}$, $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}} = 0,2 \text{ L/min}$

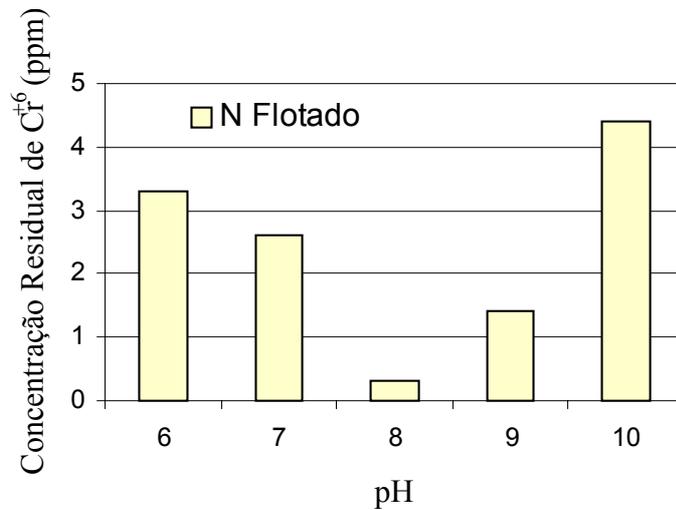


FIGURA 18 - Concentração de cromo residual no líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{NaOH}} = 0,1\text{M}$, $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $P = 1\text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}} = 0,2\text{ L/min}$

5.5 – Teor de surfatante na água tratada

O controle da presença de amina residual foi feito através de medidas da tensão superficial, mostradas nas FIGURAS 19 e 20. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 15 e 16 do ANEXO. Foram tomadas para as melhores condições de remoção, com as bases Na_2CO_3 e NaOH . A quantidade de coletor residual no pH 6 é de 56,94 mN/m e no pH 9 é de 58,00 mN/m, indicando a presença do surfatante na solução tratada FIGURA 19. O valor da tensão superficial diminui no pH 10 com 40,34 mN/m, mostrando uma concentração mais elevada de coletor, pois esse pH não é favorável a formação do subtrato. Na FIGURA 20, a tensão superficial aumentou do pH 6 a 7, com valores de 50,83 mN/m e 59,61 mN/m, respectivamente. Após o pH 7 começou a cair e

chegou a 35,50 mN/m no pH 10. Esse efeito mostra uma presença menor de coletor no pH 7, devido a um elevado índice de remoção.

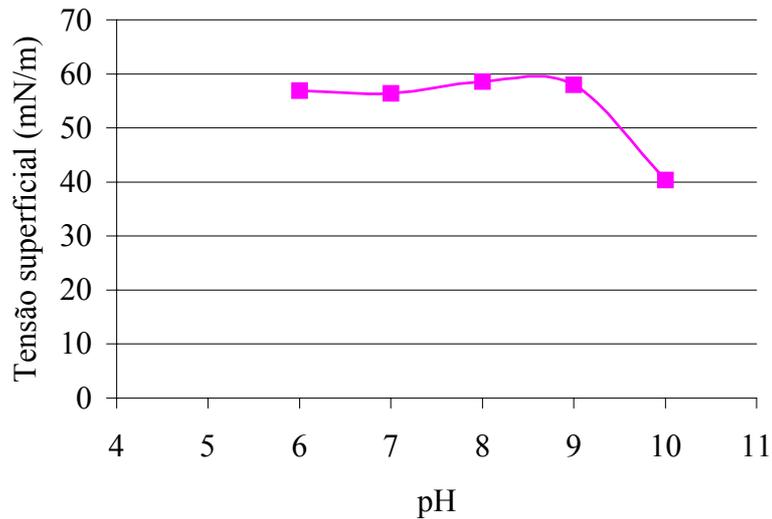


FIGURA 19 - Tensão Superficial do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{Na_2CO_3} = 0,1M$, $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 30^\circ C$, $Q_{AR} = 0,2 \text{ L/min}$

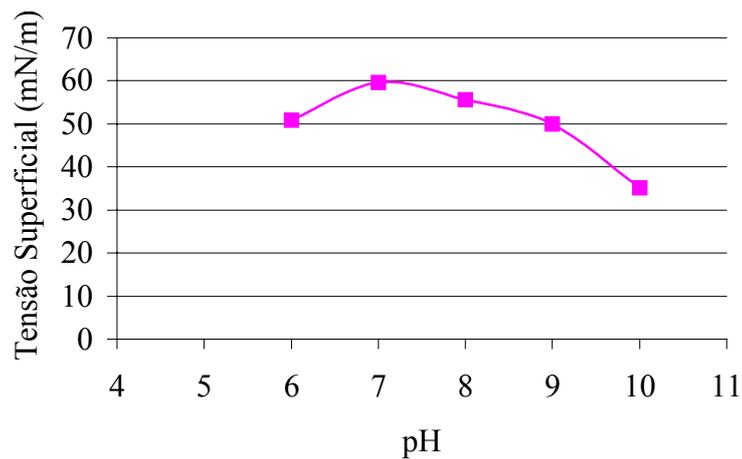


FIGURA 20 - Tensão Superficial do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{NaOH} = 0,1M$, $[Cr^{6+}]^0 = 5ppm$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 30^\circ C$, $Q_{AR} = 0,2 \text{ L/min}$

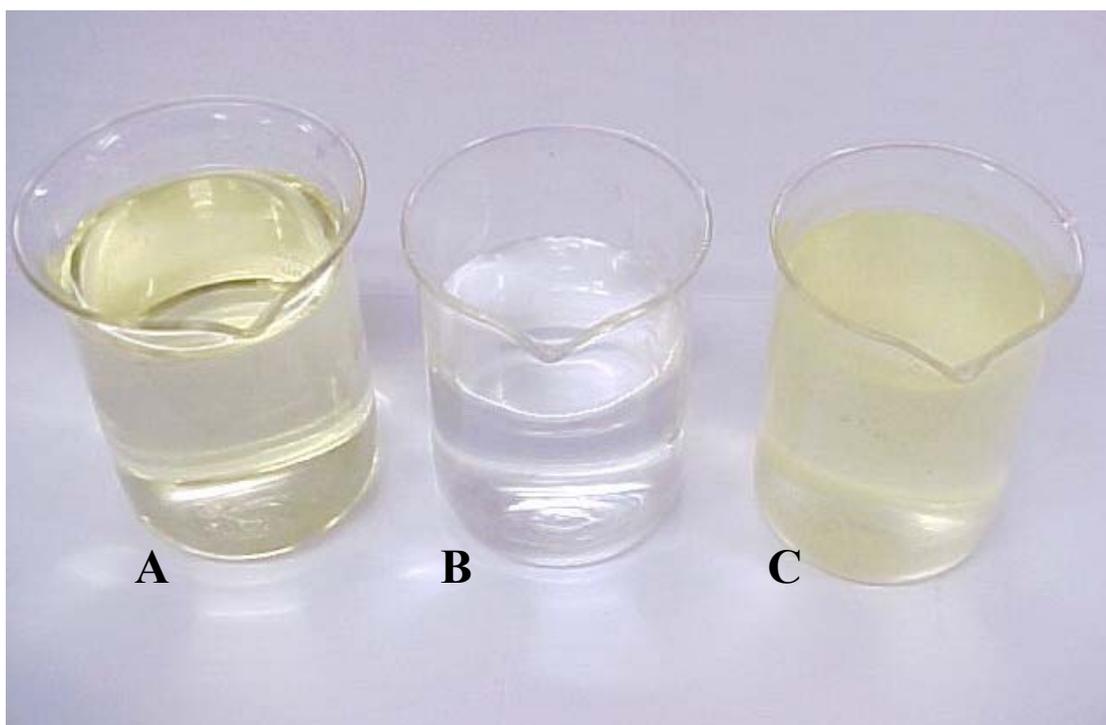


FIGURA 21 – Resultado final da flotação de íons na remoção de Cr^{6+} . A – Solução inicial de cromo $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $P = 1\text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$, B – Solução de líquido não flotado e C – Solução do líquido flotado

O resultado da FIGURA 21 foi obtido em $\text{pH}8$, com regulador de pH Na_2CO_3 , tempo de condicionamento da solução e coletor de 20 min e 10 min, respectivamente, com 363 RPM de agitação mecânica e tempo de flotação 10 min. Na figura A, encontra-se a solução em concentração inicial de 5 ppm de cromo para ser flotada. Nas figuras B e C, estão apresentados os resultados finais da flotação. Em B, a concentração residual é de 0,2 ppm de cromo e em C é de 9,3 ppm de cromo, mostrando claramente a remoção e concentração do poluente.

5.6 - Efeito do tempo de flotação

O efeito do tempo de flotação mostrado na FIGURA 22, foi estudado considerando três vazões volumétricas de ar: 0,4 L/min, 0,5 L/min e 0,7 L/min, com os

resultados apresentados na Tabela 17 do ANEXO. O aumento do tempo de flotação conduz a reduções na concentração residual de Cr^{6+} nas soluções não flotadas.

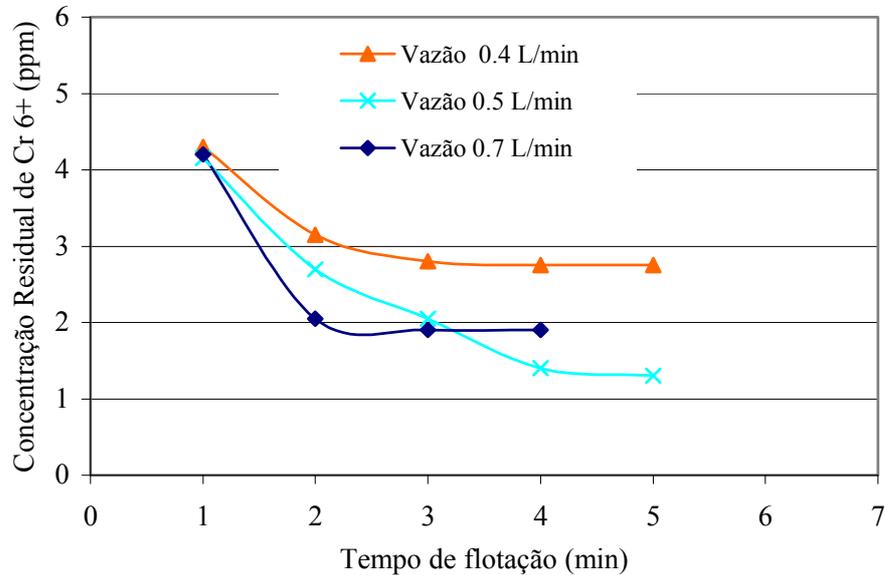


FIGURA 22 – Efeito do tempo de flotação sobre a remoção de Cr^{+6} , $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$

5.7 – Efeito da vazão volumétrica de ar

Com um aumento da vazão, percebe-se uma queda na eficiência da remoção como mostra a FIGURA 23, assim como a Tabela 18 do ANEXO. Com uma baixa vazão 0,4 L/min ocorreu uma remoção moderada, mas com resultados não satisfatórios, pois a quantidade de cromo na solução ainda é elevada, 2,8 ppm. Com o aumento para uma vazão de 0,5 L/min, diminuiu a quantidade de Cr^{6+} residual na solução não flotada para 1,3 ppm. E um novo aumento para a vazão 0,7 L/min mostrou uma queda no rendimento do processo, onde a quantidade de cromo residual passou para 1,9 ppm. Isso

é devido a uma grande turbulência na coluna, prejudicando o arreaste do sublato pela bolha de ar, ocorrendo o rompimento da adesão entre os mesmos.

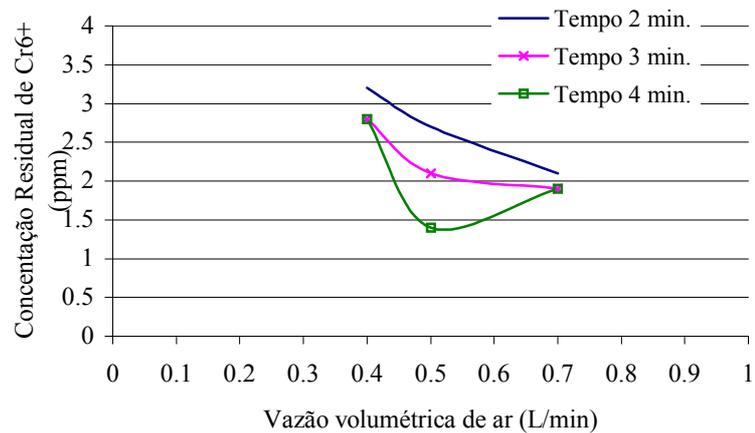


FIGURA 23 – Efeito da vazão volumétrica de ar sobre a remoção de Cr^{6+} , $[\text{Cr}^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P = 1\text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$

5.8 – Análise do processo de flotação iônica

Com base dos elementos do modelo do processo de remoção de Cr^{6+} apresentado, tem-se $-\ln(n-p)/n$ em função do tempo de flotação (sendo $p = 1 - x$ e $n = 1 - C_m/C_o$) para as condições de alta remoção de Cr^{6+} . Os resultados estão apresentados na Tabela 17 do ANEXO e na FIGURA 24. Constata-se uma elevação linear de $-\ln(n-p)/n$ em função do tempo de flotação, sendo o efeito pouco notável nas vazões 0,4 e 0,5 L/min e muito importante na vazão 0,7 L/min.

Sendo o coeficiente angular das retas, o K_{ef} , determina-se a evolução deste em função da vazão volumétrica de ar. Os resultados estão apresentados na Tabela 18 do ANEXO e apresentados na FIGURA 25. Evidencia-se uma redução de K_{ef} entre a vazão

de 0,4 e 0,5 L/min, seguida de uma elevação importante na vazão 0,7 L/min. O coeficiente $K_{ef} = \Phi K / CoV_L$, sendo $\Phi = dA/dt$, apresenta finalmente a evolução da área superficial A através do Φ . Um crescimento de K_{ef} com a vazão volumétrica significa uma elevação da área interfacial A , isso se deve pela importante retenção gasosa (hold-up) no meio de flotação.

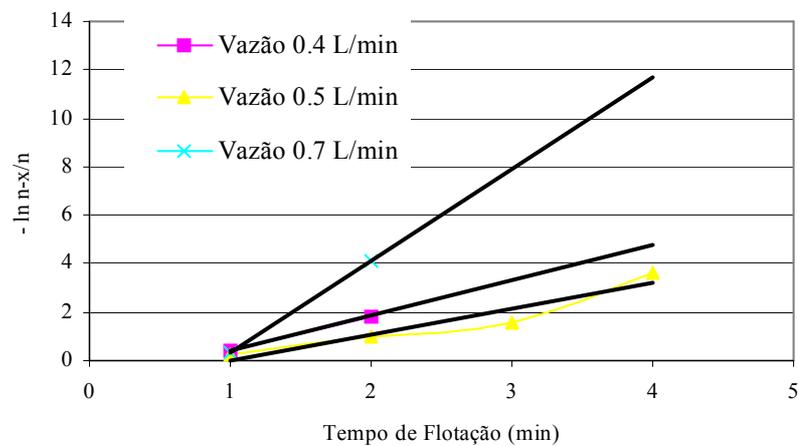


FIGURA 24 – Análise do processo de troca iônica, $[Cr^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$

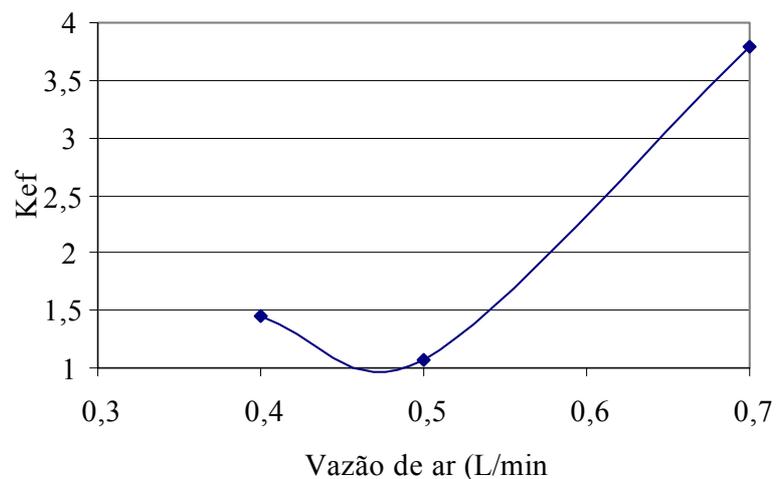


FIGURA 25 – Efeito do coeficiente de efetividade, $[Cr^{6+}]^0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 30^\circ\text{C}$

6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 - Conclusões

Realizou-se um estudo para verificar a possibilidade de remover o íon Cr^{6+} por flotação iônica, a partir de uma solução de 5ppm de Cr^{6+} .

Os resultados mostraram que é possível remover 96% do Cr^{6+} , obtendo-se uma água tratada com apenas 0,2 ppm de Cr^{6+} .

Os melhores resultados foram obtidos em pH 8. Isso pode ser atribuído à maior concentração da espécie CrO_4^{2-} , mais provável à adesão do coletor.

A maior eficiência da remoção foi observada com o uso de NaOH e Na_2CO_3 . A presença do íon Ca^{2+} , provavelmente compete com o íon RNH_3^+ .

A elaboração de um modelo baseado em uma equação linear com avaliação final de um coeficiente efetivo representativo da evolução da área interfacial, mostra um crescimento deste com a vazão volumétrica do ar devido ao crescimento da retenção gasosa presente no meio de flotação iônica.

6.2 – Perspectivas

Com base nos resultados obtidos, pode-se sugerir os seguintes trabalhos futuros:

- Análise do efeito de outros coletores;
 - Estudo do efeito de uma coluna com maior altura, visando aumentar o tempo de flotação;
 - Utilização de espumante no processo;
 - Realizar estudos a partir de um efluente real.
-

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARROS, M. A.S.D.; ARROYO, P.A.; AGUIAR, E.F.S; GARCÍA, P.A. - *Problemas Ambientais com soluções catalíticas*. CYTED – Ciência y Tecnología para el Desarrollo, 2001.
- CAUWENBERG, P.; VERDONCKT, F.; MAES, A. - *Flotation as a Remediation Technique for heavily Polluted Dredged Material. 2. Characterisation of Floated Fractions*. The Science of the Total Environment, 209, p. 121-131, 1998.
- CHO, Y.S. & LASKOWSKI, J.S. - *Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability*, International Journal of Mineral Processing, 64, p. 69-80, 2002.
- EVANS, L.; THALODY, B.P.; MORGAN, J.D.; NICOL, S.K.; NAPPER, D.H.; WARR, G.G. - *Íon flotation using carboxylate soaps: role of surfactant structure and adsorption behaviour*. Colloids and Surfaces, 81-89, 1995.
- FELCMAN, Judith. Rebizzi S/A, Elementos Químicos Importantes para a Vida, I-Cromo, São Paulo, p. 79-85.
- FILIPPOV, L.O.; HOUOT, R. e JOUSSEMET, R. – *Physicochemical mechanisms and ion flotation possibilities using columns for Cr⁶⁺ recovery from sulphuric solutions*. International Journal of Mineral Processing, v. 51, p. 229-239, 1997.
- HUALING, D.; ZHIDE, H. – *Ion flotation behaviour of thirty-one metal ions in mixed hydrochloric/nitric acid solutions*. p.633-637, 1989.
- JURKIEWICZ, Kazimierz - *Gas Bubble Hydration and Water Removal in Foam Fractionation and Ion Flotation of Some Metals*. Journal of Colloid and Interface Science, v.139, p. 117-127, 1990.
-

- KELLER, W.; CHERNICHARO, C.A.; LAUFFER, J.; MOREIRA, R. V. *O cromo nos resíduos de curtumes – Imobilização em materiais cerâmicos*. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 1759-1768.
- MACEDO, J.A.B. Varela editora, Águas&Águas, São Paulo, 2001, p. 1-14.
- MCINTYRE, G.; RODRIGUEZ, J.J.; THACKSTON, E.L. e WILSON, D. – *Inexpensive heavy metal removal by foam flotation*. Journal WPCF, v. 55, nº 9, p. 1144 – 1149, 1983
- MOROSINI, D.F; BALTAR, C.A.M.; DUARTE-COELHO, A.C. - *Flotação de precipitados: Influência do Tempo de Condicionamento na Concentração Ótima do Coletor Sulfatododecil de Sódio*. XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.3, p.168-172, Rio de Janeiro, 2001.
- PACHECO, A.C.C.; TOREM, M.L. – *Remoção de As^{5+} de soluções muito diluídas por flotação de colóides*. XIX ENTMMME – Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v. 2, p. 400-405, 2002.
- PANSWAD, T.; CHAVALPARIT O.; SUCHARITTHAM Y.; CHAROENWISEDSIN S. - *A Bench-Scale Study on Chromium Recovery From Tanning Wastewater*, Water Science Technology, v. 31, nº. 9, p. 73-81, 1995.
- RUBIN, A. J.; JOHNSON, J.D. – *Effect of pH on ion and precipitate flotation systems*. Analytical Chemistry, v. 39, nº 3, p. 298-302, 1967.
- RUBIO, J; SOUZA, M.L.; SMITH, R. W. - *Overview of flotation as a wastewater treatment technique*, Minerals Engineering, 2002.
- SAAVEDRA, J. A. S. – *Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação a ar dissolvido*, Engenharia Sanitária, v.20, nº 3, p.332-335, 1981.
-

SCORZELLI, I.B.; FRAGOMENI, A.L.; TOREM, M.L. – *Removal of cadmium from effluent by ion flotation*, Minerals Engineering, v.12, nº 8, p. 905-917, 1999.

SERBBA, Felix. *Ion Flotation*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1962.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M.F.M. CRA- Centro de Recursos Ambientais, Ecotoxicologia do cromo e seus compostos, Salvador, 2001, 81, Cadernos de Referência Ambiental.

THALODY, B.; WARR, G.G. - *Ion Flotation: A Laboratory Experiment Linking Fundamental and Applied Chemistry*. Journal of Chemical Education, v.76, nº 7, p. 956-958, 1999.

TOREM, M.L.; BRAGA, N.C.AS.; MACEDO, G.V. - *Removal of chromium Species from Liquid Effluents by Flotation. Part I. Cr⁺⁶*. XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.2, p.621-625, Rio de Janeiro, 2001.

TOREM, M.L.; BRAGA, N.C.AS.; MACEDO, G.V. - *Removal of chromium Specis from Liquid Effluents by Flotation. Part I. Cr⁺³*. XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.2, p.643-647, Rio de Janeiro, 2001.

VOGEL – *Análise Inorgânica Qualitativo*, 5º edição, Rio de Janeiro, 1992, p. 281-397.

WALKOWIAK, Wadyslaw. *Mechanism of Selective Ion Flotation . 1. selective Flotation of Transition Metal Cations*. Separation Science and Tecnology, 26 (4), p. 559-568, 1991.

www.abcdocorposalutar.com.br

www.cvs.saude.sp.gov.br

www.oligopharma.com.br

www.uniagua.org.br

ANEXO

| Concentração sal de amina (M) | Tensão Superficial (mNm^{-1}) |
|-------------------------------|--|
| 0.000001 | 66.7 |
| 0.00001 | 66.5 |
| 0.0001 | 65.87 |
| 0.001 | 57.17 |
| 0.01 | 30.34 |
| 0.1 | 25.47 |

TABELA 03 - Variação da Tensão Superficial do coletor sal de amina em função da concentração do coletor.

| Conc. Coletor (M) | Concentração residual de Cr^{+6} (ppm) | Remoção (%) |
|-------------------|---|-------------|
| 0.0001 | 5.0 | 0 |
| 0.0005 | 2.6 | 48 |
| 0.001 | 0.4 | 92 |
| 0.002 | 1.3 | 74 |
| 0.004 | 1.3 | 74 |
| 0.005 | 1.2 | 76 |

TABELA 04 – Influência da concentração do coletor (sal de amina) na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} , $C_{\text{Cr}^{6+}} = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0.2\text{ L/min}$

| pH | Concentração residual de Cr^{+6} (ppm) | Remoção (%) |
|------|---|-------------|
| 6.0 | 3.3 | 34 |
| 7.0 | 2.6 | 48 |
| 8.0 | 0.3 | 94 |
| 9.0 | 1.4 | 72 |
| 10.0 | 4.4 | 12 |

TABELA 05 – Influência do pH, regulado com NaOH , na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0.2\text{ L.min.}^{-1}$

| pH | Concentração residual de Cr^{+6} (ppm) | Remoção (%) |
|------|---|-------------|
| 6.0 | 3.40 | 32 |
| 7.0 | 2.20 | 56 |
| 8.0 | 0.20 | 96 |
| 9.0 | 0.30 | 94 |
| 10.0 | 4.60 | 8 |

TABELA 06 – Influência do pH, regulado com Na_2CO_3 , na remoção e na concentração residual de Cr^{6+} . $C_{\text{amina}} = 10^{-3}\text{M}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$

| pH | Concentração residual de Cr ⁺⁶ (ppm) | Remoção(%) |
|------|---|------------|
| 6.0 | 3.5 | 30 |
| 7.0 | 1.1 | 78 |
| 8.0 | 1.7 | 66 |
| 9.0 | 2.9 | 42 |
| 10.0 | 4.4 | 12 |

TABELA 07 – Influência do pH, regulado com Ca(OH)₂, na remoção e na concentração residual de Cr⁶⁺. C_{amina} = 10⁻³M, P=1 atm, T= 30°C, Q_{AR}= 0,2 L/min

| Concentração CaCl ₂ (M) | Concentração residual de Cr ⁺⁶ (ppm) | Remoção(%) |
|------------------------------------|---|------------|
| 0,1 | 5.0 | 0 |
| 0,01 | 2.9 | 42 |
| 0,001 | 2.3 | 54 |
| 0,0001 | 2.9 | 42 |

TABELA 08 – Influência da concentração de CaCl₂ na remoção e na concentração residual de Cr⁶⁺. C_{amina} = 10⁻³M, P=1 atm, T= 30°C, Q_{AR}= 0,2 L/min

| Tempo de Cond. (min) | Concentração residual de Cr ⁺⁶ (ppm) | Remoção (%) |
|-----------------------|---|-------------|
| 10 | 2.3 | 54 |
| 15 | 2.2 | 57 |
| 20 | 0.4 | 92 |
| 25 | 1.5 | 70 |
| 30 | 2.5 | 50 |

TABELA 09 – Influência do Tempo de Condicionamento na remoção e na concentração de Cr⁶⁺ residual. Os testes foram realizados com sal de amina 10⁻³ M e NaOH como regulador de pH, [C_{Cr}]⁰ = 5ppm, pH = 8, P=1 atm, T= 30°C, Q_{AR}= 0,2 L/min

| Tempo de Cond. (min) | Concentração residual de Cr ⁺⁶ (ppm) | Remoção (%) |
|-----------------------|---|-------------|
| 2 | 0.9 | 82 |
| 5 | 0.2 | 96 |
| 10 | 0.4 | 92 |
| 20 | 0.3 | 94 |
| 30 | 0.2 | 96 |

TABELA 10 – Influência do Tempo de Condicionamento na remoção e na concentração de Cr⁶⁺ residual. Os testes foram realizados com sal de amina 10⁻³ M e Na₂CO₃ como regulador de pH, [C_{Cr}]⁰ = 5ppm, pH = 8, P=1 atm, T= 30°C, Q_{AR}= 0,2 L/min

| pH | Volume (ml) N Flotado |
|------|--------------------------|
| 6.0 | 400 |
| 7.0 | 200 |
| 8.0 | 575 |
| 9.0 | 650 |
| 10.0 | 575 |

TABELA 11 - Volume do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1\text{M}$, $[\text{C}_{\text{Cr}}]_0 = 5\text{ppm}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$

| pH | Conc. Cr^{+6} residual (ppm) N Flotado |
|------|--|
| 6.0 | 3.4 |
| 7.0 | 2.2 |
| 8.0 | 0.2 |
| 9.0 | 0.3 |
| 10.0 | 4.6 |

TABELA 12 - Concentração de cromo residual no líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1\text{M}$, $[\text{C}_{\text{Cr}}]_0 = 5\text{ppm}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$

| pH | Volume (ml) N Flotado |
|------|--------------------------|
| 6.0 | 525 |
| 7.0 | 450 |
| 8.0 | 575 |
| 9.0 | 500 |
| 10.0 | 550 |

TABELA 13 - Volume do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{NaOH}} = 0,1\text{M}$, $[\text{C}_{\text{Cr}}]_0 = 5\text{ppm}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$

| pH | Conc. Cr^{+6} residual (ppm) N Flotado |
|------|--|
| 6.0 | 0.8 |
| 7.0 | 0.4 |
| 8.0 | 1.9 |
| 9.0 | 0.8 |
| 10.0 | 3.6 |

TABELA 14 - Concentração de cromo residual no líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{NaOH}} = 0,1\text{M}$, $[\text{C}_{\text{Cr}}]_0 = 5\text{ppm}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$

| pH | Tensão Superficial (mNm^{-1}) Não Flotado |
|----|---|
|----|---|

| | |
|------|-------|
| 6.0 | 56.94 |
| 7.0 | 56.44 |
| 8.0 | 58.57 |
| 9.0 | 58.00 |
| 10.0 | 40.34 |

TABELA 15 - Tensão Superficial do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1\text{M}$, $[\text{C}_{\text{Cr}}]^0 = 5\text{ppm}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$

| pH | Tensão Superficial (mNm^{-1}) Não Flotado |
|------|---|
| 6.0 | 50.83 |
| 7.0 | 59.61 |
| 8.0 | 55.56 |
| 9.0 | 50.00 |
| 10.0 | 35.15 |

TABELA 16 - Tensão Superficial do líquido não flotado com a variação de pH da solução. $C_{\text{NaOH}} = 0,1\text{M}$, $[\text{C}_{\text{Cr}}]^0 = 5\text{ppm}$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{AR}}= 0,2\text{ L/min}$

| Tempo de flotação (min.) | Concentração (ppm) | | |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | Vazão 0.4 Lmin.^{-1} | Vazão 0.5 Lmin.^{-1} | Vazão 0.7 Lmin.^{-1} |
| 1 | 4.3 | 4.2 | 4.2 |
| 2 | 3.2 | 2.7 | 2.1 |
| 3 | 2.8 | 2.1 | 1.9 |
| 4 | 2.8 | 1.4 | 1.9 |
| 5 | 2.8 | 1.3 | |
| 6 | | | |

TABELA 17 – Efeito do tempo de flotação sobre a remoção de Cr^{+6} , $[\text{C}_{\text{Cr}}]^0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$

| Tempo de flotação (min.) | Concentração (ppm) | | |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | Vazão 0.4 Lmin.^{-1} | Vazão 0.5 Lmin.^{-1} | Vazão 0.7 Lmin.^{-1} |
| 2 | 3.2 | 2.7 | 2.1 |
| 3 | 2.8 | 2.1 | 1.9 |
| 4 | 2.8 | 1.4 | 1.9 |

TABELA 18 – Efeito da vazão volumétrica de ar sobre a remoção de Cr^{+6} , $[\text{C}_{\text{Cr}}]^0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1\text{ atm}$, $T= 30^\circ\text{C}$

| x1 Vazão 0.4 Lmin.^{-1} | x2 Vazão 0.5 Lmin.^{-1} | x3 Vazão 0.7 Lmin.^{-1} | Vazão 0.4 Lmin.^{-1} | Vazão 0.5 Lmin.^{-1} | Vazão 0.7 Lmin.^{-1} |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0.14 | 0.17 | 0.16 | 0.382992252 | 0.261013825 | 0.310154928 |

| | | | | | |
|---------|---------|--------|-------------|-------------|-------------|
| 0.37 | 0.46 | 0.59 | 1.838279485 | 0.971860583 | 4.094344562 |
| 0.44 | 0.59 | 0.62 | | 1.596014892 | |
| 0.45 | 0.72 | 0.62 | | 3.610917913 | |
| 0.45 | 0.74 | | | | |
| n1=0,44 | n2=0,74 | n3=0,6 | | | |

TABELA 19 – Análise do processo de troca iônica, $[C_{Cr}]^0=5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1 \text{ atm}$, $T=30^\circ\text{C}$

| Vazão Lmin.^{-1} | Kef |
|---------------------------|--------|
| 0.4 | 1.4553 |
| 0.5 | 1.0674 |
| 0.7 | 3.7842 |

TABELA 20 – Efeito do coeficiente de efetividade, $[C_{Cr}]^0=5\text{ppm}$, $\text{pH} = 8$, $P=1 \text{ atm}$, $T=30^\circ\text{C}$