

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais
PPGEM**

**APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS DO BENEFICIAMENTO DE CARVÃO
MINERAL NA REMOÇÃO DE POLUENTES POR SORÇÃO-FLOTAÇÃO FAD**

por

Liliana Amaral Féris

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

Porto Alegre

2001

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais
PPGEM**

**APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS DO BENEFICIAMENTO DE CARVÃO
MINERAL NA REMOÇÃO DE POLUENTES POR SORÇÃO-FLOTAÇÃO FAD**

por

**Liliana Amaral Féris
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 dos Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

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

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann - UFRGS-DEMAT-PPGEM

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider - Universidade de Passo Fundo-RS

Prof. Dr. José Farias de Oliveira - PEMM-COPPE-UFRJ

Prof. Dr. Juan Antônio Altamirano Flores - UFRGS- Instituto de Geociências

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

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

- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura oferecida e qualidade de recursos.
- Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação, apoio técnico e amizade.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.
- À Universidade de Nevada, Reno-EUA e ao Professor Ross Smith pela receptividade, infra-estrutura e qualidade de recursos oferecidos durante o estágio sanduíche.
- À empresa Micheletto pela colaboração nos experimentos e fornecimento de amostras.
- À empresa Copelmi pelas amostras de rejeito de carvão coletadas, análises químicas e fornecimento de informações.
- Ao Professor Juan Flores pela atenção, estímulo e contribuição ao desenvolvimento da tese.
- Ao Professor Kalkreuth e a Doutoranda Maristela Silva, integrantes do Laboratório de Carvão e Petrologia Orgânica da UFRGS pelas análises realizadas e atenção dispensada.

Aos colegas e professores do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental pelas contribuições técnicas, companheirismo e ambiente de trabalho. Um agradecimento especial a Solange e Ziza pelo carinho e dedicação durante os anos de convivência e a Kátia Wilberg, amiga e colega sempre presente.

Agradeço a Rafael Teixeira Rodrigues, Jailton Rosa e Fabiano Capponi o apoio técnico, instalação e desenho dos equipamentos descritos na tese.

Aos amigos Samuel Cris Gallina, Darciane Kerkhoff, Joceane Silva e Leticia Melo, o meu reconhecimento pelas atividades desenvolvidas durante estágio de iniciação científica e essencial contribuição ao trabalho experimental.

Aos amigos, colegas e professores da Universidade de Nevada, Dennis Clare, Gautam Priyadarshan, Ulvi Cetin, Rupali Mohansingh, John McCormack e Mo Ahmadian, meu agradecimento pelo apoio técnico e amizade. Aos professores Maurice C. Fuerstenau e Manoranjan Misra, obrigada pela atenção e motivação.

Aos meus pais e meu irmão, meu profundo reconhecimento à compreensão, ao estímulo e ao carinho sempre demonstrados. Este trabalho é dedicado a vocês.

Ao Fábio, meu noivo, agradeço o apoio incondicional e a dedicação de todos os momentos, fundamentais no meu dia-dia.

Aos amigos Fernando, Leandro, Marcelo e Ingrid, obrigada pela força e amizade desde a faculdade.

Valeu!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
RESUMO	18
ABSTRACT	20
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	22
1.1 Objetivo geral.....	24
1.2 Objetivos específicos	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Poluição hídrica industrial no RS	25
2.1.1 Caracterização de despejos.....	26
2.1.2 Análise de dados.....	27
2.1.3 Indústrias do setor metalúrgico.....	28
2.2 Drenagem ácida de minas	29
2.3 Poluentes orgânicos	31
2.4 Tecnologias de tratamento de efluentes líquidos	32
2.4.1 Osmose reversa.....	33
2.4.2 Micro/nano/ultrafiltração.....	34
2.4.3 Troca iônica	34
2.4.4 Eletrodiálise.....	35
2.4.5 Absorção e adsorção.....	36
2.4.5.1 Mecanismos de sorção em interfaces mineral-água.....	37
2.4.5.2 Estudos macroscópicos de sorção em interfaces mineral-água.....	39
2.4.5.3 Materiais sorventes.....	39
2.4.5.4 Fatores que influenciam a sorção	43
2.4.6 Flotação	44
2.4.6.1 Remoção de íons por flotação	45
2.4.6.2 Processo de flotação de partículas sorventes (FPS).....	46
2.4.6.3 Flotação a ar dissolvido (FAD)	47
2.9 Caracterização de carvões e derivados	51

2.9.1	Procedimento da análise de macerais	51
2.9.1.1	Luz refletida e luz transmitida.....	51
2.9.2	Classificação petrográfica dos carvões.....	51
2.10	Componentes orgânicos	52
2.10.1	Macerais.....	52
2.10.2	A presença do oxigênio na fase orgânica do carvão.....	54
2.11	Componentes inorgânicos.....	54
2.12	Microscopia.....	54
2.12.1	Microscopia eletrônica de varredura	55
2.12.2	Microscopia de força atômica.....	55
3.	EXPERIMENTAL.....	58
3.1	Materiais e Reagentes.	58
3.2	Métodos.....	59
3.2.1	Análises	59
3.2.1.1	Análise petrográfica do carvão e rejeitos do jigüe	59
3.2.1.2	Análises do poder refletor	60
3.2.1.3	Análise de cinzas, enxofre e umidade	60
3.2.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
3.2.1.5	Microscopia de força atômica (MFA).....	61
3.2.1.6	Medidas de potencial zeta	62
3.2.1.7	Área superficial, capacidade de troca iônica, massa específica e porosidade....	62
3.2.1.8	Lixiviação.....	62
3.2.2	Estudos de sorção de íons metálicos.....	63
3.2.2.1	Isotermas de sorção de Cu, Zn e Ni	63
3.2.2.2	Pré-tratamento do sólido sorvente.....	63
3.2.2.3	Ensaio de sorção com águas oleosas	64
3.2.3	Estudos de flotação a ar dissolvido (FAD) em bancada.....	64
3.2.4	Estudos de flotação a ar dissolvido (FAD) em nível piloto.....	66
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1	Caracterização tecnológica dos SBCs.....	69
4.1.1	Descrição dos subprodutos do beneficiamento de carvão da Copelmi (SBC)	69
4.1.2	Avaliação preliminar dos subprodutos do beneficiamento do carvão	70
4.1.3	Análise imediata e elementar dos SBCs.....	71

4.1.3.1	Teor de cinzas, enxofre e umidade.....	71
4.1.3.2	Descrição macroscópica.....	72
4.1.3.3	Descrição microscópica.....	73
4.1.3.4	Difração por raios-X.....	73
4.1.3.5	Análise dos macerais e matéria mineral.....	75
4.1.3.6	Determinação do grau de carbonificação (“rank”).....	77
4.1.4	Estudos de microscopia.....	77
4.1.4.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	77
4.1.4.1.1	Análises de superfície.....	77
4.1.4.1.2	Análise de composição.....	87
4.1.4.1.3	Mapas de raios-X.....	89
4.1.4.2	Estudos de microscopia de força atômica.....	92
4.1.5	Caracterização física, química e interfacial.....	96
4.1.5.1	Distribuição granulométrica.....	96
4.1.5.2	Análises de área superficial e massa específica.....	96
4.1.5.3	Ensaio de lixiviação.....	97
4.2	Estudos de sorção de íons metálicos.....	97
4.2.1	Efeito da granulometria do SBC ICA na sorção de Cu, Zn e Ni.....	97
4.2.2	Efeito do pH na sorção de Cu, Zn e Ni.....	101
4.2.3	Isotermas de sorção de Cu, Zn e Ni.....	101
4.2.3.1	Isotermas de sorção de Cu, Zn e Ni em separado.....	101
4.2.3.2	Isoterma de sorção de Cu, Zn e Ni.....	103
4.2.4	Estudos de sorção de cromo.....	105
4.2.4.1	Estudos de sorção de Cr ⁺³	105
4.2.4.2	Estudos de sorção de Cr ⁺⁶	105
4.2.4.3	Tratamento do SBC ICA para sorção de Cr ⁺⁶	107
4.2.5	Estudos comparativos com outros sorventes.....	108
4.2.5.1	Sorção de íons Cu, Zn, Ni.....	108
4.2.5.1.1	Caulinita.....	108
4.2.5.1.2	Vitrinita.....	109
4.2.5.1.3	Carvão e pirita.....	111
4.2.5.2	Sorção de Cr ⁺⁶	112
4.2.6	Mecanismos de sorção envolvidos.....	113
4.3	Estudos de Flotação a ar dissolvido (FAD).....	115

4.3.1 Estudos FAD em laboratório	115
4.3.2 Estudos FAD em nível piloto	116
4.3.2.1 Otimização da unidade FAD piloto.....	116
4.3.2.1.1 Operação da FAD a baixas pressões.....	116
4.3.2.1.2 Modificação do “design” da célula.....	119
4.3.2.2 FPS-FAD de íons de soluções sintéticas.....	123
4.3.2.2.1 Remoção de íons Cu, Zn e Ni.....	123
4.3.2.2.2 Remoção de íons Cu, Zn, Ni, Cr ⁺³ e Cr ⁺⁶	125
4.3.2.2.3 Remoção de íons Ni.....	126
5. ESTUDO DE CASO: APLICAÇÃO DO PROCESSO FPS-FAD PILOTO EM UM EFLUENTE INDUSTRIAL.....	128
5.1 Processo de tratamento de efluentes industrial.....	128
5.2 A planta FPS-FAD piloto.....	130
5.3 O efluente industrial.....	130
5.4 Resultados.....	131
6. DESTINO DO SÓLIDO SORVENTE.....	136
7. DIMENSIONAMENTO DE UMA UNIDADE DE FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS SORVENTES.....	139
7.1 Parâmetros de processo.....	139
7.2 Fluxograma geral do processo	139
7.3 Especificação dos equipamentos e balanço de massa.....	140
8. PRÉ-AVALIAÇÃO ECONÔMICA.....	145
8.1 Investimento.....	145
8.2 Custos de operação	146
9. CONCLUSÕES.....	148
10. NOMENCLATURA.....	151
11. REFERÊNCIAS	152
ANEXO A.....	164
ANEXO B.....	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1. Possíveis complexos de sorção na interface mineral-água.....	38
Figura 2-2. Esquema de um microscópio de força atômico generalizado.	56
Figura 3-1. Suportes contendo amostras para análises no microscópio eletrônico de varredura	61
Figura 3-2. Configuração do gráfico de força obtido nas análises do subproduto do beneficiamento do carvão.....	62
Figura 3-3. Unidade de flotação a ar dissolvido escala bancada.....	65
Figura 3-4. Unidade piloto de flotação a ar dissolvido.	67
Figura 3-5. Saturador de ar utilizado na unidade FAD piloto.....	67
Figura 4-1. Diagrama de blocos do processo da Copelmi Mineradora S.A.....	70
Figura 4-2. Difratoograma da amostra ICA não orientada.....	74
Figura 4-3. Difratoograma da amostra ICA orientada natural.	74
Figura 4-4. Difratoograma da amostra ICA orientada glicolada.....	75
Figura 4-5. Difratoograma da amostra ICA orientada calcinada.	75
Figura 4-6. Micrografia do SBC ICA –325 malhas Tyler na forma natural.	78
Figura 4-7. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler na forma natural.	78
Figura 4-8. Micrografia do SBC ICA na forma natural.	79
Figura 4-9. Micrografia do SBC ICA -325 malhas Tyler	80
Figura 4-10. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler.....	80
Figura 4-11. Micrografia do SBC ICA –325 malhas Tyler após sorção.....	81
Figura 4-12. Micrografia do SBC ICA –325 malhas Tyler após sorção.....	81
Figura 4-13. Micrografia do SBC ICA –325 malhas Tyler após sorção.....	82
Figura 4-14. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção.....	82
Figura 4-15. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção.....	83
Figura 4-16. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção.....	83
Figura 4-17. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção.....	84
Figura 4-18. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção.....	85
Figura 4-19. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção. Partícula de vitrinita.	85
Figura 4-20. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção. Partícula de pirita.	86
Figura 4-21. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção. Partículas de pirita (Pi), caulinita (Cau) e vitrinita (Vi).	86

Figura 4-22. Diagrama EDX obtido por análise no MEV. Partícula de caulinita contida no SBC ICA, forma natural.	87
Figura 4-23. Diagrama EDX obtido por análise no MEV. Partícula de pirita contida no SBC ICA, forma natural.	88
Figura 4-24. Diagrama EDX obtido por análise no MEV. Partícula de quartzo contida no SBC ICA, forma natural.....	88
Figura 4-25. Imagem obtida por análise no MEV da superfície da amostra Intermediário da camada A -28+65 malhas Tyler.....	89
Figura 4-26. Mapa da distribuição elementar na amostra ICA	89
Figura 4-27. Mapa da distribuição elementar na amostra ICA	90
Figura 4-28. Imagem obtida por análise no MEV da superfície da amostra ICA -65 malhas Tyler após sorção.....	90
Figura 4-29. Mapa da distribuição elementar na amostra ICA -65 malhas Tyler após sorção, escala termal.	91
Figura 4-30. Mapa da distribuição elementar na amostra ICA -65 malhas Tyler após sorção, escala termal.	91
Figura 4-31. Mapa da distribuição elementar na amostra ICA -65 malhas Tyler após sorção, escala termal.	91
Figura 4-32. Imagem topográfica tridimensional obtida por análise no MFA do SBC Intermediário da camada A (amostra 1) na sua forma natural em granulometria -325 malhas Tyler.	92
Figura 4-33. Imagem topográfica tridimensional obtida por análise no MFA do SBC Intermediário da camada A (amostra 2) na sua forma natural em granulometria -325 malhas Tyler.	93
Figura 4-34. Imagem topográfica tridimensional obtida por análise no MFA do SBC ICA após ser submetido a ensaios de sorção, na granulometria -325 malhas Tyler.....	93
Figura 4-35. Distribuição granulométrica do SBC ICA -325 malhas Tyler.....	96
Figura 4-36. Cinética de sorção de Cu utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias....	99
Figura 4-37. Cinética de sorção de Zn utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias. .	100
Figura 4-38. Cinética de sorção de Ni utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias...	100
Figura 4-39. Efeito do pH na sorção de Cu, Zn e Ni pelo SBC ICA -325 malhas Tyler.	101
Figura 4-40. Isoterma de sorção de Cu no SBC ICA -325 malhas Tyler a 25°C.	102
Figura 4-41. Isoterma de sorção de Zn no SBC ICA -325 malhas Tyler a 25°C	102
Figura 4-42. Isoterma de sorção de Ni no SBC ICA -325 malhas Tyler a 25°C.....	103

Figura 4-43. Isoterma de sorção de Cu, Zn e Ni no SBC ICA –325 malhas Tyler a 25°C...	104
Figura 4-44. Efeito da concentração inicial na sorção de íons Cr ⁺⁶	106
Figura 4-45. Efeito da concentração inicial na sorção de íons Cr ⁺⁶	106
Figura 4-46. Concentração residual de Cu, Zn e Ni obtida em ensaios de sorção utilizando diferentes materiais sorventes.....	111
Figura 4-47. Curvas de potencial zeta vs pH para a amostra ICA –325 malhas Tyler a 25°C..	113
Figura 4-48. Célula de flotação da unidade FAD piloto, apresentado em detalhe os dois difusores de microbolhas.....	120
Figura 4-49. Efeito da pressão de saturação na remoção de Fe(OH) ₃ por FAD com a aplicação simultânea dos difusores convencional e cogumelo.....	122
Figura 4-50. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto.....	123
Figura 4-51. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto.....	124
Figura 4-52. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn, Ni e Cr ⁺³ no processo FPS-FAD piloto.....	125
Figura 4-53. Taxa de remoção de Cu, Zn, Ni e Cr ⁺⁶ no processo FPS-FAD piloto.....	126
Figura 4-54. Taxa de remoção do íon Ni pelo processo FPS-FAD piloto.....	127
Figura 5-1. Desenho esquemático da ETE industrial.....	129
Figura 5-2. Taxa de remoção de Cu, Zn e Ni de um efluente real pelo processo FPS-FAD.	131
Figura 5-3. Taxa de remoção de Cu, Zn e Ni de um efluente real pelo processo FPS-FAD.	132
Figura 5-4. Taxa de remoção de Cu, Zn e Ni de um efluente real pelo processo FPS-FAD..	133
Figura 5-5. Taxa de remoção de Cu, Zn e Ni de um efluente real pelo processo FPS-FAD..	134
Figura 7-1. Fluxograma de uma unidade de flotação de partículas sorventes.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Distribuição do número de indústrias, com potencial poluidor hídrico para determinadas atividades industriais no RS	26
Tabela 2-2. Concentrações médias de poluentes encontradas no efluente gerado no processo produtivo de determinadas atividades industriais.....	27
Tabela 2-3. Técnicas emergentes no tratamento de efluentes líquidos.....	33
Tabela 2-4. Materiais sorventes ricos em tanino aplicados ao tratamento de efluentes.....	40
Tabela 2-5. Diferentes técnicas de flotação e principais características.....	44
Tabela 2-6. Flotação de partículas sorventes (FPS). Estudos recentes.....	47
Tabela 2-7. Classificação petrográfica por “rank” e tipo.....	52
Tabela 2-8. Classificação dos macerais.....	53
Tabela 3-1. Condições experimentais dos ensaios realizados na unidade FPS-FAD piloto operando com FAD.....	68
Tabela 3-2. Dimensões e capacidade volumétrica dos equipamentos da unidade FPS-FAD piloto.....	68
Tabela 4-1. Análise de cinzas, enxofre e umidade dos SBCs provenientes do beneficiamento da camada A.....	72
Tabela 4-2. Análises de cinzas, enxofre e umidade de amostras de carvão provenientes da Coréia M, S12 e camada A.....	72
Tabela 4-3. Descrição macroscópica do rejeito do jigge Intermediário da Camada A.....	73
Tabela 4-4. Análise dos macerais do carvão e produtos do jigge, em porcentagem.....	76
Tabela 4-5. Caracterização microscópica do SBC ICA.....	77
Tabela 4-6. Resultados das análises realizadas com SBC ICA antes da realização dos ensaios de sorção.....	94
Tabela 4-7. Resultados das análises realizadas com SBC ICA após realização dos ensaios de sorção.....	94
Tabela 4-8. Forças de contato obtidas por microscopia de força atômica.....	95
Tabela 4-9. Área superficial e densidades do subproduto SBC-ICA.....	96
Tabela 4-10. Cinética de sorção de Cu utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias dadas em malhas Tyler.....	97
Tabela 4-11. Concentrações residuais de Cu nos ensaios de sorção realizados com SBC ICA em diferentes faixas granulométricas em malhas Tyler.....	98

Tabela 4-12. Cinética de sorção de Zn utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias dadas em malhas Tyler.	98
Tabela 4-13. Concentrações residuais de Zn nos ensaios de sorção realizados com SBC ICA em diferentes faixas granulométricas em malhas Tyler.	98
Tabela 4-14. Cinética de sorção de Ni utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias dadas em malhas Tyler.	99
Tabela 4-15. Concentrações residuais de Ni nos ensaios de sorção realizados com SBC ICA em diferentes faixas granulométricas dadas em malhas Tyler.	99
Tabela 4-16. Valores de acumulação de Cu, Zn e Ni e concentrações de equilíbrio.....	103
Tabela 4-17. Acumulação de Cu, Zn e Ni no SBC ICA –325 malhas Tyler.	104
Tabela 4-18. Efeito da concentração inicial na sorção de íons Cr^{+6}	105
Tabela 4-19. Efeito da concentração inicial na sorção de íons Cr^{+6}	106
Tabela 4-20. Ensaios realizados com SBC tratado com 0,2 M Dissódio Fosfato por 6 h. ...	107
Tabela 4-21. Ensaios realizados com SBC tratado por 1h (A) e 2h (B) com 0,2 M NaOH. .	107
Tabela 4-22. Ensaios realizados com SBC tratado por 4h com sulfeto de sódio.	107
Tabela 4-23. Ensaios realizados com SBC tratado com sulfeto de sódio por 4h lavado uma vez.	108
Tabela 4-24. Índices de concentração residual e sorção de Cu, Zn e Ni obtidos nos ensaios de sorção com caulinita -325 malhas Tyler.	109
Tabela 4-25. Índices de concentração residual e sorção de Cu, Zn e Ni obtidos nos ensaios de sorção com caulinita branca -325 malhas Tyler.	109
Tabela 4-26. Índices de concentração residual e sorção de Cu, Zn e Ni obtidos nos ensaios de sorção com vitrinita -325 malhas Tyler.	110
Tabela 4-27. Índices de concentração residual e sorção de Cu, Zn e Ni obtidos nos ensaios de sorção com vitrinita -325 malhas Tyler.	110
Tabela 4-28. Índices de concentração residual e sorção de Cu, Zn e Ni obtidos nos ensaios de sorção com carvão puro e pirita –325 malhas Tyler.	111
Tabela 4-29. Efeito da variação de sólido sorvente na sorção de Cr^{+6} via sorção..	112
Tabela 4-30. Remoção de Cu, Zn e Ni pelo processo FPS-FAD escala laboratorial.....	115
Tabela 4-31. Efeito da concentração de tensoativos na tensão interfacial ar/água potável de Porto Alegre.....	117
Tabela 4-32. Efeito da pressão de saturação no sistema FAD na remoção de íons Cu, Zn e Ni por FAD bancada, com e sem adição de DF.	118

Tabela 4-33. Efeito da variação da tensão superficial na remoção de íons Cu, Zn e Ni por FAD bancada.	118
Tabela 4-34. Remoção de Fe(OH) ₃ por FAD (unidade piloto) com a utilização de diferentes difusores.	120
Tabela 4-35. Remoção de Fe(OH) ₃ por FAD com a aplicação simultânea dos dois difusores (50 % do reciclo em cada) sob pressões de saturação abaixo de 3 atm.	121
Tabela 4-36. Remoção de Fe(OH) ₃ por FAD com a aplicação simultânea dos dois difusores (50 % do reciclo em cada).	122
Tabela 4-37. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn, Ni (misturas) obtidas pelo processo FPS-FAD piloto..	123
Tabela 4-38. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn, Ni obtidas pelo processo FPS-FAD piloto.	124
Tabela 4-39. Valores médios de teor de sólidos no produto flotado em diferentes ensaios na unidade FPS-FAD.	125
Tabela 4-40. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn, Ni e Cr ⁺³ obtidas pelo processo FPS-FAD piloto.....	125
Tabela 4-41. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn, Ni e Cr ⁺⁶ obtidas pelo processo FPS-FAD piloto.....	126
Tabela 4-42. Taxa de remoção e concentração residual de Ni obtida pelo processo FPS-FAD piloto.	127
Tabela 5-1. Valores médios de concentração de metais pesados e turbidez no efluente tratado pela ETE.	130
Tabela 5-2. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto.	131
Tabela 5-3. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto.	132
Tabela 5-4. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto.....	133
Tabela 5-5. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto.....	134
Tabela 5-6. Efeito da aplicação de diferentes metodologias ao efluente final da ETE industrial na concentração residual de íons metálicos Cu, Zn e Ni.	135
Tabela 7-1. Parâmetros de processo considerados no balanço de massa.	139
Tabela 7-2. Especificação de bombas.	145

Tabela 7-3. Especificação das linhas de fluxo.	145
Tabela 8-1. Discriminação dos custos envolvidos na implantação de uma unidade de flotação de partículas sorventes com capacidade de tratamento de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$	146
Tabela 8-2. Custos de operação no processamento de uma unidade de flotação de partículas sorventes.	147

RESUMO

O presente trabalho analisou a sorção (absorção e adsorção) de íons metálicos (principalmente Cu, Zn, Ni) e poluentes orgânicos por subprodutos do beneficiamento do carvão (SBC) do Rio Grande do Sul e sua separação da solução por flotação por ar dissolvido (FAD). Esse conjunto de técnicas, denominado flotação de partículas sorventes (FPS), foi estudado em escala de bancada e piloto como alternativa para a remoção-separação desses metais pesados dissolvidos em soluções sintéticas diluídas e efluentes industriais.

O sólido sorvente utilizado foi devidamente selecionado entre os diversos produtos existentes (rejeitos de jigagem de várias camadas) e caracterizado desde o ponto de vista químico, morfológico, mineralógico, petrográfico e interfacial (sólido/líquido). A sorção foi estudada em função do pH do meio, granulometria, curvas de acumulação e parâmetros cinéticos. O mecanismo de sorção dos íons metálicos foi estudado em detalhe através de isotermas de sorção, microscopia eletrônica de varredura, força atômica e potencial zeta. A complexação interfacial entre as espécies hidrolisadas $\text{Me}(\text{OH})^+$ e a superfície negativamente carregada dos silicatos (principalmente caulinita) e vitrinita mostrou ser o principal mecanismo envolvido. A sorção dos íons Cu, Zn e Ni em função do pH e da formação das espécies hidrolisadas ocorre em valores de pH superiores a 5 para Cu e Zn e acima de pH 9 para Ni. Em relação à cinética de sorção, tempos de contato em torno de 7 min foram suficientes para alcançar uma elevada eficiência de remoção de íons metálicos. Isotermas de sorção apresentaram valores de saturação da ordem de 70 mg.g^{-1} para soluções contendo Cu, Zn e Ni simultaneamente e pH 9,5; 16 mg.g^{-1} para soluções contendo somente Cr^{+3} ; 650 mg.g^{-1} para óleos e 46 mg.g^{-1} para corantes (azul de metileno). Estudos microscópicos permitiram caracterizar a estruturas das diferentes espécies que compõem o sólido e as variações na superfície do SBC antes e após sorção.

Foram realizados estudos de otimização do sistema FAD considerando fatores físico-químicos e operacionais. Foi descoberta uma forma de geração de microbolhas em baixas pressões de saturação ($< 3 \text{ atm.}$) pela redução da tensão superficial da água no saturador. A redução da tensão superficial do líquido diminui a fricção no constritor de fluxo permitindo a cavitação a baixas pressões. Essa técnica diminui o consumo energético do processo de saturação, um dos maiores custos operacionais da FAD. A zona de separação da célula de flotação foi modificada introduzindo um segundo difusor de ar tipo “cogumelo”. Esse artifício possibilitou a captura de agregados de partículas que normalmente sedimentam em função do peso ou de unidades bolha-partícula que se rompem.

O processo FPS-FAD (piloto) foi aplicado à remoção de íons Cu, Zn, Ni e Cr⁺³ em soluções sintéticas diluídas e efluentes de galvanoplastia. Valores superiores a 90% foram obtidos com soluções sintéticas. Por outro lado, o nível de remoção observado nos ensaios de sorção em efluentes sintéticos não foi atingido na operação do sistema com efluente industrial. Nesse caso, a presença de metais complexos, óleos e colóides diminuiu a eficiência do processo FPS-FAD.

Conclui-se que a alternativa tecnológica estudada demonstrou eficiência no tratamento de efluentes líquidos contendo baixas concentrações de poluentes (melhor, na ausência de complexos e quelatos). A alta área superficial do SBC ICA, capacidade de sorção de poluentes (metais pesados, óleos e corantes), o baixo custo envolvido (basicamente moagem e transporte) sua abundância (6000 t/mês) conferem ao sólido um grande potencial de aplicação e vantagens econômicas.

Por último, as modificações no “design” da unidade FAD deverão produzir significativos benefícios operacionais e no custo global do processo pré-avaliado em 0,69 US\$/m³ para uma unidade com geração diária de 100 m³ de efluente.

ABSTRACT

The present work studied the removal of heavy metal ions (mainly Cu, Zn and Ni) organic compounds by sorption (absorption and adsorption) onto a coal beneficiation tailing from the coal industry of Rio Grande do Sul and its separation by dissolved air flotation (DAF). This technique, named adsorptive particulate flotation (APF), was studied in laboratorial and pilot scale as an alternative for pollutants removal and separation from synthetic solutions and industrial wastewaters.

The sorbent material used in this work was selected from different byproducts (jigging refuses) and its morphological, mineralogical, chemical, physical and interfacial (solid/liquid) characteristics were studied in detail. Sorption studies were carried out as function of pH, particle size, isotherm curves and kinetics. Mechanisms involved in sorption were investigated through sorption isotherms, zeta potential, scanning electron and atomic force microscopy. The most important sorption mechanism is considered to be the interfacial complexation between the hydrolyzed species $\text{Me}(\text{OH})^+$ and the negatively charged silicates and vitrinite surfaces. The sorption of Cu, Zn and Ni as a function of pH and hydrolyzed species formation was found to occur at pH values higher than 5 for Cu and Zn, while Ni sorption was found to occur at pH values higher than 9. Concerning kinetics, residence time of 7 min allowed the process to achieve high ions removal efficiency. Sorption isotherms showed saturation values of the order of $70 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for heavy metal ions (Cu, Zn and Ni at $\text{pH}=9.5$), $16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Cr}^{+3}$, $650 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for oils and $46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for dyes (methylene blue). Microscopic techniques were used to study the different SBC ICA compounds mineralogical structures and the surface variations before and after sorption.

The dissolved air flotation process was improved considering physical, chemical and operational parameters. The bubble generation system was optimized using an innovative procedure of decreasing the liquid interfacial tension in the saturation vessel. This technique allows the DAF system to operate with low saturation pressures ($<3\text{atm}$), which decreases de energy operational costs. Further, studies were conducted changing the flotation cell design. A “mushroom” type diffuser was installed in the separation zone and better performance was obtained. This modification enhances the collection of fragile coagula by bubbles, avoiding aggregate rupture and settling.

The APF process was applied for the removal of Cu, Zn, Ni and Cr^{+3} ions from synthetic and industrial wastewaters. In general, the removal efficiency achieved in batch sorption experiments with synthetic solutions was also found in the pilot operation with

industrial effluents. However, it was observed that heavy metal complexes and oils interfere in the sorption.

It is concluded that the process alternative studied in this work demonstrated high efficiency for the removal of low concentration pollutants in wastewaters treatment. Because of the high SBC ICA surface area, the pollutants affinity and high sorption values (heavy metal ions, oils and dyes) and the solid availability (6000 t/month), these tailings present high potential as sorbing material at a low cost.

Finally, the modifications in the DAF cell design lead the process to operational advantages and cost reduction. The global cost was pre-evaluated in 0.69 US\$/m³ for a wastewater plant with an effluent generation of 100 m³/day.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Indústrias do setor mineiro-metalúrgico e metal mecânico geram grandes volumes de águas, muitas vezes contaminadas por resíduos sólidos, poeiras, produtos químicos, águas oleosas e íons tóxicos provenientes do processo produtivo (Villas Bôas, 1996; Rubio, 1998; Singhal *et al.*, 1992; Smith, 1989). O alto volume de efluentes gerados torna necessário o desenvolvimento de técnicas que visem à remoção, ao controle de emissão, à recuperação ou à eliminação desses poluentes, a fim de que as atividades industriais não interfiram no equilíbrio ambiental.

Reutilizar a água proveniente do processo produtivo torna-se importante à realidade das indústrias em função da legislação ambiental ser cada vez mais restritiva e dos altos custos envolvidos com o consumo de água. Assim, a busca de soluções para reciclar e reaproveitar os recursos hídricos, implica também na necessidade de redução da descarga dos efluentes líquidos.

Neste contexto, as tecnologias atuais e futuras no setor mineiro-metalúrgico deverão lidar com áreas tais como (Rubio, 1998; Smith, 1989):

- Remoção e/ou recuperação de metais pesados, ânions, óleos, corantes, complexos e quelatos;
- Controle de poluentes na recirculação de águas;
- Remoção de resíduos de reagentes químicos tais como espumantes, reagentes de flotação (agentes ativadores/depressores, reguladores de pH);
- Controle de drenagens ácidas de minas.

O tratamento convencional de efluentes contendo íons metálicos inclui a precipitação-sedimentação, seguida de filtração do lodo formado (Long, 1997; Tragellis, 1993). Além das conhecidas desvantagens desse processo (alto teor de água no lodo e precipitação incompleta dos íons), o lodo formado em grande quantidade constitui-se em um resíduo perigoso e sua disposição deve estar de acordo com as normas vigentes no país (necessitando-se de espaço físico e disponibilização de capital financeiro). Logo, a redução do volume do lodo acarreta vantagens econômicas para a empresa geradora do resíduo.

Muitas tecnologias têm sido implementadas com o objetivo de reciclar e reduzir o volume de resíduos sólidos e águas de processo. A aplicação dessas tecnologias pode tanto ser realizada em uma etapa primária de tratamento como também em uma etapa posterior de polimento do efluente tratado. Técnicas de destaque incluem a osmose reversa, a troca iônica, os métodos eletroquímicos, a micro/nano/ultrafiltração e a adsorção em carvão ativado (Noble

e Stern, 1995; Hartinger, 1994; Tragellis, 1993). Aquelas baseadas no uso de membranas oferecem como vantagem a possibilidade de separação seletiva dos metais, entretanto sua aplicação é limitada pela precipitação dos sólidos na superfície das membranas, pelo tempo de vida útil dessas e pelo custo operacional envolvido (Hartinger, 1994; Long, 1997). É importante observar que as tecnologias mencionadas ainda não são comumente utilizadas no Brasil em virtude do custo elevado.

Novas técnicas de remoção-separação de ânions, metais pesados dissolvidos têm sido desenvolvidas a fim de alcançar maior eficiência e menor custo. Neste contexto, a flotação de partículas sorventes (FPS) surge como nova alternativa aos processos de tratamento e polimento final do efluente tratado. Essa técnica envolve duas etapas: a sorção dos íons metálicos em um sorvente adequado, que age como partícula transportadora, e a separação sólido/líquido por flotação. As partículas transportadoras podem ser, além de resinas poliméricas, carvão ativado (Schneider *et al.*, 1999), microorganismos (Smith, 1989), biomassa de microorganismos (Matis e Zouboulis, 1994), subprodutos industriais (Zouboulis, 1993), outros materiais de uso corrente em diferentes aplicações, tais como: bauxita, utilizada no tratamento de frações de petróleo, por percolação; argilas tratadas por ácidos, empregadas no refino de frações de petróleo; e carvão de ossos, no refino do açúcar (Gallas, 1995). Na etapa de flotação, podem ser empregadas diferentes técnicas: flotação em coluna, a ar dissolvido, centrífuga. A flotação por ar dissolvido (FAD), de aplicação amplamente reconhecida no tratamento de efluentes líquidos, faz uso desse novo conceito de remoção e tem demonstrado ser eficiente no processo FPS (Tessele e Rubio, 1997; Santander, 1998).

O estudo de sorventes não tradicionais aplicados ao tratamento de efluentes tem apresentado bons resultados, destacando-se o uso de quitosanos, resíduos agrícolas, rejeitos da construção civil, bactérias, argilas, biomassa de plantas aquáticas e de minerais industriais. Estudos recentes empregando rejeitos de carvão (Santander, 1998; Féris *et al.*, 1998; Costa, 1998) mostraram altos índices de remoção (>90%) de íons de metais pesados (Cu, Zn, Ni) e óleos emulsificados. Da mesma maneira, a utilização de plantas aquáticas de água doce e macroalgas como bio-sorventes alternativos implica em alta cinética de sorção e seletividade para remoção de metais pesados (Schneider, 1998; Ribeiro, 2000; Figueira, 1998).

Por outro lado, tem sido constatado um certo grau de desconhecimento no setor mineiro-metalúrgico das alternativas hoje disponíveis. Apesar do aumento da conscientização ambiental, o setor industrial não domina o conhecimento de novas técnicas e materiais existentes. Enquanto a maior parte das empresas utiliza processos de baixa eficiência, outra emprega sistemas de alto custo e praticamente nenhuma delas otimiza as estações de

tratamento de efluentes de que dispõem. O investimento envolvido é com frequência fator restritivo para o uso de resinas de troca iônica ou carvão ativado como sólidos sorventes. Assim, o uso de materiais sorventes não tradicionais surge como alternativa de bom potencial para o desenvolvimento de técnicas e tecnologias eficientes e de baixo custo.

1.1 Objetivo geral

Estudo de um subproduto do beneficiamento de carvão (SBC) como sorvente não convencional e de baixo custo, aplicado à técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) de partículas sorventes (processo FPS-FAD) na remoção de poluentes em meio aquoso.

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- a) Seleção de sólidos sorventes: caracterização mineralógica, morfológica, química, física e físico-química dos SBCs produzidos pela Copelmi S.A., empresa mineradora de carvão do Rio Grande do Sul.
- b) Caracterização do processo de sorção de íons metálicos (Cu, Zn, Ni e Cr) em subprodutos do beneficiamento do carvão. Estudo de mecanismos de sorção e parâmetros envolvidos.
- c) Otimização do processo de flotação a ar dissolvido FAD.
- d) Avaliação da eficiência de remoção de poluentes em efluentes sintéticos e industriais pelo processo FPS-FAD.
- e) Pré-avaliação técnico-econômica de uma unidade de tratamento de efluentes pelo processo FPS-FAD.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A preocupação com meio ambiente torna-se diariamente uma constante nas atividades industriais. A preservação dos recursos naturais passa a ser prioridade à medida que há expansão e desenvolvimento permanente da indústria em diversos setores. Nesse sentido, órgãos ambientais procuram, na medida do possível, avaliar periodicamente a geração de cargas poluidoras pelas indústrias bem como as técnicas empregadas para evitar ou tratar tais emissões.

Fenômeno causado pela oxidação natural de minerais contendo enxofre quando expostos à ação da água e oxigênio, a drenagem ácida de minas de minérios e carvões constitui-se no maior problema ambiental associado às atividades de mineração. De forma semelhante, atividades industriais que envolvem a descarga de poluentes orgânicos (pesticidas, corantes e óleos) e inorgânicos (metais pesados) afetam o equilíbrio do meio ambiente e necessitam ser controladas.

Neste contexto, diferentes tecnologias podem ser aplicadas ao tratamento de efluentes líquidos, de acordo com a necessidade e a viabilidade econômica do setor industrial. Técnicas emergentes incluem osmose reversa, micro/nano/ultrafiltração, troca iônica, eletrodialise e técnicas envolvendo fenômenos de sorção e flotação.

2.1 Poluição hídrica industrial no RS

A Fundação de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – Rio Grande do Sul (FEPAM) realizou, no ano de 1997, um trabalho de quantificação das cargas poluidoras geradas pelas indústrias poluidoras do Rio Grande do Sul, a fim de contabilizar o lançamento de despejos líquidos provenientes do processo produtivo, lavagem de pisos, lavagem de equipamentos, com exceção de águas de refrigeração de circuito aberto.

O cadastro da Secretaria da Fazenda, referente ao ano de 1996, contém 47.939 atividades industriais no Estado. A FEPAM, por sua vez, possui 10.530 atividades industriais cadastradas. O registro contém informações como o tipo de produto fabricado, porte econômico, endereço, município, etc. e considera todas as atividades catalogadas. Através de consulta ao banco de dados desses órgãos e atualização de dados por laudos de análises das empresas, a entidade pôde classificar o potencial de poluição hídrica por municípios, tipologia industrial e índices de poluentes emitidos (FEPAM, 1997).

A Tabela 2-1 mostra a distribuição do número de indústrias com potencial poluidor hídrico para algumas atividades industriais de importância relevante no Estado.

Tabela 2-1. Distribuição do número de indústrias, com potencial poluidor hídrico para determinadas atividades industriais no RS (FEPAM, 1997).

Tipologia Industrial	Número de indústrias
Beneficiamento de fibras têxteis	23
Beneficiamento de pedras (mármore/granito/ardosia, etc.)	344
Curtume	95
Fabricação de artigos de cutelaria e ferramentas com galvanoplastia	3
Fabricação de artigos de cutelaria e ferramentas manuais	561
Fabricação de artigos diversos de metal	1113
Moveis de metal com galvanoplastia	189
Fabricação de peças e acessórios para máquinas diversas	390
Fabricação de produtos derivados do petróleo	8
Fabricação de recipientes metálicos	57
Lapidação de pedras preciosas e semipreciosas	141
Metalurgia com galvanoplastia	120
Prestação de serviços de galvanoplastia	2
Refinaria de petróleo	2
Siderurgia	2

2.1.1 Caracterização de despejos

Para a caracterização dos despejos inorgânicos, a FEPAM selecionou como parâmetros de análise de íons os parâmetros cromo total, ferro total e níquel, além de DQO e DBO. As concentrações desses parâmetros foram determinadas tanto para efluentes líquidos brutos, quanto para os tratados, para cada tipologia industrial.

A Tabela 2-2 apresenta as concentrações brutas atualmente encontradas no parque industrial do nosso Estado, ou seja, antes do sistema de tratamento de efluentes.

Tabela 2-2. Concentrações médias de poluentes encontradas no efluente gerado no processo produtivo de determinadas atividades industriais, em mg.L⁻¹.

Tipologia Industrial	DBO	DQO	Cr	Fe	Ni
Beneficiamento de pedras (mármore/granito/ardosia, etc.)	150,0	650,0	0,0	0,0	0,0
Lapidação de pedras preciosas e semipreciosas	0,0	207,9	0,2	14,0	0,0
Curtume	1780,0	5269,0	47,3	3,9	0,075
Curtume com curtimento ao tanino	1780,0	5268,0	0,0	4,1	0,0
Siderurgia	150,0	300,0	0,3	73,8	0,0
Fabricação de recipientes metálicos	65,6	262,5	0,0	5,3	18,8
Metalurgia com galvanoplastia	115,0	700,0	51,1	32,6	24,0
Prestação de serviços de galvanoplastia	115,0	700,0	51,1	32,6	24,0
Fabricação de artigos diversos de metal	65,6	262,5	0,0	5,4	0,1
Fabricação de máquinas e equipamentos diversos para galvanoplastia	115,0	700,0	51,1	32,6	24,0
Fabricação de peças e acessórios para máquinas diversas	115,0	700,0	51,1	32,6	24,0
Fabricação de material eletrônico com galvanoplastia	115,0	700,0	51,1	32,6	24,0
Fabricação de autopeças com galvanoplastia e fundição	115,0	700,0	51,1	32,6	24,0
Fabricação de artefatos ou componentes para calçados com galvanoplastia	115,0	700,0	51,1	32,6	24,0

As cargas de poluentes atualmente despejadas são oriundas de efluentes tratados ou parcialmente tratados das diversas indústrias e por efluentes ainda não tratados, das empresas em processo de licenciamento ambiental ou ainda sem processo na FEPAM, constituindo assim as cargas remanescentes. Para aquelas empresas que não possuem sistema de tratamento, as cargas remanescentes são idênticas às cargas brutas. Esse levantamento considerou a diferença entre as condições de efluentes antes e após o tratamento, verificando a redução de cargas poluidoras com o tratamento.

2.1.2 Análise de dados

Os resultados da pesquisa mostram que, de acordo com a distribuição do número de indústrias com potencial hídrico, por município no Estado, observa-se que Porto Alegre e

Caxias do Sul possuem a maior concentração industrial, cada uma com 11% do total do Estado para esse potencial.

No que diz respeito à geração de cromo, as metalúrgicas (segundo classificação da FEPAM, esse grupo inclui as atividades de metalurgia e galvanoplastia) apresentam a maior contribuição de carga remanescente (44% total do Estado), seguida pelos curtumes e acabamentos em couros (39% do total gerado no Estado). As maiores concentrações estão nos municípios de Caxias do Sul, onde se localiza grande parte de metalúrgicas, e Novo Hamburgo, sede de curtumes sem tratamento adequado.

Considerando a distribuição da carga metálica composta pela trilogia Cr, Fe e Ni, o município de Charqueadas concentra a maior carga, devido à presença de uma grande indústria siderúrgica, seguido de Caxias do Sul e Sapucaia do Sul.

Em relação ao lançamento de cargas contendo níquel, Porto Alegre e Caxias do Sul apresentam-se nos primeiros lugares, devido à elevada concentração de indústrias metalúrgicas nessas regiões.

Pode-se observar, portanto, que as empresas de metalurgia de transformação e galvanoplastia contribuem em grande escala para aumentar o grau de poluição hídrica no Estado. Mesmo com a aplicação de estações de tratamento de efluentes, as concentrações remanescentes não são satisfatórias para o lançamento desses em corpos d'água.

2.1.3 Indústrias do setor metalúrgico

As metalúrgicas e galvanoplastias possuem fundamental importância na fabricação de produtos tais como acessórios sanitários, peças automotivas, talheres, ferramentas, etc. e no tratamento de superfícies (cromagem, zincagem, douramento, etc.) que melhoram a qualidade técnica e a aplicabilidade desses materiais. As atividades dessas empresas envolvem a geração de efluentes líquidos e resíduos sólidos, que contêm cianetos e metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cr, Fe).

De acordo com um levantamento realizado pela FEPAM e Centro Nacional de Tecnologia Limpas (CNTL), o total de metalúrgicas e galvanoplastias no Rio Grande do Sul é de aproximadamente 540. Empresas como Aços Finos Piratini S.A., Obispa Metalurgia Ltda., Calçados Azalea S.A., Eberle S.A., Enxuta S.A., Tramontina, Metalúrgica Estal Ltda., Hércules S.A. Fab. de Talheres, Gerdau S.A., Taurus Ferramentas Ltda. e Metalúrgica Mor S.A. fazem parte desse quadro. De todas as empresas cadastradas pelos órgãos ambientais, 98% tratam seus efluentes por métodos convencionais de precipitação, sedimentação e filtração do lodo. Menos de 2% emprega colunas de troca iônica, geralmente como polimento

do efluente tratado (etapa posterior ao tratamento por métodos convencionais) e um número mínimo de empresas aplica eletrodiálise juntamente com troca iônica no tratamento. Essa situação mostra que o emprego de novas técnicas não é fato comum e que o custo envolvido constitui-se em fator limitante, já que a aplicação dessas ainda consiste em um alto investimento.

Assim, a constante procura por processos de tratamento de efluentes de baixo custo sem geração de lodo ou quantidades mínimas desse em que seja possível reciclar a água de processo torna-se fundamental nos dias atuais (Bernardes *et al.*, 1996).

2.2 Drenagem ácida de minas

Águas ácidas geradas em depósitos de minérios sulfetados e carvões são caracterizadas principalmente por um baixo pH e concentrações significativas de íons metálicos como ferro, zinco, cobre, manganês, alumínio, cádmio, cálcio, magnésio, e sódio. Esses depósitos possuem pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), enargita (CuAsS_4), esfalerita (ZnS) e galena (PbS), entre outros minerais contendo enxofre, onde a acidez é produzida por reações geoquímicas envolvendo oxidação, lixiviação, dissolução de metais e exposição ao ar e à água (Deorkar e Tavlarides, 1998).

A drenagem ácida de minas (DAM) é resultado da oxidação natural de minerais contendo enxofre quando expostos à ação combinada do oxigênio e da água, considerada como o maior problema ambiental associado às atividades de mineração. As principais fontes de poluição em minas de carvão são as águas de lavagem, de extinção das coquearias e das bacias de finos, constituídos normalmente de rejeitos piritosos. As minas abandonadas, embora não descarreguem poluentes, afetam a hidrologia, geologia, topografia, clima, métodos de mineração e distribuição dos sulfetos minerais (IPH, 1981; Corseuil, 1984).

A exploração e o consumo de carvão mineral causam a degradação da qualidade dos recursos hídricos nas regiões carboníferas do sul do Brasil. As análises químicas realizadas em efluentes das minas de carvão do Rio Grande do Sul e Santa Catarina apresentam baixos valores de pH, alta acidez e elevado teor de ferro ferroso, resultantes da inexistência de qualquer tipo de tratamento (De Luca e Corseuil, 1983).

O método mais utilizado mundialmente para tratamento da DAM é a neutralização com cal, cuja desvantagem é a produção de grande volume de lodo de baixa densidade e de difícil desague (Corseuil, 1984). A evaporação, eletrodiálise e a troca iônica constituem-se em alternativas ainda economicamente inviáveis para as empresas. Por outro lado, o processo de

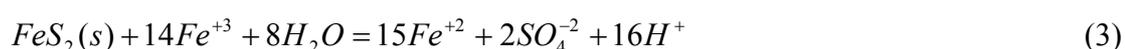
adsorção em carvão ativado, estudado por De Luca e Corseuil (1983), mostrou custo acessível e índices satisfatórios de remoção de acidez, condutividade e ferro bivalente.

Técnicas preventivas e de controle da DAM devem ser aplicadas, visando evitar o contato dos sulfetos com oxigênio e água. Técnicas de remediação envolvem a instalação de mantas impermeabilizantes e coberturas para os depósitos de minério, a coleta da DAM e neutralização, tratamento físico-químico das águas contaminadas, realização de um melhor planejamento das atividades de mineração e disposição de rejeitos, segregação de águas de sub-solo, recirculação da água de lavagem do carvão e uso de bacias de retenção de finos da lavagem (Kontopoulos, 1998; De Luca e Corseuil, 1983).

A oxidação de minerais contendo enxofre ocorre em uma série de reações sucessivas envolvendo mecanismos diretos e indiretos: algumas reações resultam na geração de acidez, enquanto outras acarretam a dissolução de metais pesados. A pirita (FeS_2) é o principal mineral responsável pelo desencadeamento dessas reações. Tal mineral, normalmente estável e insolúvel, quando exposto a intempéries, solubiliza-se parcialmente. Essa dissolução é acompanhada pela redução do O_2 dissolvido e a reação de oxidação da pirita pode ser descrita como:



Na presença de oxigênio, há oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} e, sendo o pH da solução resultante superior a 3, Fe^{+3} é solubilizado e precipita como hidróxido (vide reação 2). Além disso, o ferro trivalente pode reagir indiretamente com a pirita, como mostra a reação 3.



Apesar da pirita ser o mineral predominante nesse processo de oxidação, os demais sulfetos também contribuem para a geração de acidez e dissolução de metais pesados (vide relações 4 e 5) (Deorkar e Tavlarides, 1998; Kontopoulos, 1998).



A solubilidade dos íons Cd^{+2} , Zn^{+2} e Ni^{+2} é alta em valores de pH abaixo de 7. Por esse motivo, esses metais não irão precipitar, mas sim contribuir para a contaminação das águas.

A oxidação da pirita também pode ocorrer por ação do metabolismo de bactérias, especialmente em valores de pH inferiores a 4. Bactérias do gênero *Thiobacillus* incluem as espécies *Thiobacillus ferrooxidans* (*Th.f.*), que consistem nos microorganismos comumente envolvidos na oxidação do sulfeto. Os mecanismos de oxidação envolvem reações

metabólicas diretas e indiretas: reações diretas requerem contato físico entre as bactérias e as partículas; reações indiretas não demandam contato físico e por essa razão são as principais responsáveis pela oxidação em fase aquosa do Fe^{+2} a Fe^{+3} (Kontopoulos, 1998).

Uma vez gerada na fonte, a DAM tende a se estender por todo o ecossistema próximo, provocando um grande número de reações e fenômenos físico-químicos em série. Além da precipitação de hidróxidos metálicos que se depositam ao longo do caminho do fluxo das águas percoladas e daqueles que permanecem suspensos em solução, outros fenômenos estão envolvidos na migração da drenagem ácida a partir da fonte:

- Adsorção de íons de metais pesados em superfícies de partículas minerais como argilas no solo e hidróxidos férricos e jarositas produzidos in-situ por neutralização da DAM;
- Reações de troca iônica;
- Complexação metálica por substâncias húmicas do solo;
- Precipitação como sulfetos insolúveis quando íons livres em solução entram em contato com íons S^{-2} .

Finalmente, águas ácidas contidas nos poros de rejeitos podem migrar para a superfície por ação capilar e; evaporação da água pode causar precipitação dos sais existentes na superfície dos sólidos (Kontopoulos, 1998).

2.3 Poluentes orgânicos

Pesticidas, corantes e óleos constituem-se nos exemplos mais conhecidos de poluentes orgânicos, que não são necessariamente tóxicos, porém sua descarga nos solos ou nos recursos hídricos afeta o equilíbrio ambiental. A presença de óleos e corantes em águas superficiais prejudica o crescimento dos organismos aquáticos em função da falta de iluminação e da diminuição do oxigênio dissolvido na água.

Conforme a natureza de produção industrial, tais poluentes podem ser discriminados da seguinte forma (Santander, 1998; Projeto FAPERGS-LTM n. 96/1771.0):

- a) Exploração de petróleo, terminais e refinarias: hidrocarbonetos, álcoois, éteres, fenóis, sulfeto de carbono, ácidos sulfônicos.
- b) Beneficiamento de ágatas e ametistas: óleos de origem mineral, corantes orgânicos, etc.
- c) Tratamento de minérios metálicos e não metálicos e metalurgia extrativa: solventes orgânicos de processos de extração por solventes, reagentes de flotação: espumantes, coletores e modificadores de superfície.
- d) Metalurgia: óleos de “corte”, solventes, lavagem de máquinas e peças.

- e) Química e petroquímica: óleos e graxas diversos, emulsões, reagentes orgânicos, tensoativos.
- f) Indústria têxtil: amido, ceras, detergentes, corantes, álcoois, ácido acético, metilcelulose, carboximetilcelulose.
- g) Curtimento: óleos de origem animal, tanino.

No Rio Grande do Sul, efluentes líquidos contendo corantes orgânicos são descartados por indústrias que utilizam tintas e pigmentos para tingir seus produtos (indústrias têxteis e de beneficiamento de pedras preciosas ou semi-preciosas). O RS destaca-se pela produção de ágatas e ametistas. A matéria-prima é obtida de diversos garimpos, sendo a ágata explorada na região do Alto Jacuí e a ametista na região do Alto Uruguai. Os municípios de Soledade, Salto do Jacuí e Lageado concentram o maior número de indústrias de processamento de pedras preciosas do Estado (Projeto FAPERGS-LTM n. 96/1771.0).

Diversos são os métodos de tingimento aplicados na coloração artificial de ágatas. Entre esses, o emprego de corantes orgânicos (anilinas) têm crescido substancialmente em função do baixo custo e da diversidade de tons que podem ser obtidos. Como decorrência do processo produtivo, há geração de volumes de efluentes que podem chegar a até 10 m³/dia em determinadas fábricas.

De uma forma geral, a emissão de corantes e óleos encontra-se acima dos padrões previstos na legislação vigente, o que torna visível a necessidade do surgimento de tecnologias simples, que possibilitem eficiência e um custo acessível.

2.4 Tecnologias de tratamento de efluentes líquidos

Os sistemas de tratamento de efluentes industriais a serem implementados devem ser simples, eficientes e economicamente viáveis. Os custos envolvidos e as exigências cada vez mais restritivas impostas por órgãos ambientais são fatores determinantes para o projeto e viabilidade dessas unidades.

Como conseqüência da constante procura por tecnologias inovadoras pode-se destacar algumas técnicas emergentes de grande potencial, apresentadas na Tabela 2-3 (Rubio, 1998).

Tabela 2-3. Técnicas emergentes no tratamento de efluentes líquidos.

Técnicas	Generalidades
Extração por solventes	Extração com agentes quelantes em meios apolares. Altos custos de operação e capital; tecnologia bem estabelecida.
Sorção em leito fluidizado	Adsorção otimizada em carvão ativado, biomassa ou resina (Nesbitt e Petersen, 1994).
Eletrólise, eletrosmose, eletrocinética	Eletroquímica aplicada na remoção de elementos poluentes.
Cristalização	Saturação induzida de soluções. (Demopoulos, 1996)
Separação magnética	Remoção de poluentes através da utilização de partículas magnéticas adsorventes (Ito, 1985).
Floculação hidrofóbica	Remoção de surfactantes iônicos através da interação entre esses reagentes e polímeros de baixo peso molecular. Separação por precipitação-sedimentação (Bustamante, 1996).
Bioremediação	Degradação microbiológica de poluentes (Smith e Misra, 1991; Smith e Holmes, 1995).
Oxidação por fotólise ou aeração	Destrução de complexos cianurados (Young <i>et al.</i> , 1995).

Técnicas conhecidas para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos são brevemente descritas a seguir.

2.4.1 Osmose reversa

Esse processo, também conhecido por hiperfiltração, constitui-se na passagem de sólidos dissolvidos através de uma membrana semipermeável sob a aplicação de uma pressão maior do que a pressão osmótica dos componentes dissolvidos na solução. Essencialmente apenas moléculas de água podem passar através dessas membranas, apesar de gases dissolvidos e alguns solutos orgânicos hidrofílicos de baixo peso molecular poderem também permear (Smith, 1995). Essa tecnologia é muito utilizada no tratamento de efluentes contendo óleos e graxas e no processo de remoção de sais e matéria orgânica dissolvida na água.

Aplicações da osmose reversa incluem tratamento de poluentes como arsênio, asbestos, pesticidas, chumbo, mercúrio, nitratos e sulfatos. Entre as tecnologias de membranas existentes, essa é a mais utilizada industrialmente. Desvantagens desse processo incluem o alto custo de investimento e operação, necessidade de pré-tratamento do efluente para evitar obstrução dessas e ataque químico por reagentes e o curto tempo de vida útil das membranas (Long, 1997; Noble e Stern, 1995; Scott, 1995).

2.4.2 Micro/nano/ultrafiltração

Nesses processos, um diferencial de pressão é aplicado através do filtro para manter o fluxo de fluido, quando o líquido resultante encontra-se livre de sólidos suspensos (partículas, bactérias, solutos orgânicos tóxicos ou sais dissolvidos). Na filtração convencional esses particulados tendem a permanecer em solução.

Os processos de micro/nano/ultrafiltração diferenciam-se pelo tamanho do poro da membrana. No caso da microfiltração, membranas com poro inferior a 0,1 μm são comercialmente disponíveis. As membranas utilizadas na ultrafiltração apresentam poros menores, removendo com facilidade cor e algumas partículas de vírus e bactérias, além de proteínas. A ultrafiltração é a tecnologia mais recente desenvolvida e o tamanho dos poros é na ordem de nanômetros (Smith, 1995).

Fator fundamental para a eficiência do processo é a escolha da membrana. A limpeza dessas membranas deve ser periódica, implicando no uso de diferentes reagentes, para os quais o material deve apresentar resistência significativa (Long, 1997; Noble e Stern, 1995; Scott, 1995). Outras desvantagens a considerar são os altos custos de investimento e operação e problemas com a remoção de microrganismos e óleo. Apesar dessas desvantagens essas técnicas podem ser aplicadas em diferentes atividades industriais:

- Filtração de particulados em fluxos de gases e líquidos em indústrias químicas, biológicas, farmacêuticas e de alimentos;
- Tratamento de águas;
- Produtos farmacêuticos e cosméticos;
- Tratamento de efluentes líquidos industriais.

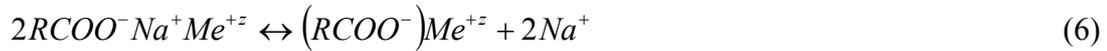
2.4.3 Troca iônica

Esse processo consiste na troca de íons entre uma solução e um corpo sólido insolúvel em contato com ela. Esse sólido deve possuir uma estrutura aberta e permeável, de maneira a possibilitar o fluxo dos íons presentes no efluente. Aplicações potenciais da troca iônica são: produção de água industrial de alta qualidade, recirculação da água de processo, recuperação de materiais valiosos (como ouro ou urânio), remoção de elementos tóxicos de resíduos líquidos aquosos (Cu, Zn, Ni e Cr) e purificação final de efluentes tratados com a utilização de membranas seletivas.

Neste contexto, as resinas quelantes representam uma importante categoria dos copolímeros sintéticos de ampla aplicabilidade na remoção seletiva de íons metálicos. O copolímero é composto normalmente por estireno-divinilbenzeno e o agente quelante é um

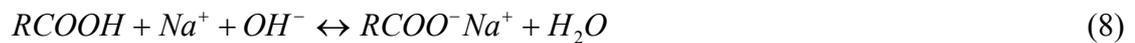
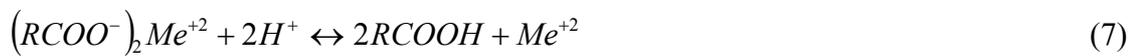
grupo funcional (tiol, ácido iminodiacético, etc.) que forma fortes complexos com os íons. Exemplos dessas aplicações são a recuperação de urânio a partir da água do mar, de gálio e de mercúrio em efluentes industriais (Ferreira, 1998).

A reação abaixo constitui-se em um exemplo de descrição do processo (Eldridge, 1995):



Onde R representa a matrix da resina e Me^{+z} o íon metálico removido.

As resinas após utilização são usualmente regeneradas com banhos ácidos objetivando a formação de uma solução concentrada do sal metálico recuperado. A regeneração pode ser descrita pela reação 7, sendo que a forma ácida da resina retorna à forma sódica pela eluição com álcalis (vide reação 8).



Resinas sintéticas são normalmente empregadas em leitos fixos, da mesma forma que sólidos adsorventes em plantas de adsorção. A viabilidade econômica de implantação dessa técnica como processo de separação depende principalmente do custo da resina, da dimensão da planta industrial, grau de automação necessário, custo da regeneração e pré-tratamento das resinas e de disposição dos resíduos (Hartinger, 1994; Long, 1997; Noble e Stern, 1995; Scott, 1995).

Segundo Eldridge (1995), comparado ao método convencional de precipitação-sedimentação, a vantagem da troca iônica consiste na possibilidade de recuperação total da água, dos sais metálicos ou ambos. Apesar do custo de investimento ser superior ao da técnica convencional, os custos operacionais podem ser inferiores aos de armazenamento de lodo.

2.4.4 Eletrodialise

A eletrodialise é uma técnica baseada no processo de separação por membranas, no qual a separação parcial dos componentes eletrolíticos de uma solução iônica é induzida por uma corrente elétrica (Strathmann, 1995). Essa técnica consiste na utilização de células compostas por séries de membranas catiônicas e aniônicas intercaladas entre um cátodo e um ânodo. Quando uma solução contendo íons é bombeada através dessas células, e um potencial elétrico é estabelecido entre o ânodo e o cátodo, os cátions migram para o cátodo e os ânions migram para o ânodo. Os cátions passam facilmente através da membrana de troca iônica catiônica carregada negativamente, entretanto são retidos pela membrana aniônica carregada

positivamente. Da mesma forma, os ânions passam pela membrana aniônica e são retidos pela catiônica. Como resultado, obtém-se um aumento na concentração em compartimentos alternados, originando um fluxo concentrado e um diluído de solução. A força motriz desse processo é o potencial aplicado entre o ânodo e o cátodo.

Importantes aplicações desse processo incluem o tratamento de efluentes contendo metais pesados, a retirada de sal da água do mar e deionização de água de consumo. A viabilidade técnica da eletrodialise, ou seja, a sua capacidade de separação dos íons de outras substâncias, é determinada principalmente pelas propriedades das membranas utilizadas. A viabilidade econômica do processo é função dos custos operacionais, os quais dependem diretamente dos custos de investimento (Noble e Stern, 1995).

2.4.5 Absorção e adsorção

Sorção é o termo genérico que envolve tanto os fenômenos de adsorção (processo de concentração de um soluto em uma superfície ou interface) quanto à absorção (processo que ocorre pela interpenetração de um soluto em outra fase) (Perry, 1984; Weber, 1972). Esse processo pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido. A fase que sorve é chamada sorvente e qualquer substância que seja sorvida é denominada sorbato.

A adsorção em sólidos sorventes tem grande significado na área ambiental, já que esse processo permite remover de forma efetiva os poluentes de fluxos gasosos e líquidos. Devido ao alto grau de purificação que pode ser atingido, a adsorção é muito utilizada no final da seqüência do tratamento de efluentes. Carvão ativado, por exemplo, tem sido tradicionalmente aplicado para a remoção de odor, gosto e coloração causados pela presença de elementos traço. A alta capacidade de sorção desse sólido, assim como a sua versatilidade têm expandido seu campo de utilização no tratamento de inúmeros processos industriais (Kenneth *et al.*, 1991).

O emprego de sólidos sorventes não convencionais em processos de condicionamento de águas residuárias está sendo amplamente estudado (Féris, 1998; Costa, 1998; Schneider, 1995; Bailey *et al.*, 1999). A utilização de subprodutos industriais com boas características sorventes implica na diminuição de custos do processo de tratamento.

A sorção de uma solução em um sólido ocorre como resultado das propriedades características para um dado sistema sólido-solvente-soluto, ou da combinação desses. Torna-se fundamental distinguir as diferentes forças atuantes no fenômeno superficial. A sorção

pode ocorrer devido à presença de forças hidrofóbicas, atração elétrica entre soluto e sorvente, forças de van Der Waals ou simplesmente produto de uma reação química.

A adsorção física, resultante da aplicação de forças de London e van Der Waals, caracteriza-se por uma baixa energia de adsorção. Nesse caso, a molécula sorvida não é fixa em um sítio específico da superfície e pode mover-se livremente na mesma. De forma contrária, a adsorção química exige alta energia de adsorção, já que o adsorbato forma fortes ligações nos centros ativos do adsorvente. A energia livre de adsorção é resultante do somatório independente das contribuições de interações eletrostáticas, químicas (complexação, quelação, etc.), pontes de hidrogênio e forças de dispersão (London e van Der Waals) (Chikazawa e Takei, 1997; Weber, 1972). Entretanto, no conceito moderno das forças de adsorção, hoje são incluídas as forças (físicas) hidrofóbicas.

A biossorção, apesar de não ser uma tecnologia estabelecida, surge como alternativa e baseia-se na interação dos íons na interface biomassa/meio aquoso. O sorvente pode ser biomassa viva ou morta, particulada ou compactada. A separação pode ocorrer em colunas empacotadas, leitos fluidizados ou na forma de discos de filtração, implicando na regeneração do sólido ou na sua adequada disposição.

2.4.5.1 Mecanismos de sorção em interfaces mineral-água

Superfícies minerais de óxidos e silicatos em contato com a água são carregados eletricamente devido à ionização dos grupos funcionais MeOH (Me representa o íon metálico na superfície mineral). A magnitude e sinal dessa carga superficial variam com o pH da solução, onde íons carregados positiva ou negativamente em solução acumulam-se em uma camada difusa ou perto da interface carregada.

A sorção na interface mineral-água pode envolver reações posteriores de alguns desses íons (sorbato) com sítios MeOH na superfície mineral (sorvente), resultando na perda de uma ou mais moléculas de água a partir do íon sorbato e a formação de uma ligação química relativamente forte entre sorbato e sorvente. Esse processo é conhecido como adsorção específica ou sorção química, e as espécies adsorvidas são referidas como um complexo de esferas internas. Uma interação mais fraca pode ocorrer entre o íon hidratado e a superfície mineral na qual as águas de hidratação são retidas (Fuerstenau e Palmer, 1974). Nesse caso o sorbato não está ligado diretamente à superfície e a atração deve-se principalmente às forças coulômbicas de longo alcance e pontes de hidrogênio. Esse tipo de adsorção é chamado não específica e as espécies adsorvidas são referidas como complexo de sorção de esferas externas.

A sorção também pode envolver a formação de um precipitado na superfície mineral, caracterizado por uma estrutura tridimensional, que pode ser cristalina ou não. Quando o precipitado consistir em espécies químicas derivadas tanto da solução aquosa quanto da dissolução mineral, esse é referido como co-precipitado.

No que diz respeito à absorção, essa se refere a qualquer processo de sorção no qual o adsorbato é incorporado à estrutura cristalina do adsorvente, incluindo a formação de uma solução sólida por co-precipitação ou difusão no estado sólido. Ilustrações esquemáticas dos complexos superficiais resultantes desses processos são mostrados na Figura 2-1.

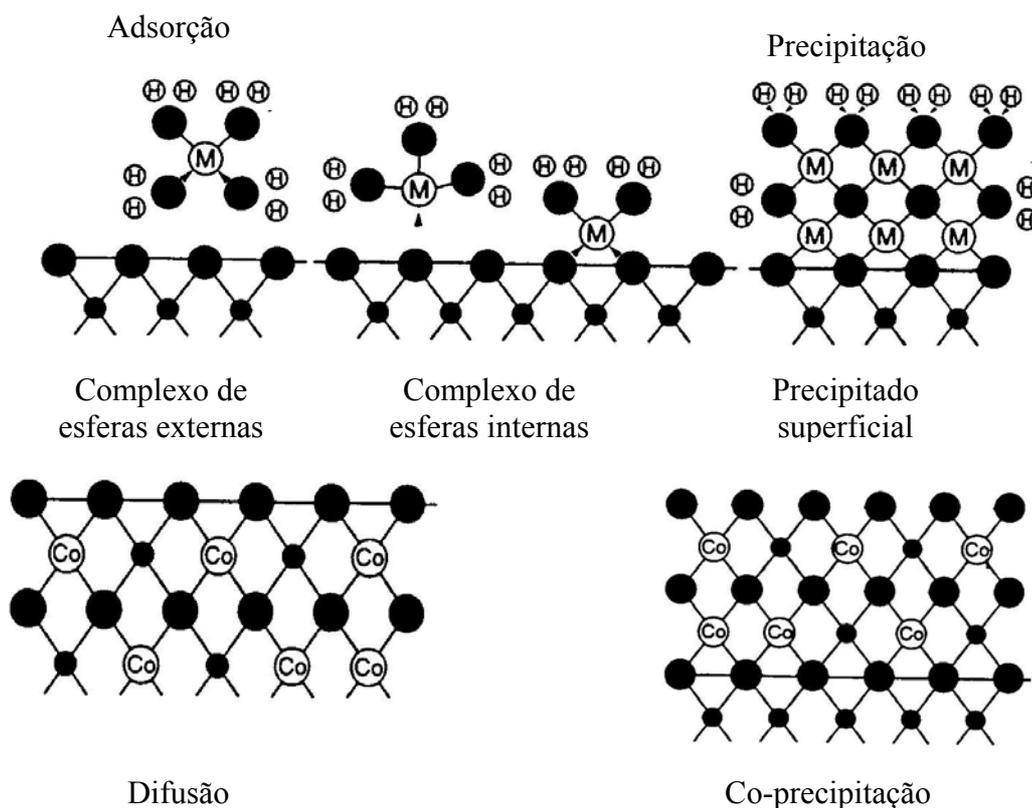


Figura 2-1. Possíveis complexos de sorção na interface mineral-água (representada pela linha horizontal – solução aquosa acima, substrato mineral abaixo). Os círculos pretos maiores representam oxigênios e círculos pretos menores representam íons metálicos no mineral. Os círculos grandes M representam íons metálicos aquosos, e os círculos menores H representam protons. Diferentes modos de sorção envolvendo adsorção, precipitação e absorção (difusão e co-precipitação) são mostrados. Complexos de adsorção de esferas internas e externas são mostrados, incluindo dois modos diferentes de ligação de esferas internas. As figuras representando a difusão e a co-precipitação mostram dois modos de absorção de Co em CaCO_3 (calcita) (Brown *et al.*, 1995).

Um complemento necessário a estudos macroscópicos de sorção são experimentos microscópicos, capazes de oferecer de forma direta, informações em nível molecular da natureza de superfícies minerais hidratadas, o modo ou mecanismo de sorção, as estruturas

geométricas e eletrônicas do complexo de sorção, incluindo o estado de oxidação e a dupla camada elétrica.

2.4.5.2 Estudos macroscópicos de sorção em interfaces mineral-água

Entre os métodos macroscópicos mais comuns utilizados nos estudos de sorção de íons aquosos em sólidos é a medida da sorção de espécies aquosas em função do pH da solução e força iônica sob temperatura e pressão constantes, em forma de isotermas de sorção.

Geralmente, a sorção de ânions em superfícies de óxidos e silicatos é caracterizada pelo aumento de sorção com a diminuição do pH. A sorção de ânions nesses sólidos resulta normalmente no aumento do pH da solução. Essas observações sugerem uma troca do ânion por um hidróxido superficial.

A sorção de cátions em superfícies de óxidos e silicatos é tipicamente baixa em baixos valores de pH, aumentando com o aumento desse, comportamento reverso ao dos ânions. O pH da solução normalmente diminui quando cátions são adsorvidos nessas superfícies, sugerindo uma troca com um ou mais prótons do sítio superficial. Assim, com o aumento de concentração do cátion na solução em contato com o sólido, eventualmente a solução se tornará saturada em relação fase sólida contendo o cátion (Brown *et al.*, 1995).

2.4.5.3 Materiais sorventes

Materiais sorventes têm sido aplicados a uma grande gama de processos de separação, onde as tecnologias atuais visam combinar custo acessível com alta eficiência de operação. Esses sólidos podem ser utilizados uma vez e descartados ou, o que é mais comum, utilizados de forma regenerativa em vários ciclos. Assim, torna-se fundamental a utilização de sorventes de baixo custo e boa capacidade de adsorção.

Os sorventes comerciais dividem-se basicamente em três grupos: alumina ativada, sílica gel e carvão ativado (Keller II e Anderson, 1987). Além desses, materiais naturais disponíveis em larga quantidade ou rejeitos industriais surgem como alternativa viável na utilização em processos de tratamento de efluentes líquidos. Ainda, devido a seu baixo custo, podem ser dispostos sem cara regeneração.

Como a adsorção é um fenômeno diretamente relacionado às características superficiais do sólido, os adsorventes mais utilizados possuem grande área superficial por unidade de massa. Esse intervalo pode ficar entre 100 a 3000 m².g⁻¹, sendo que os materiais comerciais comumente utilizados possuem áreas entre 300 e 1200 m².g⁻¹ (Keller II e Anderson, 1987).

Fatores relevantes na seleção de materiais sorventes incluem o grau de processamento requerido e a disponibilidade desses recursos. Um sorvente pode ser considerado de baixo custo quando requer pouco processamento, é abundante na natureza, ou consiste em um subproduto industrial, sendo que uma melhor capacidade de sorção pode ser compensada pelo custo de processamento adicional (Bailey *et al.*, 1999).

A seguir são apresentados em detalhe diferentes sorventes, tanto os alternativos de baixo custo quanto aqueles comumente obtidos de forma comercial.

a) Cascas de árvore e materiais ricos em tanino

A indústria madeireira é responsável pela geração de cascas de árvore e materiais ricos em tanino como subprodutos. Esses materiais são sorventes efetivos devido à troca iônica, que ocorre à medida que cátions deslocam grupos hidroxil fenólicos adjacentes, formando um quelato.

A desvantagem do uso desse material é que a presença de tanino implica na alteração da cor do líquido tratado, o que encarece o processo, já que se torna fundamental o pré-tratamento químico das cascas.

Vários autores estudaram a aplicação de outros subprodutos ricos em tanino no tratamento de efluentes. A Tabela 2-4 apresenta alguns exemplos.

Tabela 2-4. Materiais sorventes ricos em tanino aplicados ao tratamento de efluentes.

Material sorvente	Contaminante	Referência
Casca de amendoim	Cd, Cu, Hg, Pb	Randall <i>et al.</i> (1974)
Pó de café	Cd, Cr ⁺⁶	Orthan e Büyükgüngör (1993)
Diferentes tipos de madeira	Pb, Cd, Cu, Ni	Sabadell e Krack (1975)

b) Lignina

A lignina é extraída do liquor preto, subproduto proveniente da indústria do papel. Estudos realizados por Srivasta *et al.* (1994), citado por Bailey *et al.* (1999), mostraram a alta capacidade de adsorção de chumbo e zinco (1587 mg.g⁻¹ para Pb e 73 mg.g⁻¹ de Zn a 30⁰C).

c) Quitina e quitosan

Reconhecida por diversos autores como sorvente de alta capacidade, a quitina é a segunda matéria-prima orgânica mais abundante na natureza depois da celulose. Esse biopolímero é encontrado principalmente em esqueletos de camarões e nas paredes celulares de alguns fungos (Juang *et al.*, 1999), consistindo em um subproduto da indústria de enlatados de camarão.

Mais importante que a quitina é a quitosan, produzida quimicamente a partir da quitina. A quitina é um amino polissacarídeo, sendo que a quitosan apresenta os grupos amina

livres, responsáveis pela alta capacidade de sorção de metais pesados (Juang *et al.*, 1999; Kurita, 1998). Estudos de sorção de vanádio realizados por Jansson-Charrier *et al.* (1996) mostraram que é possível atingir acumulação de 400 mg.g^{-1} , sendo a adsorção influenciada principalmente pelo pH, tamanho de partícula e concentração total de metal em solução.

d) Biomassa

O processo de biossorção pode ser definido como a remoção de metais pesados ou qualquer outro composto, de solução aquosa por um material biológico. Materiais biológicos incluem microorganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos, com algas e plantas aquáticas. Mecanismos possíveis de ocorrência de acumulação de metais pesados nesses sorventes envolvem a troca iônica e a adsorção eletrostática (Schneider, 1995).

A biomassa seca acumula metais pesados de forma igual ou maior do que células vivas. No caso de células vivas, a sorção está limitada à tolerância de metais pelos microorganismos, o que não acontece com a biomassa morta.

Em relação às bactérias, a superfície dessas células é aniônica devido à presença de grupos ionizados nos polímeros das paredes celulares (grupos carboxila e fosforila), os quais atraem os íons metálicos (Juang *et al.*, 1999; Schneider, 1995).

Fungos e algas igualmente apresentam boas características sorventes. Apresentam fácil cultivo, podendo gerar grande quantidade de biomassa. Além disso, indústrias como a de ácido cítrico, álcool e cerveja são responsáveis pelo descarte desses materiais como subprodutos, tornando-os de baixo custo (Juang *et al.*, 1999).

No que diz respeito aos macrófitos aquáticos, estudos anteriores realizados por Schneider (1995) mostraram que esses possuem elevadas áreas superficiais (valores entre 250 e $415 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), apresentando alta capacidade de sorção de elementos como Cu, Zn e Ni. De forma semelhante, estudos conduzidos por Ribeiro *et al.* (1998) mostraram que a biomassa morta de macrófitos aquáticos (*Salvinia* sp) sorve satisfatoriamente óleos emulsificados e corante azul de metileno.

e) Zeolitas

Zeolitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos, com uma área superficial interna muito elevada na forma de microporos de geometria fixa (Zouboulis *et al.*, 1991; García-Sánchez *et al.*, 1999). Podem ser encontrados tanto na forma natural, quanto sintética. Depósitos desse mineral ocorrem em abundância no mundo, atribuindo vantagens econômicas à sua utilização.

As propriedades de adsorção das zeolitas são decorrentes da sua capacidade de troca iônica e adsorção. Estruturalmente, as zeolitas são complexas, formadas de cadeias

tetraédricas de infinita extensão de AlO_4 e SiO_4 ligadas umas às outras pelos oxigênios compartilhados (Keller II e Anderson, 1987; Dyer, 1995). Sódio, cálcio, potássio e outros íons intercambiáveis ocupam sítios dentro da estrutura e podem ser substituídos por metais pesados (Tessele e Rubio, 1997). Estudos realizados por vários autores demonstram o potencial desse sólido como sorvente de metais pesados (Tessele e Rubio, 1997; Zoubolis *et al.*, 1991; Bailey *et al.*, 1999; Keller II e Anderson, 1987).

f) Argilas

Argilas são silicatos que, assim como as zeolitas, possuem uma estrutura de carga negativa, neutralizada pela adsorção de espécies carregadas positivamente. Esses minerais apresentam elevada área superficial (superior a $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e são divididos basicamente em três grupos: caulinitas, micas e esmectitas. Entre essas, a montmorilonita (tipo de esmectita) apresentam os menores cristais, a maior área superficial e maior capacidade de troca iônica. Diversos autores reportam estudos de sorção de metais pesados em argilas, demonstrando o alto potencial desses minerais como sólidos sorventes (Fuerstenau e Palmer, 1976; Bradbury e Baeyens, 1997; Morrissey e Grismer, 1999; Suraj *et al.*, 1998).

g) Carvão ativado

A adsorção de poluentes por carvão ativado tem sido objeto de estudo de diversos autores. Essa técnica envolve a adsorção de espécies iônicas ou particuladas por adsorção hidrofóbica. A eficiência é variada, dependendo do elemento a ser removido, da composição do efluente e do pH empregado (Maruyama *et al.*, 1975; Netzer e Hughes, 1984).

Netzer e Hughes (1984) investigaram o comportamento de diferentes carvões comerciais na remoção de cobalto, cobre e chumbo, onde concluíram que valores de pH acima de 4 favorecem a adsorção e que tempos de contato entre 30 min e 2 h são necessários para atingir rendimento máximo. Mc Carty *et al.* (1979) estudaram a adsorção de diferentes metais pesados, obtendo melhores resultados para cromo, cobre e chumbo. Leyva-Ramos *et al.* (1997) desenvolveram estudos a fim de verificar o efeito da temperatura e do pH da adsorção de cádmio. Em outra pesquisa, o tratamento de carvões ativados comerciais com SO_2 e H_2S sob diferentes condições de temperatura prévio à adsorção dos metais foi estudado por Gomes-Serrano *et al.* (1998), mostrando alta eficiência para remoção de mercúrio.

O processo, apesar de apresentar problemas de disposição e/ou regeneração do carvão já utilizado, tem sido amplamente empregado para remover compostos orgânicos e inorgânicos de águas de abastecimento, esgotos e águas de processamento industrial (Gomes-Serrano *et al.*, 1998). Essa técnica apresenta boa eficiência na remoção de compostos que

produzem gosto, cor e odor, além de herbicidas, aromáticos polinucleados e plastificantes tóxicos (Corseuil, 1984).

h) Alumina ativada

Manufaturados industrialmente, esses sorventes são compostos por Al_2O_3 , nos quais a área superficial é gerada pela remoção da água que constitui aluminas hidratadas. A estrutura porosa e química de superfície promove alta eficiência em processos de secagem industriais.

Alumina ativada possui elevada afinidade pela água, produzindo gases com ínfimo teor de umidade. Esse sorvente pode ser aplicado à secagem de gases tais como ar, argônio, hélio, hidrogênio, metano e dióxido de enxofre. Também pode ser aplicada à secagem de líquidos, como querosene, aromáticos e frações de petróleo.

i) Sílica gel

Sorventes à base de sílica gel são igualmente produzidos industrialmente, compostos por uma estrutura rígida tridimensional de partículas esféricas de sílica coloidal amorfa (SiO_2), nos quais a área superficial é gerada pelo tamanho diminuto das partículas coloidais. Os valores de área superficial encontram-se no intervalo $100 - 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e os sorventes podem ser obtidos tanto na forma granular quanto esférica. Esses sorventes são comumente aplicados à desidratação de gases e líquidos (Keller e Anderson, 1987).

2.4.5.4 Fatores que influenciam a sorção

A sorção de poluentes (orgânicos ou inorgânicos) por partículas minerais pode ser influenciada por uma série de fatores, os quais relacionam-se diretamente com a eficiência do processo. Entre esses, Samuel e Osman (1983) destacam os seguintes:

- a) Área superficial e estrutura do poro. Sólidos de elevada área superficial apresentam maiores índices de sorção, já que possuem maior área disponível para reações entre os sítios superficiais e os poluentes em solução. De forma semelhante, a estrutura dos poros é fator de importância, já que somente aqueles que possuem diâmetro superior ao tamanho molecular do sorbato serão efetivos no processo.
- b) Tamanho de partícula e distribuição granulométrica. É essencial aos processos de sorção a análise granulométrica dos sólidos utilizados como sorventes, bem como a determinação da faixa melhor granulométrica a ser aplicada considerando fatores técnicos e econômicos. No caso dos sorventes não porosos, a área superficial aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho de partícula.
- c) Química de superfície. A presença de grupos funcionais específicos ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, etc.) na superfície do sorvente afeta diretamente o processo de sorção. A

interação sorvente-sorbato é determinada pelas características superficiais do sólido, que estabelecem os mecanismos de sorção envolvidos.

2.4.6 Flotação

A flotação consiste em um processo de separação gravitacional no qual bolhas de ar são agregadas a partículas sólidas. Os aglomerados bolha-partícula, possuindo densidade inferior à do líquido, sobem à superfície e se acumulam, formando o produto flotado. O uso desse processo no tratamento de efluentes tem crescido significativamente em várias aplicações, devido tanto à alta capacidade de remoção quanto ao curto tempo de residência envolvido.

Atualmente as indústrias do setor mineiro-metalúrgico empregam a flotação com os seguintes objetivos (Matis, 1995; Rubio, 1998): remoção/ recuperação de íons, complexos, quelatos, macromoléculas e tensoativos; separação de óleos emulsificados ou não e compostos orgânicos; redução de DBO e DQO e separação de partículas coloidais, finas e ultrafinas.

As diversas técnicas diferenciam-se pela forma com a qual as bolhas são geradas no processo. A Tabela 2-5 apresenta os principais métodos e o diâmetros das bolhas originadas em cada um (Bratby e Marais, 1977; Rubio, 1997).

Tabela 2-5. Diferentes técnicas de flotação e principais características.

Técnica	Característica	Diâmetro de bolha (mm)
Flotação por ar disperso	Geração mecânica de bolhas por meio de um rotor.	0,6 - 2
Flotação por ar dissolvido (FAD)	A formação de bolhas é decorrente da cavitação de água saturada com ar pela despressurização dessa através de constrições.	0,03 - 0,8
Eletroflotação	Soluções aquosas diluídas sofrem eletrólise, formando bolhas de H ₂ e O ₂ .	0,01 - 0,04
Flotação em coluna	Aeração da suspensão através de meios porosos com a utilização ou não de tensoativos.	0,6 - 2
Flotação centrífuga	Injeção de ar ou sucção em uma célula cilíndrica originam as bolhas.	0,3 - 1
Flotação a jato	Aeração de um tubo descendente por sucção utilizando um sistema constritor de fluxo.	0,3 - 0,8

O método convencional de remoção de íons é a precipitação-sedimentação, processo baseado na adição de uma base para a formação do hidróxido. Apesar de amplamente

utilizado, esse método apresenta restrições quando comparado à flotação, tecnologia de uso cada vez mais freqüente.

A principal vantagem da flotação consiste na rápida cinética de tratamento, que permite a operação de instalações industriais compactas (Solari, 1981). Em relação à sedimentação, podem ser enumeradas as seguintes restrições (Rubio, 1998):

- a) necessidade de grandes tempos de residência (de 20 min a 4 horas), enquanto a flotação opera com tempos de 5 min (Edzwald e Malley, 1991);
- b) precipitação incompleta dos íons na presença de agentes complexantes dos metais;
- c) formação ineficiente de hidróxido metálico em efluentes diluídos;
- d) instabilidade do precipitado;
- e) alto teor de água na lama e volume de lodo.

Ainda, para aumentar a velocidade de sedimentação dos sólidos, normalmente são adicionados reagentes flocculantes. Na flotação, esses compostos nem sempre são necessários, dependendo do sólido a ser removido. Apesar da utilização da flotação implicar em diferentes vantagens, é importante observar que o cuidado no controle das variáveis operacionais do sistema (pressão de saturação e taxa de reciclo) é fundamental, dependendo desse fator a eficiência do processo.

2.4.6.1 Remoção de íons por flotação

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

a) Flotação de precipitados

Esse processo é baseado na formação de precipitados com o uso de reagentes adequados e separação com microbolhas ou bolhas de tamanho intermediário. Dependendo do íon, a precipitação pode ser realizada na forma de sal insolúvel (sulfeto, carbonato) ou como hidróxido, no caso dos cátions de metais pesados (Stalidis *et al.*, 1989).

b) Flotação iônica

Este método envolve a remoção de íons com o uso de surfactantes ou compostos orgânicos para formar unidades insolúveis.

c) Separação em espuma (Foam separation)

Similar à anterior, porém emprega um excesso de surfactante para produzir uma espuma estável junto ao íon.

d) Flotação de colóides adsorventes

Este método envolve a remoção do íon metálico na forma sorvida em um precipitado, ou coágulo, que age como partícula transportadora. Com o objetivo de aumentar a cinética de flotação, agentes coletores ou floculantes podem ser utilizados, a fim de hidrofobizar as partículas transportadoras e diminuir o número de partículas que flutam.

e) Flotação de partículas sorventes

Essa é uma variante do processo anterior que usa partículas como unidades transportadoras. Ainda essas unidades podem ser resinas poliméricas, carvão ativado ou subprodutos industriais com boas características sorventes e de flotação.

2.4.6.2 Processo de flotação de partículas sorventes (FPS)

A FPS apresenta um bom potencial como técnica alternativa para o uso como polimento final após processos convencionais de precipitação-floculação ou sorção em carvão ativado ou outros sorventes. Este método envolve a remoção de íons metálicos na forma sorvida em um sólido que age como partícula transportadora e a separação desse da solução por flotação. A base desse processo encontra-se na escolha de um sólido com boas características sorventes e de flotação (Zouboulis *et al.*, 1992; Matis *et al.*, 1989; Rubio e Tessele, 1997; Féris, 1998).

A flotação de partículas sorventes inclui quatro etapas básicas: a) sorção dos íons pelo sólido sorvente, quando ocorre a absorção e/ou adsorção do íon pela partícula transportadora; b) floculação das partículas sólidas contendo os íons, quando acontece a agregação das partículas, com a formação de flocos e se necessário, a hidrofobização dos mesmos (adição de floculantes e reagentes coletores); c) colisão e adesão bolha-partícula, onde bolhas de ar ao serem introduzidas ao sistema aderem-se aos agregados de partículas e propiciam sua ascensão à superfície do líquido; e d) flotação, operação unitária responsável pela separação sólido líquido.

Diferentes autores estudaram a aplicação do processo FPS ao tratamento de efluentes contendo metais pesados em solução. Alta eficiência de remoção foi encontrada na aplicação da técnica à remoção de Cu, Zn e Ni com uso de rejeitos do subproduto do carvão (Féris *et al.*, 1998) e zeolitas (Tessele e Rubio, 1997) como sólidos sorventes. Ainda, a remoção de cádmio por hidroxiapatita (Zoubouis *et al.*, 1993) e de Hg, As e Se por zeolitas (Tessele *et al.*, 1997) mostrou níveis de remoção satisfatórios. A Tabela 2-6 apresenta de forma resumida alguns dos estudos recentes publicados empregando esse processo (Tessele *et al.*, 1998).

Tabela 2-6. Flotação de partículas sorventes (FPS). Estudos recentes.

Material sorvente	Íon removido	Referência
Rejeito de carvão	Ni, Cu, Zn	Féris, 1998.
Zeolitas	Ni, Cu, Zn	Rubio e Tessele, 1997.
Zeolitas	Hg, As, Se	Tessele <i>et al.</i> , 1997.
Zeolitas	Zn	Zouboulis <i>et al.</i> , 1991.
Pirita	Cu, As	Zouboulis <i>et al.</i> , 1992, 1993.
Lodo vermelho	Cu	Zouboulis <i>et al.</i> , 1993.
Dolomita	Pb	Zouboulis <i>et al.</i> , 1993
Cinzas volantes	Ni	Zouboulis <i>et al.</i> , 1993.
Resina de troca iônica	Cu	Duyvesteyn e Doyle, 1995.
Hidroxiapatita	Cd	Zouboulis <i>et al.</i> , 1997.

2.4.6.3 Flotação a ar dissolvido (FAD)

O processo de flotação por ar dissolvido (FAD) utiliza microbolhas pela despressurização e passagem forçada de um volume de água saturada com ar através de uma constrição do tipo venturi, placa de orifício ou válvula agulha (Solari, 1981; Bratby e Marais, 1977). A adesão das microbolhas às partículas em suspensão promove a levitação (flotação induzida) dessas à superfície. As variáveis que determinam a eficiência do processo são, entre outras: a dissolução de ar na água, que controla a disponibilidade de ar para a flotação (“hold-up”); a redução de pressão, que influi na formação das microbolhas (tamanho e número); e a colisão-adesão bolha-partícula, que determina a flotação (Bratby e Marais, 1975). Parâmetros fundamentais do processo são a pressão de saturação e a taxa de reciclo empregada.

A FAD é um processo de alta taxa de processamento que necessita de pequena área física, utilizando menos da metade da área requerida pelos métodos convencionais de precipitação-floculação. Além disso, um filtro pode ser instalado no mesmo tanque onde ocorre a flotação (Crockett e Mundisov, 1995). Observa-se entretanto que, vazões em torno de 15 m.h^{-1} , podem causar a introdução de microbolhas no filtro, aumentando a perda de carga no sistema.

A desvantagem da FAD consiste na alta energia gasta durante a operação, não existente nas plantas de coagulação-sedimentação-filtração. O consumo de energia total de uma planta FAD é estimado em $0,02\text{-}0,4 \text{ kW.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, intervalo no qual $0,01\text{-}0,02 \text{ kW.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$ corresponde à energia utilizada na pressurização da água saturada em ar.

Segundo Crockett e Mundisov (1995), esse processo demonstra combinar custo acessível e eficiência, principalmente devido à sua excelente performance nos sistemas de remoção. Em relação ao método convencional de tratamento (precipitação-floculação), a FAD apresenta as seguintes vantagens (Chung *et al.*, 2000; Rubio, 1998): melhor qualidade da água tratada; menor turbidez do clarificado; maior capacidade de tratamento; menor área física requerida; menor tempo de residência; maiores índices de remoção de hidróxidos metálicos e colóides; e maior capacidade de processamento, o que permite o tratamento de grande volume de efluentes.

A concentração do ar fornecida ao sistema e diâmetro das bolhas influencia diretamente no dimensionamento e operação da unidade FAD. Em princípio, esses fatores variam na FAD com a taxa de reciclo e a pressão de saturação aplicada. Segundo Shawwa e Smith (1998), o processo FAD pode ser dividido em três fases: geração de bolhas e concentração de bolhas de ar; interações bolha-partícula, que incluem contato e adesão; crescimento e remoção dos agregados bolha partícula.

De acordo com Edzwald (1993, 1995), existem quatro maneiras de descrever a quantidade de ar fornecido ao sistema na FAD: (1) taxa de reciclo (R_r); (2) concentração mássica de ar (C_r); (3) concentração volumétrica de ar (ϕ_b); e (4) número de bolhas (área superficial (N_b)).

a) Taxa de reciclo (R_r)

Esse parâmetro indica o aumento ou decréscimo da quantidade de ar fornecida ao sistema e é definido de acordo com a equação 1.

$$R_r = \frac{Q_r}{Q_a} \quad (1)$$

Onde Q_r é a vazão de reciclo e Q_a é a vazão de alimentação.

b) Concentração mássica (C_r)

A Lei de Henry é utilizada para determinar a concentração mássica de ar dissolvido na água que deixa o saturador, sendo apresentada na equação 2. A eficiência dos vasos de saturação, medida em relação à solubilidade teórica dada pela lei de Henry, é de aproximadamente 70% para vasos não empacotados e 90% para empacotados. A concentração de ar liberada pelo saturador no tanque de flotação em uma planta contínua é obtida a partir de um balanço de massa no ponto da injeção do reciclo e segue a equação 3.

$$V_a = k \cdot P_a \quad (2)$$

Onde V_a = volume teórico de ar dissolvido por litro de água (mL.L^{-1})

k = constante de Henry, que expressa a solubilidade de ar por litro de água à pressão atmosférica, em função da temperatura ($18,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{L}^{-1}$ a 20°C)

P_s = pressão de saturação (Pa)

$$C_r = \frac{((C_s - C_a) \cdot R_r - k')}{(1 + R_r)} \quad (3)$$

Onde: C_r = concentração mássica de ar liberado no tanque de flotação

C_s = concentração mássica de ar no fluxo do reciclo

C_a = concentração mássica de ar que permanece na solução sob pressão atmosférica

k' = fator de saturação

c) Concentração volumétrica de bolhas (ϕ_b)

A concentração volumétrica de bolhas expressa o volume de bolhas no tanque de flotação em cm^3 de bolhas por volume de água tratada (m^3). É um parâmetro fundamental relacionado a colisões entre bolhas e flocos de partículas e é dado pela equação 4.

$$\phi_b = \frac{C_r}{\rho_{sat}} \quad (4)$$

Onde $\rho_{sat} = 1.17 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a 20°C e C_r é a concentração mássica de ar.

d) Concentração do número de bolhas

Esse parâmetro também é relacionado com as colisões bolha-partícula, sendo dado pela equação 5.

$$Nb = \frac{6 \cdot \phi_b}{(\pi \cdot d_b^3)} \quad (5)$$

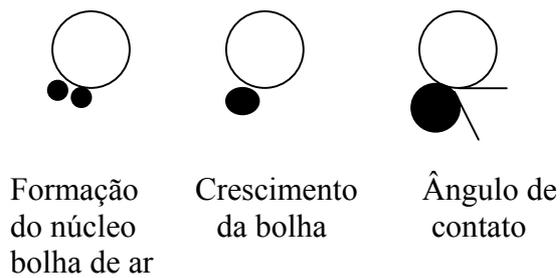
Onde: Nb é a concentração do número de bolhas e d_b é o diâmetro da bolha.

As interações bolha-partícula ocorrem no tanque ou célula de flotação. Tanques convencionais usados para tratamento de água potável são normalmente retangulares e incorporam um defletor inclinado que separa o mesmo em duas zonas: a zona de contato ou reação e a zona de clarificação ou separação. Na zona de contato, a água saturada e os aglomerados são misturados a fim de proporcionar adesão e contato entre bolhas e flocos. A zona de separação tem o propósito de fornecer condições para que os aglomerados bolha-partícula ascendam à superfície, promovendo a separação sólido-líquido (Shawwa e Smith, 1998; Edzwald, 1995).

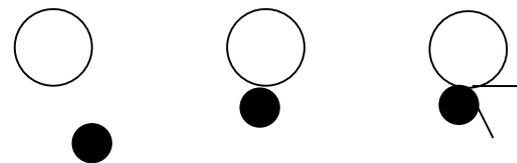
Os mecanismos responsáveis pela adesão microbolha-partícula na FAD são três:

- a) Adesão da bolha de ar à fase sólida (foco ou partícula) após a colisão entre ambos ou como consequência da formação da bolha diretamente na superfície da partícula.

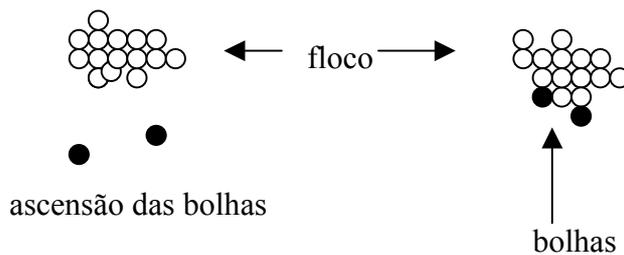
Precipitação do ar no sólido ou fase líquida



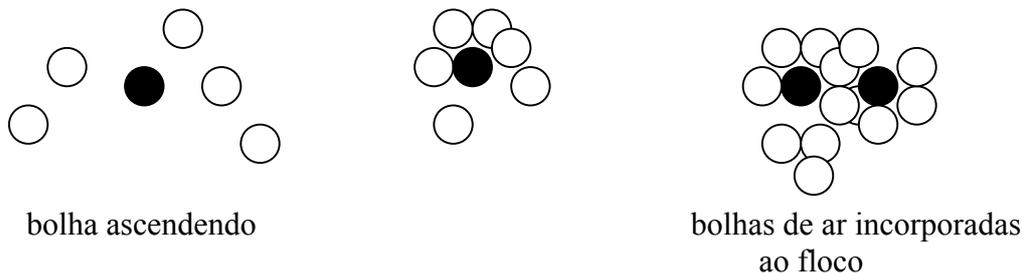
Colisão da bolha na fase gasosa



b) Oclusão da bolha no interior da estrutura do floco durante a ascensão das bolhas.



c) Absorção ou incorporação das bolhas na estrutura do floco em formação.



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

O pequeno tamanho das bolhas em FAD é fundamental. Bolhas pequenas, propiciam a formação de ângulos de contato e são envolvidas com maior facilidade pelos flocos. Além disso, possuem menor velocidade de ascensão em comparação a bolhas maiores, o que torna superior o tempo de residência na unidade de flotação, aumentando a possibilidade de colisão entre bolhas e flocos.

2.9 Caracterização de carvões e derivados

Caracterizar de forma completa e adequada os materiais sorventes aplicados ao tratamento de efluentes líquidos é essencial. O conhecimento das características físicas e químicas é igualmente fundamental à compreensão dos mecanismos de sorção envolvidos no sistema sorvente-sorbato. Tratando-se de partículas minerais, a determinação da composição por petrografia é análise indispensável, sendo que o conjunto de informações obtido por análises morfológicas, químicas e físicas compõe o quadro de caracterização do material.

2.9.1 Procedimento da análise de macerais

Nas análises petrográficas de rotina, quantidades relativas de macerais podem ser obtidas pelo método de contagem de pontos, com resultados em percentual de volume. Essas análises são realizadas em um microscópio de luz refletida.

2.9.1.1 Luz refletida e luz transmitida

Dois técnicas distintas são comumente usadas na análise petrográfica do carvão: as técnicas de luz transmitida e de luz refletida (incidente). A primeira requer que as amostras de carvão sejam cortadas e/ou cominuídas em finas seções com aproximadamente 10 μm de espessura, de forma que o carvão se torne transparente e possa ser estudado com um microscópio de luz transmitida. A técnica de luz refletida requer que as amostras de carvão sejam opticamente polidas e livres de arranhões, sendo então estudadas com microscópio de luz incidente. Essa técnica é a mais utilizada, devido à facilidade de preparação de amostras. A resolução da superfície polida é melhor do que a resolução da seção fina na técnica de luz transmitida. A contagem quantitativa é mais precisa e existe a vantagem adicional da medição do poder refletor dos macerais.

Em geral, a técnica de luz incidente possui melhor aplicação na petrografia física de carvões, enquanto a outra técnica é mais adequada para o estudo das alterações do carvão. A técnica de luz transmitida não pode ser aplicada a carvões muito além da classificação do “rank” bituminoso A alto volátil devido às dificuldades do preparo de seções finas a partir de carvões de alto “rank”.

2.9.2 Classificação petrográfica dos carvões

Os carvões são classificados em vários “ranks” de acordo com a ASTM Standard of Classification of Coals by Rank (ASTM 1979^a). A palavra “rank” é definida pela ASTM para representar o “grau de metaforfismo” ou alteração progressiva, nas séries naturais de lignita a antracita. O uso da palavra “rank” nesse sentido não é apropriado porque a composição

petrográfica dos carvões pode variar de forma significativa, afetando o conteúdo de carbono fixo de valor calorífico do carvão.

Ting (1978) propôs uma classificação petrográfica do carvão usando a refletância da vitrinita e composição dos macerais como base para a classificação (vide Tabela 2-7). McCartney e Teichmüller (1972) propuseram a classificação baseada no poder reflector da vitrinita. Devido ao amplo uso da petrografia do carvão, uma classificação mais representativa, com a de Ting, torna-se necessária na caracterização do carvão tanto para aplicações geológicas como na indústria. A análise petrográfica, em conjunto com a análise química contribui para uma avaliação mais completa.

Tabela 2-7. Classificação petrográfica por “rank” e tipo.

Classe	Rank	Tipo	Composição do maceral (%)		Reflectância máxima da vitrinita Ro (%)
			Vitrinita, liptinita	Fusinita, semifusinita, micrinita	
Antracita	Meta-antracita	C	0-50	100-50	<5,0
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
	Antracita	C	0-50	100-50	2,5-5,0
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
	Semiantracita	C	0-50	100-50	2,0-2,5
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
Betuminoso	Alto “rank”	C	0-50	100-50	1,5-2,0
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
	Médio “rank”	C	0-50	100-50	1,0-1,5
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
	Baixo “rank”	C	0-50	100-50	0,5-1,0
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
	Subbetuminoso	C	0-50	100-50	0,4-0,5
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
Lignita	Lignita	C	0-50	100-50	0,25-0,4
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	

2.10 Componentes orgânicos

2.10.1 Macerais

Macerais são constituintes microscópicos da fração orgânica dos carvões de forma análoga aos minerais nas rochas, sendo identificados e classificados de acordo com sua

morfologia, origem, cor, poder refletor e natureza de formação em três grandes grupos (vide Tabela 2-8).

Tabela 2-8. Classificação dos macerais.

Grupo	Maceral
Vitrinita	Telinita, colinita
Liptinita	Sporinita, cutinita, resinita, alginita, suberinita, liptodetrinita
Inertinita	Micrinita, macrinita, semifusinita, fusinita, sclerotinita, inertodetrinita

Os três grupos apresentados na Tabela 2-8 são de certa forma caracterizados pela composição química. Comparando grupos de macerais isometamórficos, ou seja, grupos de mesmo “rank”, a vitrinita contém relativamente mais oxigênio, a liptinita mais hidrogênio e a inertinita mais carbono. Em grupos de macerais isometamórficos, a vitrinita contém cerca de 84% de carbono, o teor de hidrogênio na liptinita é de 7%, 5,5 %, na vitrinita e 3,9% na inertinita. A matéria volátil também é alta na liptinita, cerca de 66,7% contra 35,2% na vitrinita e 22,9% na inertinita (Ting, 1982).

Petrologistas e químicos estabeleceram a existência de diferentes relações entre a reflectância do maceral e matéria orgânica. Isto significa que o “rank” do carvão pode ser determinado pela medida da reflectância em uma superfície polida. Quanto maior o “rank”, maior a dificuldade de diferenciação no microscópio. No exame de superfícies polidas de antracita, técnicas especiais são requeridas para diferenciar os macerais individuais.

a) Grupo Vitrinita

Vitrinitas são tecidos de madeira carbonificados derivados de raízes e tecidos vasculares das folhas. Esse grupo é o mais abundante e o maceral mais importante nos carvões, representando cerca de 70-80% de qualquer leito. O conteúdo de vitrinita raramente é menor que 50%.

b) Grupo liptinita

Os macerais desse grupo são derivados de materiais resinosos e com cera das plantas, incluindo resinas, cutículas, esporos e polen exines e resquícios de algas que constituem a resinita, cutinita, spononita e alginita, respectivamente.

c) Grupo inertinita

Inertinitas são um grupo de macerais opacos à luz transmitida e brilhantes em luz incidente. São derivadas do tecido das plantas. Algumas inertinitas podem ser o resultado de processos bioquímicos intensivos. O nome inertinita é derivado do fato dessa ser inerte ou semi-inerte durante processos normais de carbonização.

2.10.2 A presença do oxigênio na fase orgânica do carvão

A presença do oxigênio na parcela orgânica do carvão pode ser dividida em dois grupos distintos. O primeiro grupo é considerado reativo e refere-se às hidroxilas (-OH), às carbonilas (=CO) e carboxilas (-COOH), as quais reagem na presença de reagentes químicos. O oxigênio do grupo das metoxilas (-OCH₃) também pertence a um grupamento reativo, porém esse ocorre somente nos linhitos e turfas, estando ausente nos carvões, mesmo naqueles de menor “rank”. O segundo grupo oxigênio refere-se aos grupamentos não reativos, os quais são resistentes ao ataque dos reagentes químicos. Entre esses se encontram éteres (lineares ou cíclicos) e compostos aromáticos.

Observa-se que o oxigênio presente nas carboxilas ocorre quase que somente em linhitos e carvões de baixo “rank”. Ao contrário, os grupos hidroxilas ocorrem em toda a série de carbonificação, sendo característico dos carvões.

Outros elementos presentes na parcela orgânica do carvão são o nitrogênio e o enxofre. O nitrogênio ocorre em forma de ligações pouco reativas nos grupos heterocíclicos. O enxofre, que ocorre tanto na fase orgânica quanto na inorgânica (sob a forma de pirita e sulfatos), na parte orgânica é característico de grupos tioeteres (-CH₂SH₂C-), tiofenos (H₂C₂SC₂H₂) ou mercaptanos (-CH₂SH), em quantidades muito pequenas (Swaine, 1998). A participação de cada uma dessas ligações depende do grau de carbonificação.

2.11 Componentes inorgânicos

Os principais constituintes inorgânicos do carvão são grãos de quartzo e minerais argilosos, sendo a caulinita normalmente o principal mineral entre as argilas. Carbonatos (dolomita, siderita, calcita) e sulfetos (pirita, marcasita), óxidos, hidróxidos e sulfatos completam a distribuição de elementos inorgânicos.

2.12 Microscopia

Objetivando maior detalhamento, métodos microanalíticos quantitativos e qualitativos são atualmente utilizados juntamente à análise petrográfica. Neste contexto, diferentes técnicas de microscopia podem ser utilizadas na caracterização desses materiais. A microscopia eletrônica de varredura e de força atômica constituem-se em técnicas de grande potencial. Tais ferramentas permitem, além do estudo de composição, a observação seletiva dos grãos de espécies mineralógicas, sem alteração física ou química da amostra. Praticamente todos esses métodos possuem excelentes limites de detecção, dependendo das condições do equipamento e do elemento de interesse.

2.12.1 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para o exame e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão para o uso do MEV é a alta resolução que pode ser obtida quando materiais em bloco são analisados, em que valores na ordem de 5nm (50 Å) são usualmente cotados para instrumentos comerciais.

A imagem no MEV é formada por um feixe de elétrons gerado internamente pelo aquecimento de um filamento de tungstênio até a emissão desses pelo filamento. Os elétrons são acelerados, desmagnificados e focados através de uma série de lentes eletromagnéticas em um feixe finamente focado ($d=100 \text{ \AA}$), que bombardeia a amostra. É a interação entre o feixe primário de elétrons e a amostra que produz as várias formas de radiação. Como essas reações ocorrem simultaneamente é possível observar e analisar a composição elementar de um mineral isolado em segundos. Nas análises geológicas, utilizam-se principalmente os elétrons secundários (para gerar micrografias) e os raios-X (para gerar espectros). A radiação remanescente é dissipada em calor ou perdida nas paredes da câmara de amostras (Goldstein, 1981).

A microscopia eletrônica de varredura permite, ainda, mapear de forma semi-quantitativa a distribuição dos elementos na amostra mineral (Kolker e Finkelman, 1998). Essa ferramenta permite acompanhar as mudanças na composição dos diversos componentes no material em diferentes situações (antes ou após tratamento químico, por exemplo).

2.12.2 Microscopia de força atômica

O microscópio de força atômica (MFA) varre a superfície da amostra com uma ponteira ponte-aguda (poucos microns longa e menos de 1 Å em diâmetro) conectada a um cantilever microfabricado a partir de nitrido de silicone, com dimensões laterais entre 100-200 μm e uma espessura na ordem de 1 μm . Os cantilevers possuem constantes de mola no intervalo de 0,1-3,0 Nm^{-1} e frequências de ressonância no intervalo de 10-100 kHz. Frequência de ressonância mais altas das molas do cantilever são necessárias para minimizar a sensibilidade a interferências vibracionais (aproximadamente 100 Hz) dos prédios. Quanto maior a frequência de ressonância, menor sensibilidade à interferências vibracionais terá o cantilever e mais estável será a microscopia de força atômica (Yalamanchili *et al.*, 1998). A Figura 2-2 apresenta um diagrama esquemático de um MFA genérico (Digital Instruments, 1997).

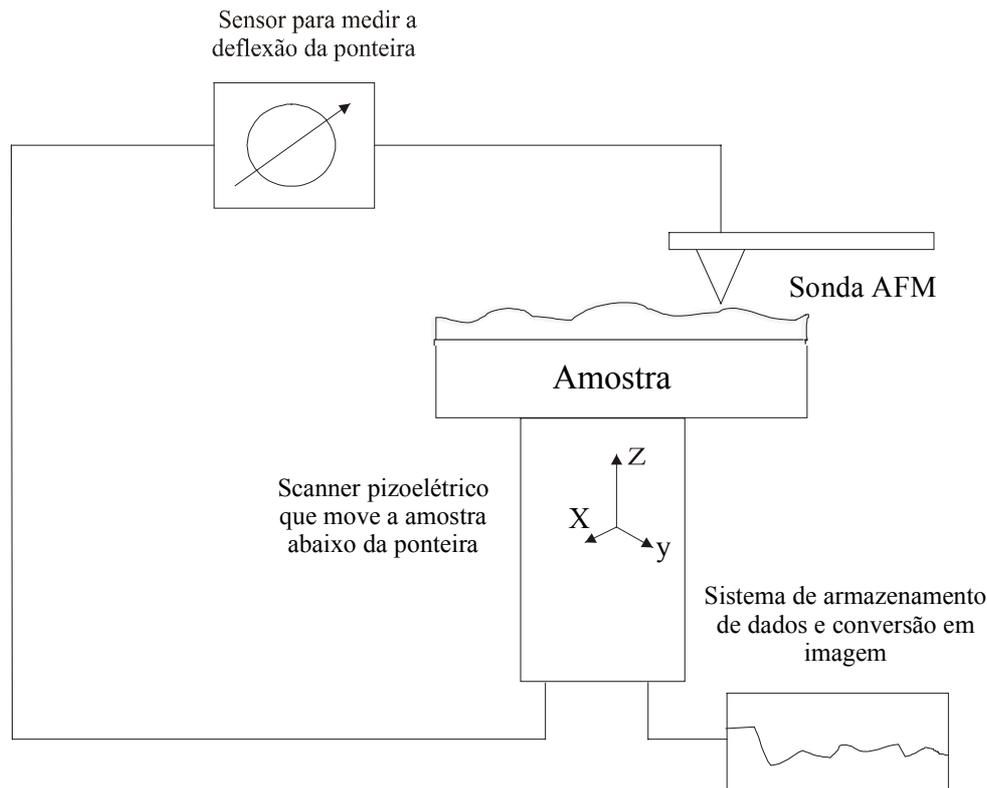


Figura 2-2. Esquema de um microscópio de força atômico generalizado.

Os experimentos geram imagens topográficas tridimensionais do material através do armazenamento das forças de interação entre a ponta do sensor e os átomos na superfície da amostra no momento da varredura, permitindo o estudo de características superficiais do material (rugosidade, área superficial, tamanho de partícula). Segundo Maurice (1995), apesar da compreensão detalhada dessas forças ser crucial para a coleção da imagem e interpretação, essas forças ainda são pouco entendidas e foco de controvérsia.

Tanto as forças atrativas (F_a) quanto repulsivas (F_r) contribuem para o somatório das forças totais (F_t) entre a ponteira e a amostra. As forças atrativas mais importantes são as de van Der Waals e as forças capilares. As forças de van Der Waals são de longo alcance e relativamente fracas. As forças de vdW são não-localizadas, ou seja, estão espalhadas por muitos átomos. Para a microscopia de força, Goodman e Garcia (1991) estimaram forças de vdW na ordem de 10-20 nN (Maurice, 1995).

A adesão capilar resulta da formação de um menisco de água e poluentes orgânicos sorvidos na superfície da ponteira e da amostra. A força capilar é na ordem de 100 nN ou maior. Quando a ponteira e a amostra estão completamente imersas em água ou outro líquido, não há formação do menisco e forças capilares estão ausentes.

A principal força repulsiva de maior proximidade é responsável pelo nome original do instrumento, o microscópio de força atômica. Essa força repulsiva ocorre entre dois átomos ou

moléculas quaisquer próximos quando seus orbitais começam a se sobrepor. É o resultado do princípio de exclusão de Pauli, sendo difícil prever a magnitude dessa força. Forças repulsivas também podem ter origem nas forças de solvatação e hidratação.

Finalmente, em soluções aquosas, as forças da dupla camada, que podem ser tanto de atração quanto repulsão, podem estar presentes perto das superfícies da ponteira e da amostra. As forças da dupla camada ocorrem porque as superfícies em solução aquosa são geralmente carregadas. A carga da superfície pode estar presente sob três formas principais: (1) cargas estruturais permanentes devido a defeitos ou substituições no lattice do cristal; (2) hidroxilação e ionização dos grupos funcionais da superfície; (3) adsorção de íons da solução, que podem tanto criar carga em uma superfície previamente sem carga ou alterar a direção ou magnitude da carga.

Quando o MFA é conduzido em solução aquosa, a ponteira e a amostra são trazidas a uma proximidade tal, que suas duplas camadas elétricas interagem. Essa interação pode ser tanto atrativa quanto repulsiva e de diferente magnitude, dependendo das propriedades da carga superficial da ponteira e do material amostrado, e dos parâmetros da solução incluindo os tipos e concentrações dos constituintes iônicos, força iônica, pH e temperatura. Entretanto, porque as teorias de interação de dupla camada geralmente consideram superfícies planas ou partículas coloidais esféricas, aplicações envolvendo ponteiras ponte-agudas podem requerer maiores refinamentos. Os efeitos das forças de dupla camada nas imagens MFA estão apenas agora começando a ser exploradas.

Experimentos utilizando ponteira e materiais de amostra com diferentes propriedades de cargas superficiais representam um crescimento na microscopia de força. Segundo Brown *et al.* (1999), a adesão de uma partícula única de tamanho 1-10 μm à ponteira permite a medida de forças entre superfícies de geometria conhecida, facilitando a análise teórica de resultados. Outras vantagens do método incluem a pequena área de interação entre o sensor e a superfície, minimizando problemas de contaminação.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes.

Materiais sorventes. Amostras de subprodutos do beneficiamento do carvão (SBC) foram coletadas e cominuídas a diferentes intervalos granulométricos em laboratório para os ensaios de sorção e caracterização. Os dados sobre o jigge, pertencentes à Companhia de Pesquisas e Lavras Minerais – Copelmi, foram cedidos diretamente pela empresa. O trabalho de amostragem dos produtos e rejeitos de jigagem constou na coleta dos materiais provenientes de três camadas de mineração: coréia S12, coréia M e camada A. Foram analisadas as amostras dos rejeitos primário e secundário do jigge, do carvão lavado e dos finos do beneficiamento gravimétrico em espirais. O material foi amostrado, quarteado e fragmentado para atingir as granulometrias estudadas. Estudos comparativos de sorção foram realizados com carvão ativado, caulinita (branca, rosa e pura), pirita, carvão, vitrinita e galena. O carvão ativado foi fornecido pela Indústria Química Carbomafra S/A, na forma granulada e pulverizado em laboratório. Caulinita pura (Tolstein) foi fornecida pelo Instituto de Geociências (UFRGS) e amostras de caulinita branca, rosa e galena pelo Laboratório de Processamento Mineral (UFRGS). As amostras de pirita foram fornecidas pela Copelmi Mineradora e a vitrinita foi extraída do subproduto intermediário camada A beneficiado nessa empresa.

Reagentes. Os reagentes de pureza analítica empregados na preparação de soluções sintéticas contendo metais pesados foram: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Reagen), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Synth), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Reagen), $\text{Cr}(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$ (Riedel-de Haën). Na_2PO_4 (Reagen) e Na_2S (Reagen) foram utilizados na preparação de soluções para o pré-tratamento do sólido sorvente. Polieletrólito aniônico Mafloc 2880^A (Masterquímica) e oleato de sódio (Vetec) foram utilizados respectivamente como floculante e coletor nos ensaios de flotação. A solução para ajuste do pH foi preparada com NaOH e água deionizada. As soluções sintéticas contendo os íons foram preparadas com água de abastecimento público de Porto Alegre. Óleo cru, proveniente da plataforma de Marlin, Bacia de Campos foi utilizado para preparação de emulsões e diclorometano (Merck) foi utilizado para extração do óleo.

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

Equipamentos. Balança analítica Sartorius, modelo BP2105. Medidor de pH Analion, modelo PM608. Espectrofotômetro de absorção molecular e ultravioleta visível, modelo CG

8000. Espectrofotômetro de absorção atômica da Varian. Agitador Marconi e bomba para o sistema de filtração a vácuo.

Para a caracterização dos SBCs, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JEOL JSM – 840 A em conjunto com a unidade de recobrimento de amostras Technics/Anatech e o microscópio de força atômica da Digital Instruments, modelo Nanoscope IIIa, série SPM 3000, na Universidade de Nevada, Reno/EUA. As medidas de potencial eletroforético foram realizadas nos equipamentos Zeta Plus Brookhaven Instruments Corporation, ZEEtm modelo 500 e no medidor da Rank Brothers modelo LTD.

3.2 Métodos

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

3.2.1 Análises

3.2.1.1 Análise petrográfica do carvão e rejeitos do jig

A análise de macerais foi realizada pelo Instituto de Geociências da UFRGS e pela Universidade de Nevada (Reno/EUA). As amostras foram preparadas de acordo com os procedimentos adotados pelo Laboratório de Carvão e Petrologia Orgânica - UFRGS (embutimento em resina, lixamento, polimento) e submetidas às análises de macerais e minerais segundo normas padronizadas (Bustin *et al.*, 1989).

Os macerais foram identificados e classificados de acordo com sua morfologia, cor e poder refletor. A determinação da composição maceral das amostras de carvão foi realizada utilizando o método petrográfico padrão de contagem de pontos com um microscópio de luz incidente. Foram determinados os grupos da vitrinita, liptinita e inertinita. A matéria mineral foi classificada em argila, carbonato, quartzo e pirita (valores em percentual por volume). Foi igualmente determinada a média do poder refletor aleatório das vitrinitas. Os resultados representam uma média de 100 medidas.

Para a análise por luz incidente, as amostras de carvão foram preparadas na forma de blocos polidos e briquetes polidos. Resina epóxi foi empregada como agente ligante médio, embora outros materiais pudessem ter sido usados como substituto.

a) Blocos polidos

Blocos do material (SBC) com tamanho adequado foram amostrados de maneira representativa do todo. Blocos com área superficial da seção transversal de aproximadamente 5 cm x 10 cm foram utilizados para observação macroscópica. Para análise microscópica, os

blocos foram cortados em tamanho suficiente para serem colocados em moldes cilíndricos de 2,54 cm ou 3,18 cm diâmetro, preenchimento com epóxi, lixados e polidos.

b) Briquetes polidos

Briquetes polidos foram preparados a partir de partículas cominuídas a –20 malhas Tyler, representativas de todo o material. As amostras de carvão foram primeiramente cominuídas em um moinho de rolos e subseqüentemente peneiradas, com mínima geração de finos. O material de granulometria desejada foi misturado com epóxi e submetido à pressão de 350 kg.cm⁻² por dois minutos em uma prensa hidráulica modelo Tempopress – 2. Após remoção do molde, os briquetes foram colocados em um suporte para lixamento e polimento. O lixamento foi realizado em lixas d'água de granas 100, 220, 320, 400 e 600, em ordem decrescente de granulometria. O polimento foi feito com aluminas de granulometrias 0,3 µm, 0,06 µm e 0,02 µm, respectivamente. Após o polimento com alumina, as seções polidas foram lavadas com jatos d'água e colocadas em dessecador com sílica-gel até ser procedido o estudo microscópico. Os procedimentos utilizados são descritos em detalhes por Bustin *et al.* (1989).

3.2.1.2 Análises do poder refletor

As medidas de poder refletor médio foram realizadas em uma superfície polida do maceral (vitrinita) utilizando uma fonte de luz polarizada (Bustin *et al.*, 1989).

3.2.1.3 Análise de cinzas, enxofre e umidade

As análises de teor de cinzas, enxofre e umidade das amostras de carvão foram conduzidas de acordo com normas padronizadas (Norma ISO 1171, 1976).

3.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de composição elementar das amostras de carvão foram realizadas na Universidade de Nevada, Reno, EUA, utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JEOL JSM – 840 A e os softwares KEVEX (Digital Images, X-Ray Mapping e Spectral Analysis) para processamento de dados. Previamente à análise, o material foi recoberto com carbono e/ou ouro em uma câmara de vácuo da unidade Technics/Anatech. O recobrimento objetivou aumentar a condutividade da amostra, onde o carbono é indicado para estudos de composição e o ouro para estudos de imagens.

Foram realizadas análises de composição e imagem de 15 amostras de carvão, em diferentes granulometrias. O trabalho experimental permitiu a obtenção de espectros de raio-X, fotos e imagens digitais da superfície do material. A Figura 3-1 mostra o modelo de suporte contendo amostras para as análises.



Figura 3-1. Suportes contendo amostras para análises no microscópio eletrônico de varredura, utilizando dois tipos de recobrimento: ouro e carbono.

3.2.1.5 Microscopia de força atômica (MFA)

Os experimentos realizados no Microscópio de Força Atômica foram realizados utilizando o MFA da Digital Instruments, modelo Nanoscope IIIa, série SPM 3000, na Universidade de Nevada, Reno, EUA. O equipamento foi utilizado no modo MFA Contato.

Foram realizadas análises de área superficial, rugosidade e superfície da amostra do subproduto do beneficiamento do carvão em sua forma natural na granulometria inferior a 325 malhas Tyler e após ter sido submetido ao processo de sorção dos íons Cu, Zn e Ni. As condições de pH e concentração de íons e de sólido sorvente utilizadas foram determinadas através de estudo detalhado descrito por Féris (1998).

Foram realizadas igualmente medidas de forças de interação entre os átomos na superfície da amostra e o sensor no momento da varredura. Essas leituras permitiram o cálculo qualitativo da força de contato existente entre a ponteira e a amostra, definida pela lei de Hooke (vide equação 6). Todas as medidas foram realizadas com a mesma ponteira, conferindo confiabilidade aos valores obtidos.

$$F = k \cdot \Delta z \quad (6)$$

Onde k é a constante de mola e Δz o deslocamento da deflexão do cantilever.

Cada medida de força gerou um gráfico, cuja configuração determinou a origem das interações existentes, se atrativas ou repulsivas. A Figura 3-2 apresenta a configuração das curvas encontradas neste estudo.

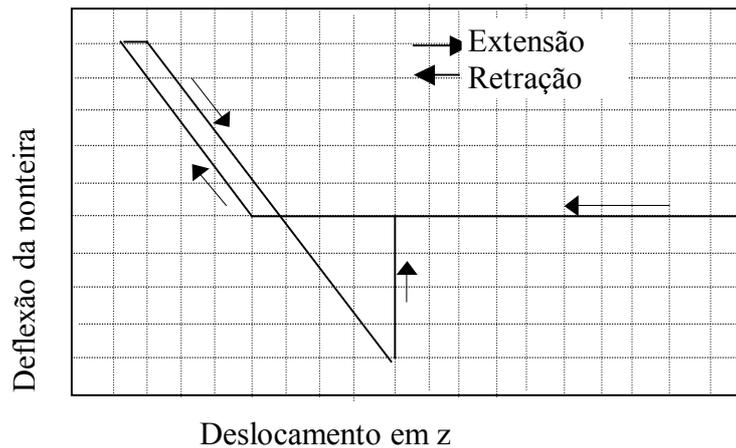


Figura 3-2. Configuração do gráfico de força obtido nas análises do subproduto do beneficiamento do carvão.

Neste estudo, medidas de interação entre o sólido sorvente e os metais poderiam ser realizadas aderindo à ponteira semicondutora uma partícula do material metálico (Cu, Zn ou Ni). Entretanto, como a microscopia de força atômica é uma técnica nova, muitos estudos encontram-se em desenvolvimento e a literatura apresenta poucos dados a respeito. A aplicação desse artifício ao presente trabalho requer investigação aprofundada e detalhada, sugerindo trabalhos a serem realizados futuramente.

3.2.1.6 Medidas de potencial zeta

Foram realizadas de 6 a 10 medidas de potencial zeta do sistema SBC/água potável de Porto Alegre em função do pH para cada condição. Foram utilizadas partículas com granulometria inferior a 325 malhas Tyler, em solução 10^{-3} M de KNO_3 a $25^\circ C$ na ausência e na presença de metais em solução.

3.2.1.7 Área superficial, capacidade de troca iônica, massa específica e porosidade

A área superficial e a capacidade de troca iônica foram determinadas experimentalmente pelo método de Phan Thi Hang e Brindley (1970) e Van Den Hul e Lyklema (1968) por absorção do corante azul de metileno. Os valores de massa específica e porosidade foram determinados experimentalmente por picnometria (Kousaka e Endo, 1997).

3.2.1.8 Lixiviação

Ensaio de lixiviação foram realizados sob as condições dos ensaios padrões de sorção. Nestes experimentos, água potável de Porto Alegre foi colocada em contato com 500 mg.L^{-1} e 1000 mg.L^{-1} de SBC, permanecendo 1 h sob pH 9,5.

3.2.2 Estudos de sorção de íons metálicos

Os ensaios de sorção padrões foram realizados em frascos de vidro de 100 mL com soluções sintéticas contendo uma mistura dos íons Cu^{++} , Zn^{++} e Ni^{++} (2 a 4 mg.L^{-1} de cada), adicionando-se 500 mg.L^{-1} de sólido em pH 9,5-10,2 por 7 min. Essas condições ótimas de sorção foram obtidas com aplicação de uma matriz experimental, descrita em detalhes por Feris (1998). Também foram realizados ensaios padrões com soluções sintéticas de Zn^{++} , Ni^{++} , Cr^{+3} e Cr^{+6} separadamente, empregando diferentes concentrações dos íons. O pH foi ajustado com NaOH, após adição do sólido. Na filtração, utilizaram-se filtros que não retêm metais pesados. As alíquotas da solução tratada foram acidificadas com HNO_3 50% e analisadas por absorção atômica. A sorção de cada íon pelo sólido sorvente foi determinada pela diferença entre a concentração dos íons analisada em amostras recolhidas antes da adição do sólido e depois de decorrido o tempo de reação. A determinação da concentração dos íons foi realizada por absorção atômica (chama).

3.2.2.1 Isotermas de sorção de Cu, Zn e Ni

A isoterma de sorção dos íons Cu, Zn e Ni presentes simultaneamente em solução pelo SBC ICA foi construída através da realização de ensaios padrões de sorção. A concentração de sólido foi 500 mg.L^{-1} e o pH 9,5 em todos os ensaios. A concentração inicial das soluções sintéticas contendo simultaneamente Cu, Zn e Ni foi aumentada gradualmente com o tempo. De acordo com estudos anteriores (Féris, 1998), o tempo ótimo de sorção desses metais é 7 min para concentração inicial equivalente a 2 mg.L^{-1} de cada íon (6 mg.L^{-1} no total). Com o objetivo de garantir a sorção dos íons e a não precipitação, a concentração inicial foi aumentada de forma intercalada até atingir o tempo de equilíbrio (35 min) para concentrações na ordem de 36 mg.L^{-1} de metais em solução.

As isotermas de sorção dos íons em separado foram realizadas utilizando concentrações iniciais dos íons em valores crescentes. A concentração de sólido foi 500 mg.L^{-1} , pH 9,5 e tempo de contato de 7 min em todos os ensaios

3.2.2.2 Pré-tratamento do sólido sorvente

Estudos de sorção de Cr^{+6} com uso do sólido sorvente pré-tratado com diferentes reagentes foram realizados. O objetivo desses ensaios foi verificar o efeito do pré-tratamento do SBC ICA na sorção do íon cromo hexavalente realizado em condições padrões com variação do pH. Segundo diferentes autores (Ajmal *et al.*, 1996; Gomez-Serrano *et al.*, 1998; Costa, 1998), a fosfatação, sulfatação e alcalinização de sólidos sorventes influencia no

processo de sorção, já que há introdução de grupos funcionais OH, PO₄ e S na superfície do material.

A fosfatação do sólido foi realizada contatando 1g de SBC em solução 0,2 M dissódio fosfato por 6h em frascos agitados a cada tratamento. Após agitação, parte do sólido foi lavado com água destilada. Foram realizados ensaios de sorção de Cr⁺⁶ com o sólido lavado e não lavado.

A alcalinização foi realizada proporcionando o contato de 1g de SBC em solução 0,2 M NaOH por 1 e 2h em frascos agitados a cada tratamento. Após agitação, parte do sólido foi lavado com água destilada. Foram realizados ensaios de sorção de Cr⁺⁶ com o sólido lavado e não lavado.

A sulfetação foi realizada proporcionando o contato de 1g de SBC em solução 1 M e 2 M Na₂S por 4h em frascos agitados a cada tratamento. Nesse caso foram realizados ensaios de sorção de Cr⁺⁶ somente com o sólido não lavado.

3.2.2.3 Ensaios de sorção com águas oleosas

Foram preparadas emulsões óleo/água (águas oleosas) em escala laboratorial de acordo com o procedimento estabelecido por Santander (1998), no qual 4 mL de óleo pesado, grau API 20, medidos em seringa de plástico, foram misturados com água potável de Porto Alegre em um béquer de vidro (2L) com quatro defletores. O sistema foi agitado com um agitador mecânico durante 5 min a 13.000 rpm.

A emulsão resultante foi colocada em uma unidade de separação de óleo livre construída em acrílico, com saída na parte inferior e deixada em repouso por 1 h. Após o repouso, o volume necessário para realização dos ensaios foi retirado pela saída da unidade e agitado durante 1 min com agitador magnético. Em uma etapa seguinte, foram coletadas amostras da emulsão para sua caracterização e estudos de sorção. Esses foram realizados em frascos de 100 mL, com tempo de contato de 30 min em diferentes concentrações de sólido.

3.2.3 Estudos de flotação a ar dissolvido (FAD) em bancada

Os estudos FAD em batelada foram realizados em laboratório, utilizando-se um sistema composto por um saturador e uma célula de flotação, conectados por uma válvula do tipo venturi (vide Figura 3-3). A concentração de sólidos, o pH e o tempo de reação foram definidos a partir do estudo de sorção realizado preliminarmente. O objetivo desses ensaios foi estudar e otimizar os parâmetros químicos (concentração de floculante e coletor) e operacionais (pressão de saturação e taxa de reciclo) do processo FAD.

O saturador utilizado nos ensaios FAD em batelada é provido de uma placa porosa que fica submersa no líquido e tem a função de dissolver o ar injetado sob pressão constante. A injeção de ar através dessa placa por um tempo mínimo de 30 min permitiu atingir a dissolução de ar suficiente para a realização dos ensaios. Os ensaios foram realizados com soluções sintéticas contendo uma mistura dos íons Cu, Zn e Ni (concentração inicial de 2 mg.L⁻¹ de cada íon). A cada ensaio, o pH foi ajustado após a introdução do rejeito de carvão, para garantir a não precipitação dos íons como hidróxidos.

O floculante e o reagente coletor foram adicionados ao sistema após os 7 min de tempo de reação. Aplicaram-se 30 s de agitação rápida para homogeneização dos reagentes na solução e 40 s de agitação lenta, para possibilitar a formação dos flocos. A etapa subsequente foi a injeção de um volume previamente definido de água saturada com ar (taxa de reciclo) na célula de flotação, através da válvula do tipo venturi. Foram realizados testes com taxas de reciclo de 20, 15 e 10%; concentrações de floculante que variaram entre 0,05 e 0,50 mg.L⁻¹; concentrações de oleato de sódio de 10⁻⁶, 5.10⁻⁶ e 10⁻⁵ M e pressões de saturação entre 2 e 6 atm.

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

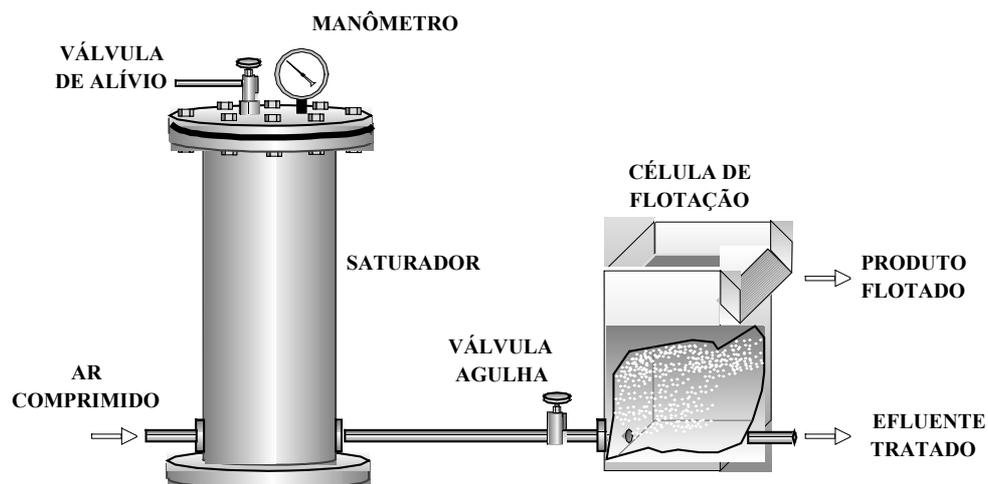


Figura 3-3. Unidade de flotação a ar dissolvido escala bancada. Capacidade: 1,5 L célula de flotação; 2,2 L saturador.

3.2.4 Estudos de flotação a ar dissolvido (FAD) em nível piloto

No processo FPS contínuo (vide Figura 3-4), o tanque de sorção é alimentado com efluente e com o sólido sorvente, permanecendo esses em contato durante o tempo de residência determinado, sob pH controlado. Após a sorção, a mistura de efluente e rejeito é bombeada para a célula de flotação, onde reagentes floculante e coletor são adicionados por bombas dosadoras. A célula é formada por três compartimentos: nos dois primeiros ocorre a floculação das partículas e, no terceiro, bolhas de ar provenientes do sistema de saturação são introduzidas. Essas bolhas aderem-se aos flocos, que ascendem à superfície e são removidos por transbordamento. O efluente clarificado é descartado e 20 a 30% da vazão de alimentação é recirculada no sistema (taxa de reciclo).

O saturador utilizado nos ensaios (vide Figura 3-5) é provido de um leito de anéis “raschig”, cuja função é aumentar a eficiência de dissolução do ar injetado sob pressão constante em água. A concentração de sólidos (500 mg.L^{-1}), o pH de sorção (10,2) e o tempo de residência (7 min) já foram definidos anteriormente (Féris, 1998).

Os ensaios foram realizados com soluções sintéticas contendo uma mistura dos íons Cu, Zn e Ni (concentração inicial aproximada de 2 mg.L^{-1} de cada íon) e com efluentes industriais. A Tabela 3-1 apresenta de forma resumida os parâmetros operacionais e químicos utilizados nos experimentos e a Tabela 3-2 apresenta as dimensões da célula de flotação, tanques e saturador.

A eficiência do processo foi avaliada pela análise da concentração dos íons em solução por absorção atômica antes e após o processo. Foram coletadas 2 amostras da solução inicial a cada preparo de efluente e 2 da solução residual, de 15 em 15 min.

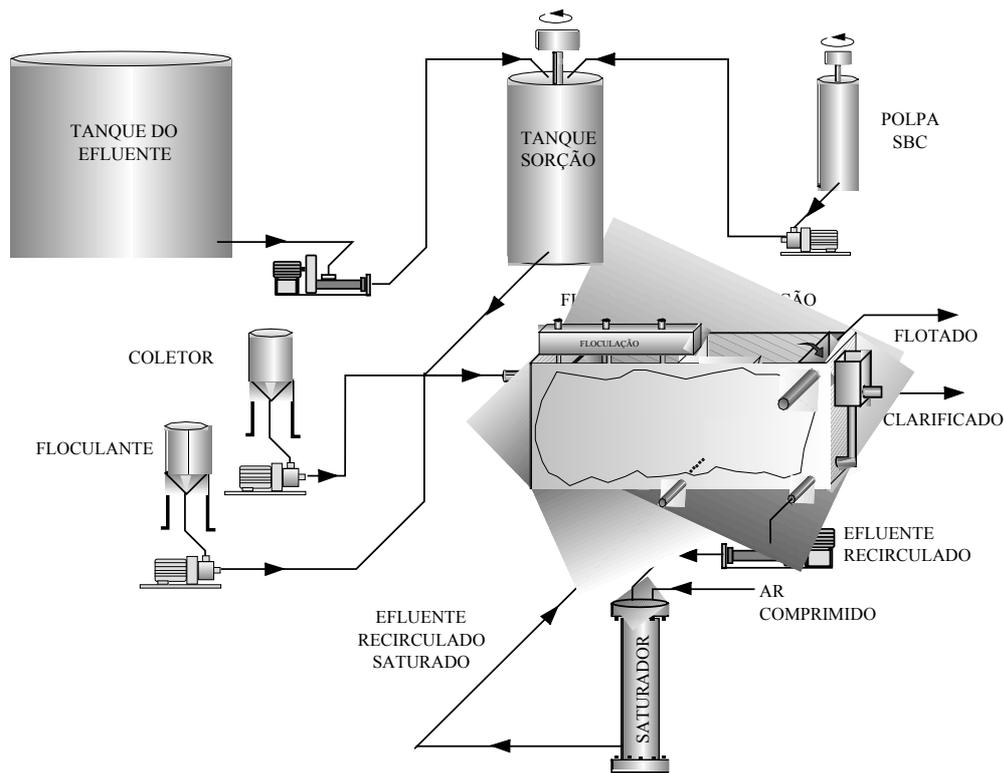


Figura 3-4. Unidade piloto de flotação a ar dissolvido.

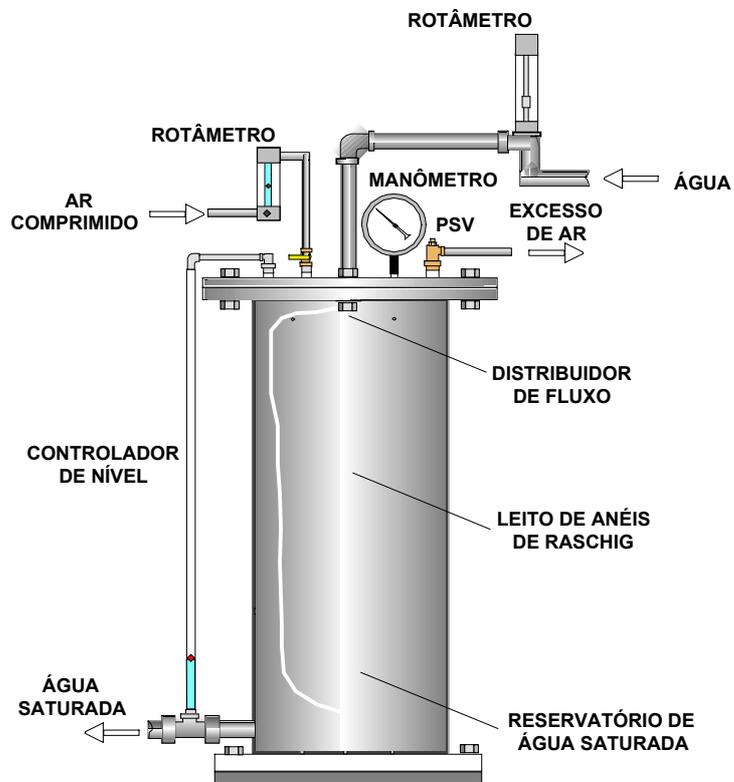


Figura 3-5. Saturador de ar utilizado na unidade FAD piloto.

Tabela 3-1. Condições experimentais dos ensaios realizados na unidade FPS-FAD piloto operando com FAD.

Parâmetros		Faixa operacional
Pressão de saturação (atm)		3 – 5
Reciclo (%)		15 – 30
Razão ar/ sólido (kg.kg ⁻¹)		0,02 – 0,05
Taxa de fluxo superficial (m ³ .m ⁻² .h ⁻¹)		2,9
Teor de sólidos do produto flotado (%)		14-23
pH sorção		8 – 10
Vazões de entrada (L.min ⁻¹)	Efluente	4 – 5
	Floculante	0,1 – 0,3
	Coletor	0,1 – 0,2
	Polpa (SBC + água)	0,6 – 0,8
Concentração (mg.L ⁻¹)	Cu, Zn, Ni efluente sintético	2 – 10
	Cu, Zn, Ni efluente industrial	40 – 160
	Floculante	0,1 – 0,3
	Oleato de sódio no saturador	30,5
	Oleato de sódio na célula	10 - 20
	SBC	500-2500
Tempo de residência (min)	Etapa de sorção	15 – 20
	Célula de flotação	15 – 20

Tabela 3-2. Dimensões e capacidade volumétrica dos equipamentos da unidade FPS-FAD piloto.

Equipamento	Dimensões (m)	Capacidade (L)
Célula de flotação	0,86 x 0,44 x 0,20	75
Saturador	h = 0,87; d = 0,12	3
Tanque de sorção	h = 1,20; d = 0,3	80
Tanques de reagentes (2):	h = 0,50; d = 0,3	35

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos na realização da parte experimental desse trabalho. A caracterização das amostras de subprodutos do beneficiamento do carvão foi realizada de acordo com as propriedades físicas, mineralógicas e topográficas do sólido. A composição e os mecanismos de sorção envolvidos no sistema SBC ICA/ions metálicos foram estudados em detalhe, onde estudos de sorção com diferentes sorventes são relacionados para fins comparativos. Resultados referentes à flotação de partículas sorventes (FPS-FAD) em escala piloto operando com efluente sintético e industrial são igualmente apresentados.

4.1 Caracterização tecnológica dos SBCs

4.1.1 Descrição dos subprodutos do beneficiamento de carvão da Copelmi (SBC)

Os SBCs correspondem a subprodutos do beneficiamento gravimétrico do carvão, conforme mostrado na Figura 4-1. Esses subprodutos gerados pela Copelmi Mineradora S.A. (Butiá - Rio Grande do Sul), correspondem a diversos materiais cuja composição varia de acordo com a jazida em exploração.

Com o objetivo de selecionar o melhor produto sorvente de poluentes, as amostras CV 30 Coréia M ou carvão vapor (produto beneficiado), SBC - Intermediário Coréia M, SBC - Primário Coréia M, Rejeito espiral Coréia M, CV 47 camada A, SBC - Intermediário camada A, SBC - Primário camada A, Rejeito espiral camada A, CV 35 Coréia S12, SBC - Intermediário Coréia S12, SBC - Primário Coréia S12, Rejeito espiral Coréia S12 foram identificadas e caracterizadas de forma preliminar. Tais amostras correspondem aos rejeitos provenientes do beneficiamento das camadas Coréia M, A e Coréia S12, nomenclatura essa estabelecida pela empresa a três principais camadas mineradas. As amostras CV correspondem ao carvão vapor com diferentes teores de cinzas (30%, 47% e 35% respectivos a cada tipo de camada). Amostras com nomenclatura SBC-Intermediário e Rejeito correspondem, respectivamente, aos rejeitos secundário e primário do jig.

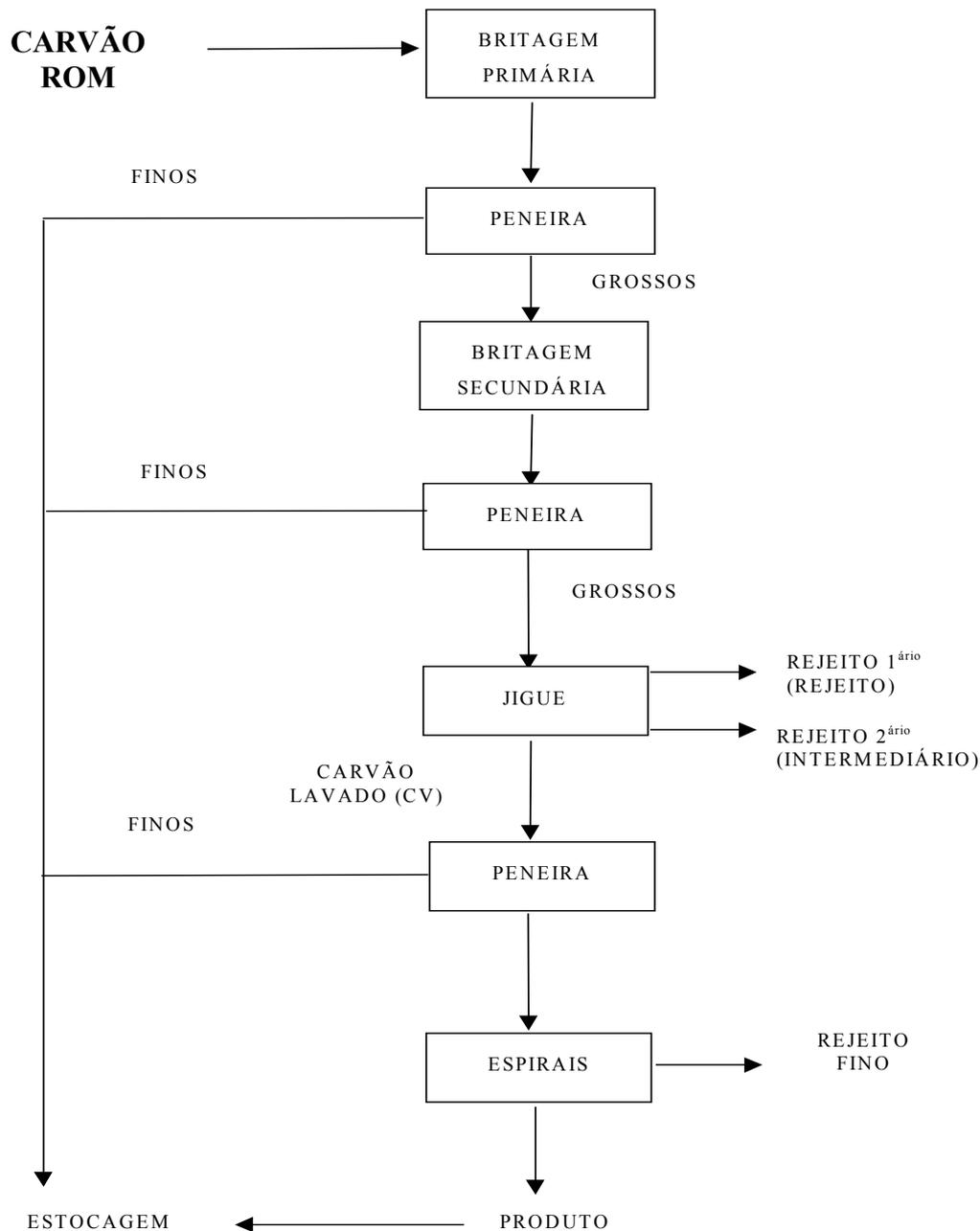


Figura 4-1. Diagrama de blocos do processo da Copelmi Mineradora S.A.

4.1.2 Avaliação preliminar dos subprodutos do beneficiamento do carvão

Foram estudadas 12 amostras de rejeitos de carvão (subprodutos industriais) fornecidas pela Copelmi Mineradora SA. De acordo com a atividade produtiva da empresa, a produção de carvão ROM no ano de 2000 foi estimada em 2.299.000 t, com geração de rejeitos (subprodutos) calculada em 903.000 t. No processo, todo o material que não preenche as especificações de venda, retorna às cavas de mineração e não possui nenhum tipo de reaproveitamento.

Estudos realizados anteriormente (Féris, 1998; Santander, 1998; Costa, 1998) mostram que esses rejeitos apresentam composição heterogênea e por esta razão possuem características de sorção diferenciadas. Ainda, a utilização de subprodutos do beneficiamento do carvão permite a aplicação de sólidos de baixo custo e boas características sorventes ao tratamento de efluentes líquidos orgânicos e inorgânicos, implicando em vantagens econômicas ao processo.

Esses subprodutos são compostos por grupos superficiais distintos, provenientes de pirita, calcita, caulinita, entre outros argilo minerais, além de matéria carbonosa, conferindo propriedades sorventes diferenciadas. Em relação ao mecanismo de sorção, estudos desenvolvidos por Costa (1998) mostram que rejeitos do beneficiamento do carvão sorvem íons metálicos que se hidrolisam com a mudança do pH, tais como as espécies iônicas de Cu, Zn, Ni e Fe. A sorção de metais na superfície de minerais sulfetados dá-se provavelmente por complexação seguida por precipitação superficial.

Nesse estudo a avaliação preliminar dos diferentes rejeitos consistiu na realização de ensaios padrões de sorção (vide ANEXO A). Soluções sintéticas contendo íons metálicos (Cu, Zn, Ni, Cr^{+3} e Cr^{+6}) foram colocadas em contato com as amostras de sólidos (SBCs) sob condições específicas. Os parâmetros experimentais foram obtidos a partir do estudo de sorção descrito em detalhe por Féris (1998).

Com base nos resultados de caracterização e ensaios de sorção foi selecionado o subproduto intermediário da camada A (SBC ICA), correspondente ao rejeito secundário do jigge no beneficiamento da camada A. Esse foi o subproduto que demonstrou apresentar maior capacidade de sorção de metais pesados. A empresa beneficia aproximadamente 30.000 t/mês do carvão camada A, onde 6.000 t/mês (72.000 t/ano) correspondem à produção do SBC ICA. Com esse material foram realizados estudos de sorção de íons de metais pesados (Cu, Zn e Ni) em diferentes granulometrias, experimentos qualitativos de sorção com corantes e óleos emulsificados, ensaios de sorção-flotação e ensaios comparativos de sorção com outros sorventes para remoção de Cr^{+6} . Os demais subprodutos do beneficiamento da camada A (carvão vapor (CV 35), rejeito das espirais, rejeito do jigge e produto das espirais) foram analisados petrograficamente.

4.1.3 Análise imediata e elementar dos SBCs

4.1.3.1 Teor de cinzas, enxofre e umidade

A Tabela 4-1 apresenta as análises de cinzas, enxofre e umidade dos subprodutos provenientes do beneficiamento da camada A e a Tabela 4-2 mostra as análises comparativas

com outras amostras coletadas. Observam-se elevados teores de cinzas (matéria mineral) e enxofre para os subprodutos provenientes do beneficiamento da camada A e valores de umidade médios em comparação aos subprodutos provenientes do beneficiamento de outras camadas.

Tabela 4-1. Análise de cinzas, enxofre e umidade dos SBCs provenientes do beneficiamento da camada A.

Amostra	Cinzas (%)	Enxofre total (%)	Umidade (%)
Rejeito primário do jigüe	71,2	6,7	0,4
Rejeito secundário do jigüe (ICA)	75,2	6,6	0,3
Rejeito da espiral	81,2	4,7	0,3
Carvão vapor	33,6	0,8	0,5

Tabela 4-2. Análises de cinzas, enxofre e umidade de amostras de carvão provenientes da Coréia M, S12 e camada A.

Amostra	Cinzas (% Cbs)	Enxofre total (%)	Umidade (%)
CV coreia 30 M	32,1	0,7	0,9
SBC-Intermediário Coréia M	73,4	7,5	0,9
SBC-Primário Coréia M – corte 08	79,6	4,7	0,5
Rejeito espiral camada M	64,3	1,7	0,2
CV 35 Coréia S12	33,6	0,8	0,5
SBC- Intermediário Coréia S12	70,4	3,0	0,2
SBC- Primário Coréia S12	69,7	4,8	0,4
Rejeito espiral camada S12	69,4	1,9	0,2

4.1.3.2 Descrição macroscópica

A Tabela 4-3 apresenta a descrição macroscópica do rejeito secundário do jigüe, intermediário da camada A (ICA), realizada pelo Instituto de Geociências da UFRGS.

Tabela 4-3. Descrição macroscópica do rejeito do jigge Intermediário da Camada A.

Parâmetro	Descrição
Cor	Cinza escuro médio intercalado com níveis de carvão preto brilhante
Granulometria	Material clástico siltico fino a médio dominante
Mineralogia	Quartzo, muscovita, caulinita, calcita, siderita, marcasita e macerais
Estrutura	Laminação plano paralela com acentuada fissilidade
Deformação tectônica	Ausente na amostra analisada
Grau de alteração intempérica	Amostra sã
Elementos inorgânicos (%)	85
Macerais (%)	15

4.1.3.3 Descrição microscópica

Os componentes inorgânicos definem um arcabouço clástico, cujas dimensões granulométricas predominam no intervalo de silte fino a médio com ocorrência subordinada da fração siltica grosseira. Os contatos dos grãos são longitudinais e os minerais filiticos estão orientados de forma sub-paralela. O arredondamento varia entre anguloso na fração detrítica. Texturalmente a rocha é madura e bem selecionada.

Os macerais são concordantes com a estrutura primária do sedimentito, constituindo níveis dominantes (vitritina), além da presença disseminada de outros componentes orgânicos.

Classificação petrográfica: folhelho siltico carbonoso.

4.1.3.4 Difração por raios-X

A amostra do rejeito secundário do jigge (ICA) foi analisada por difração de raios-X. Foram realizadas análises da amostra orientada na fração inferior a 2 μm (natural, glicolada e não glicolada) e da amostra não orientada. As análises da amostra não orientada identificaram todas as fases minerais presentes na amostra, sendo que a análise das amostras orientadas caracterizou as variedades de argilo-minerais que ocorrem no material. A Figura 4-2 apresenta o difratograma referente à composição o SBC ICA. Foi detectada a presença de quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), calcita (CaCO_3), pirita (FeS_2) e siderita (FeCO_3). As Figuras Figura 4-3, Figura 4-4 e Figura 4-5 mostram a predominância dos minerais caulinita e quartzo na composição da amostra. Esses minerais possuem participação importante na eficiência de sorção de íons de metais pesados, como será observado mais adiante.

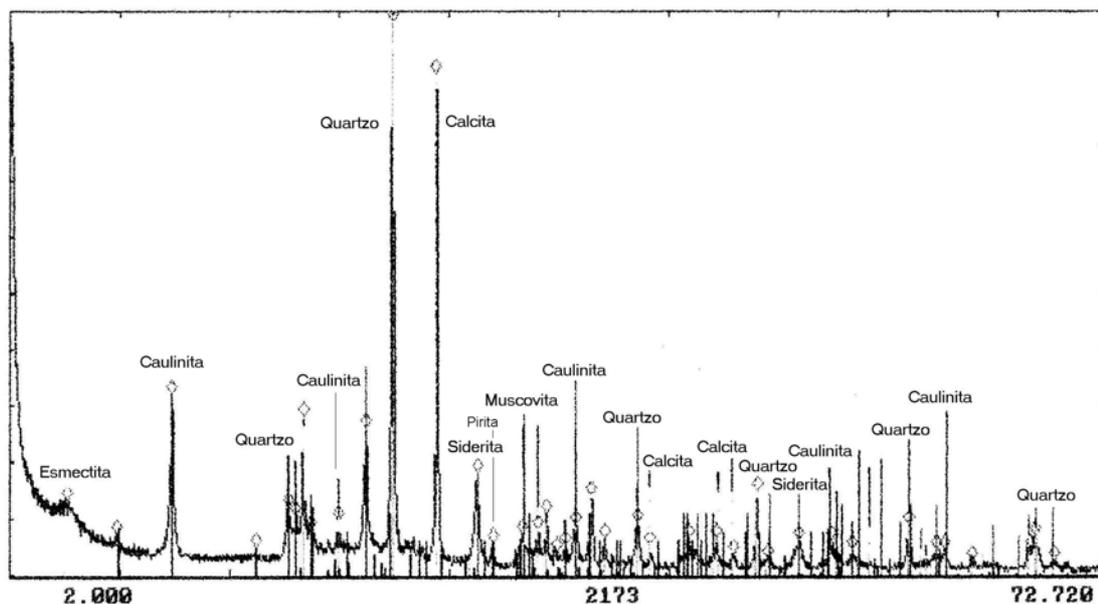


Figura 4-2. Difratoograma obtido pela análise de raios-X da amostra ICA não orientada.

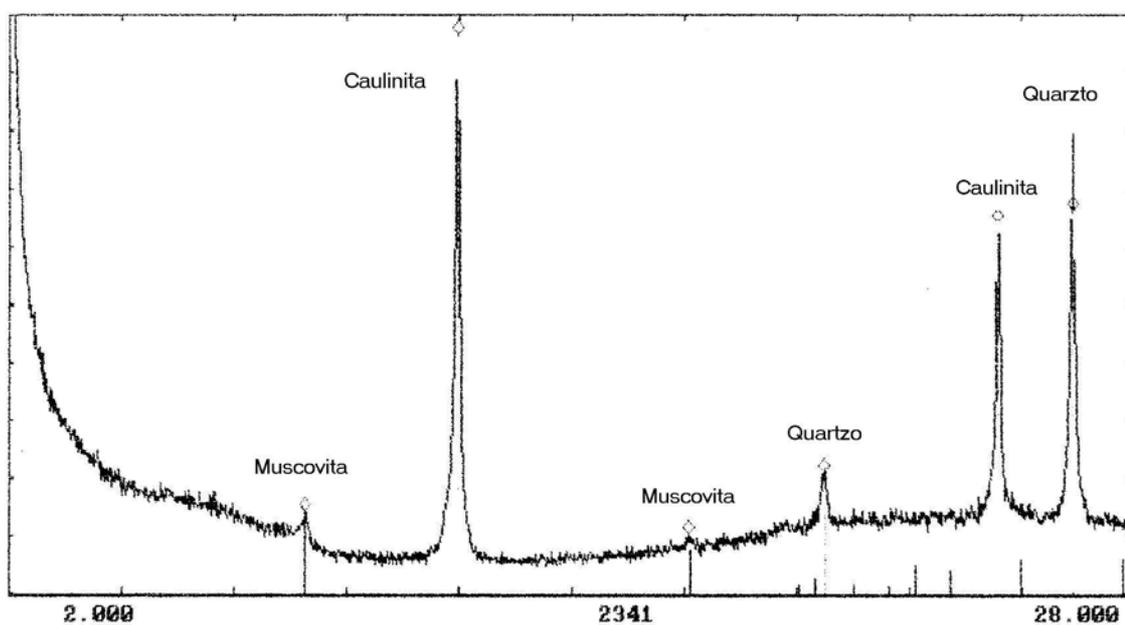


Figura 4-3. Difratoograma obtido nas análises de raios-X da amostra ICA orientada natural.

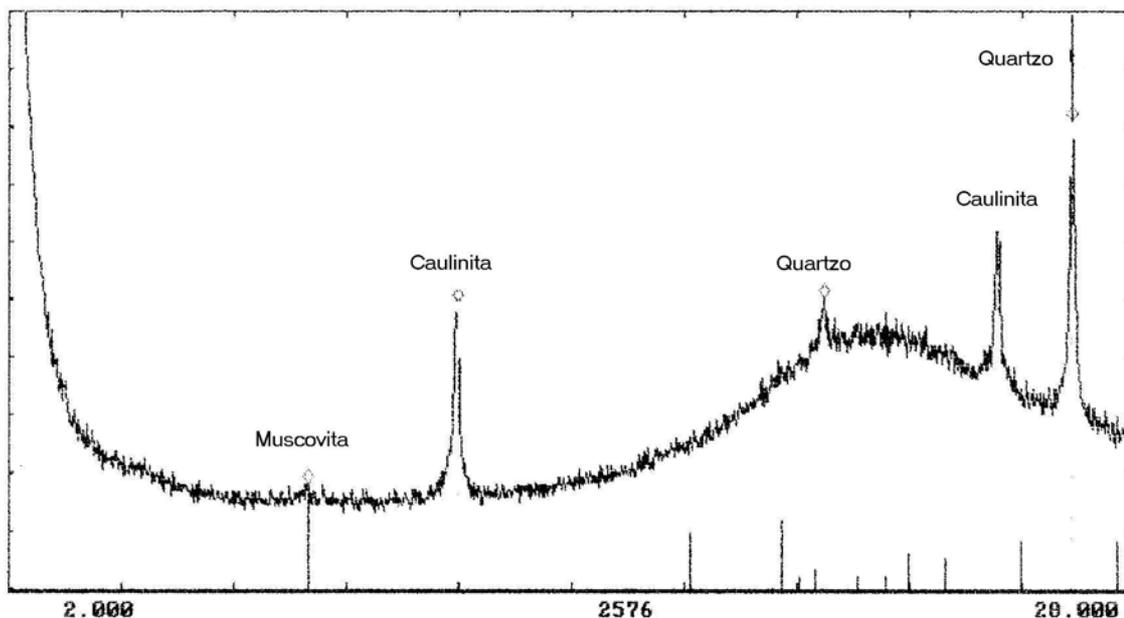


Figura 4-4. Difratoograma obtido nas análises de raios-X da amostra ICA orientada glicolada.

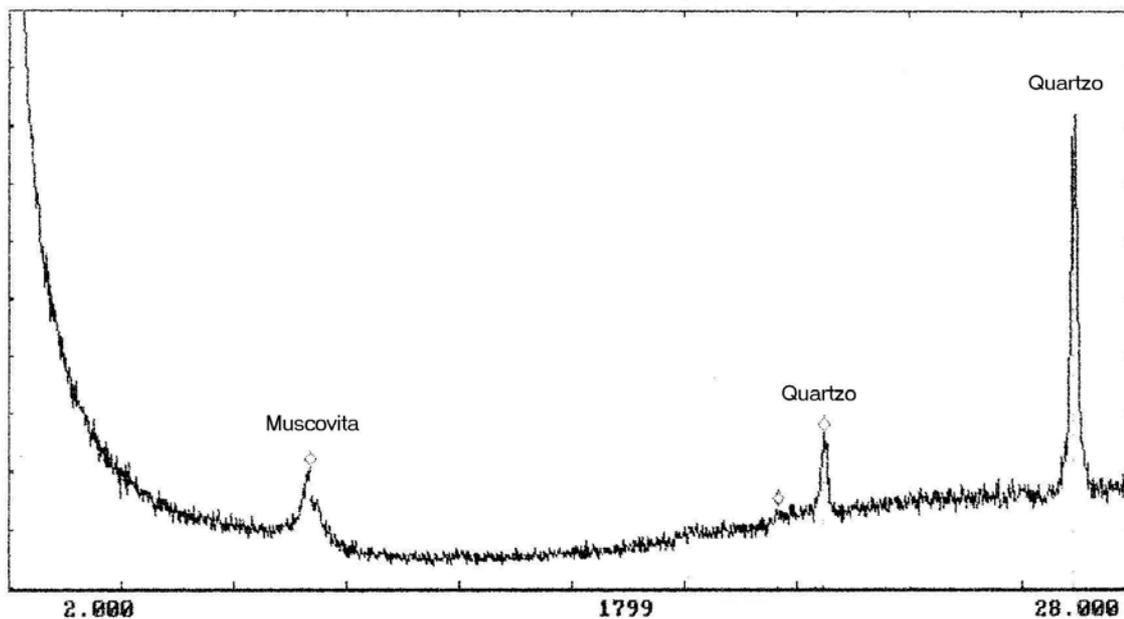


Figura 4-5. Difratoograma obtido nas análises de raios-X da amostra ICA orientada calcinada.

4.1.3.5 Análise dos macerais e matéria mineral

A análise de macerais foi realizada para as cinco amostras dos SBCs provenientes do beneficiamento do carvão da camada A (vide Tabela 4-4). A análise de composição mineral é apresentada em detalhe para o sólido selecionado para os estudos de sorção-flotação, SBC ICA.

A análise de macerais mostrou que o carvão vapor (CV 35) tem um conteúdo de vitrinita elevado, de 76%, e os conteúdos de inertinita são moderados (14%), constituídos principalmente de fusinita, semifusinita e inertodetrinita. O conteúdo do grupo da liptinita, sobretudo esporinita, é baixo (3%). A matéria mineral, formada pelos argilo-minerais e pirita, é de 7%.

Em geral todas as amostras produzidas pelo jigge mostram conteúdos da vitrinita mais baixos, e os conteúdos da liptinita e inertinita (inertodetrinita) tendem a aumentar. A matéria mineral aumenta significativamente do carvão para os produtos do jigge, com valor máximo de 48%.

A análise de macerais da seção polida em bloco mostrou o predomínio do grupo da vitrinita (57%), seguido pela inertinita (20%), constituída principalmente inertodetrinita (12%). O grupo da liptinita ocorre com volumes de 12%, e a matéria mineral, sobretudo de argilas, com valores de 10%.

A Tabela 4-4 apresenta a distribuição dos macerais e da matéria mineral disseminada nas cinco amostras dos SBCs provenientes do beneficiamento do carvão da camada A. A Tabela 4-5 apresenta a composição maceral e mineral média do SBC ICA obtida por análise microscópica.

Tabela 4-4. Análise dos macerais do carvão e produtos do jigge, em porcentagem.

Amostra	CV 35	ICA	RJ	PE	RJEP	BLOCO
Maceral						
Vitrinita total	76	60	40	54	17	57
Liptinita total	3	2	6	8	9	12
Fusinita	5	3	5	8	1	6
Semifusinita	4	1	3	8	1	2
Inertodetrinita	5	10	18	9	24	12
Inertinita total	14	14	26	25	26	20
Matéria mineral dispersa						
Argila	4	17	24	10	39	10
Pirita	3	7	4	3	9	1
Carbonatos						<1
Matéria mineral total	7	24	28	13	48	11
Contagem	317	300	300	300	300	500

▪ CV 35 – carvão vapor; ICA –rejeito secundário do jigge; RJ – rejeito primário do jigge; PE – produto da espiral; RJEP – rejeito das espirais; BLOCO – análise de bloco do rejeito secundário do jigge.

Tabela 4-5. Caracterização microscópica do SBC ICA.

Tipo de composto		Distribuição	
Inorgânicos	85 %	48,9 %	Caulinita
		18,8 %	Quartzo
		3,3 %	Muscovita
		2,4 %	Calcita
		3,1 %	Pirita
		8,5 %	Siderita
Macerais	15 %	11,84 %	Vitrinita
		2,76 %	Inertinita
		0,40 %	Liptinita

4.1.3.6 Determinação do grau de carbonificação (“rank”)

A média do poder refletor aleatório das vitrinitas é de 0,495%, com 0,031 de desvio-padrão. Esse resultado indica que o carvão analisado atingiu o limite entre os estágios de carbonificação carvão sub-betuminoso e A/betuminoso, alto-volátil C.

4.1.4 Estudos de microscopia

4.1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

4.1.4.1.1 Análises de superfície

Foram realizadas análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV) de diferentes amostras do SCB ICA, em variadas granulometrias e níveis de magnificação. As figuras que seguem apresentam as micrografias obtidas neste estudo experimental.

A Figura 4-6, a Figura 4-7 e a Figura 4-8 apresentam micrografias do subproduto na sua forma natural, após cominuição, peneiramento via úmido e secagem obtidas por análise no microscópio eletrônico de varredura. Observam-se aglomerados de partículas, decorrentes provavelmente pela maneira com qual a amostra foi preparada. Segundo Besra *et al.* (2000), esse comportamento é característico de partículas de calcita ao redor de partículas maiores de quartzo, quando estas não se encontram isoladas completamente após secagem.

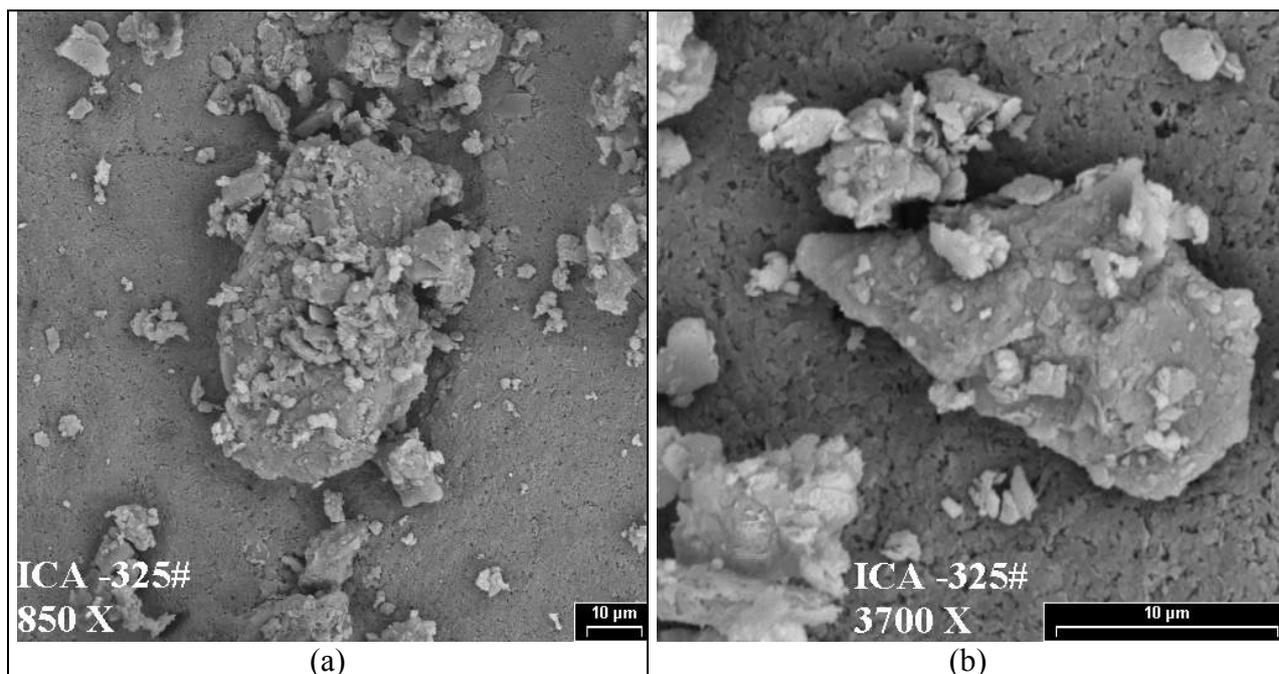


Figura 4-6. Micrografia do SBC ICA -325 malhas Tyler na forma natural. (a) 900 X; (b) 3700 X.

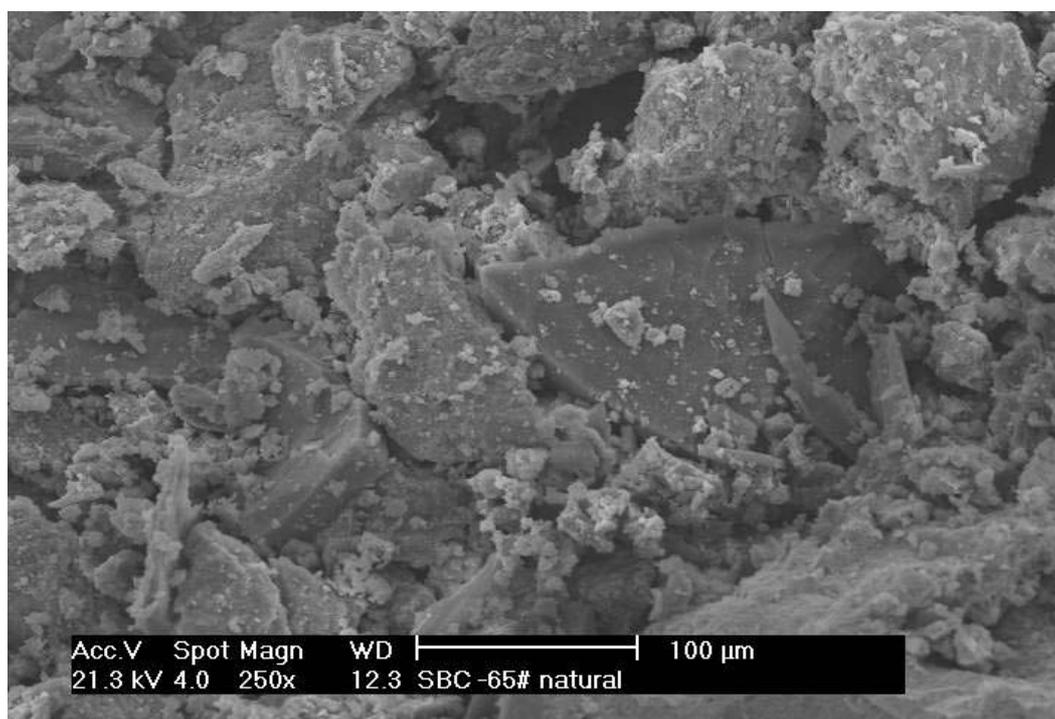


Figura 4-7. Micrografia do SBC ICA -65 malhas Tyler na forma natural, 290 X.

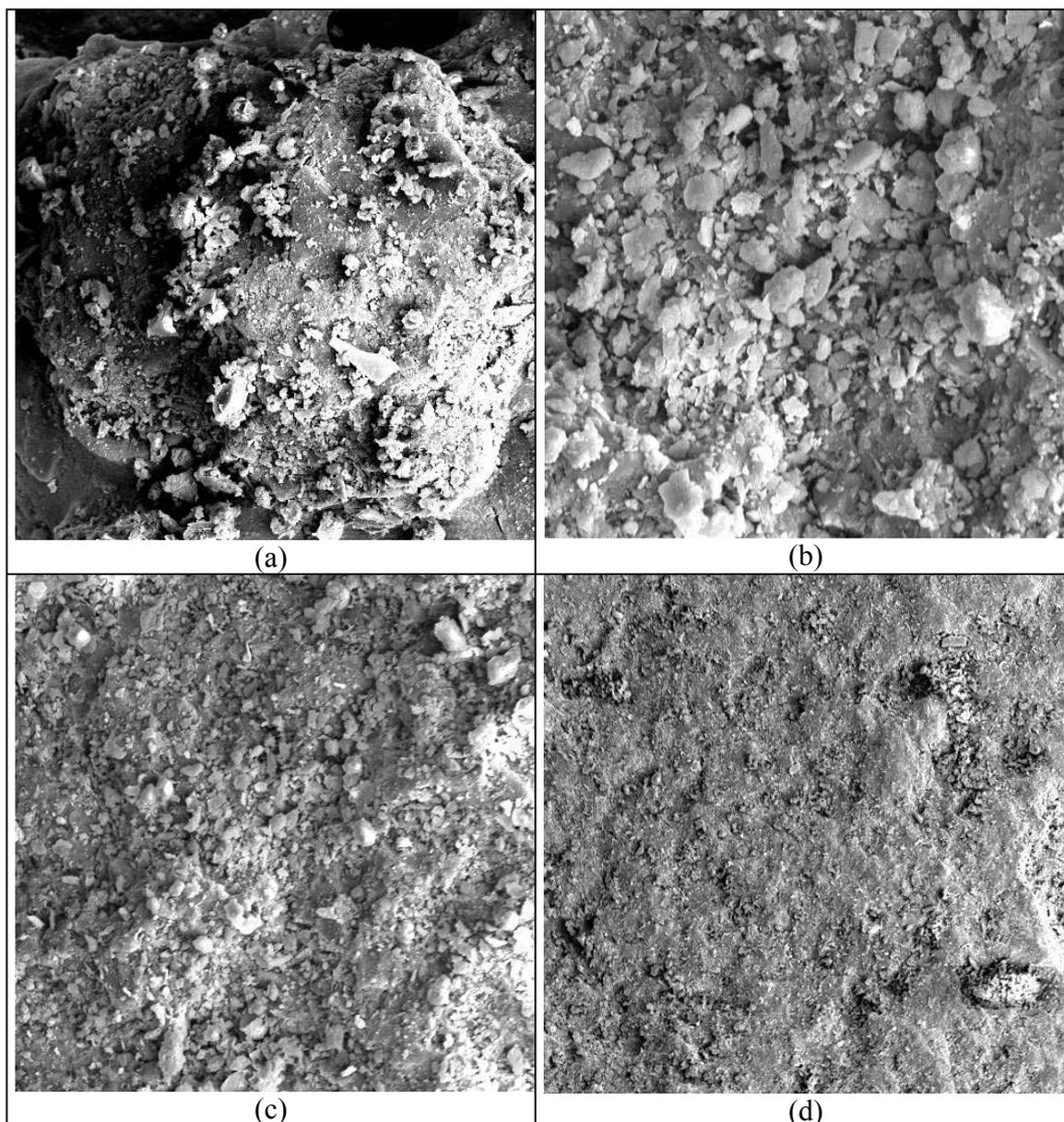


Figura 4-8. Micrografia do SBC ICA na forma natural. (a) $-28+65$ malhas Tyler, 450 X; (b) $-20+28$ malhas Tyler, 1800 X; (c) $-20+28$ malhas Tyler, 750 X; (d) $-16+20$ malhas Tyler, 200 X.

A Figura 4-9 (a) e (b) apresenta micrografias do SBC ICA -325 malhas Tyler na forma natural e após sorção, respectivamente. Observa-se que após o processo de sorção as partículas do sólido encontram-se mais dispersas, adquirindo diferente configuração (maior porosidade e rugosidade). A Figura 4-10 (a) e (b) apresentam as micrografias obtidas para o SBC ICA -65 malhas Tyler, nas quais observa-se a mesma alteração da superfície do sólido.

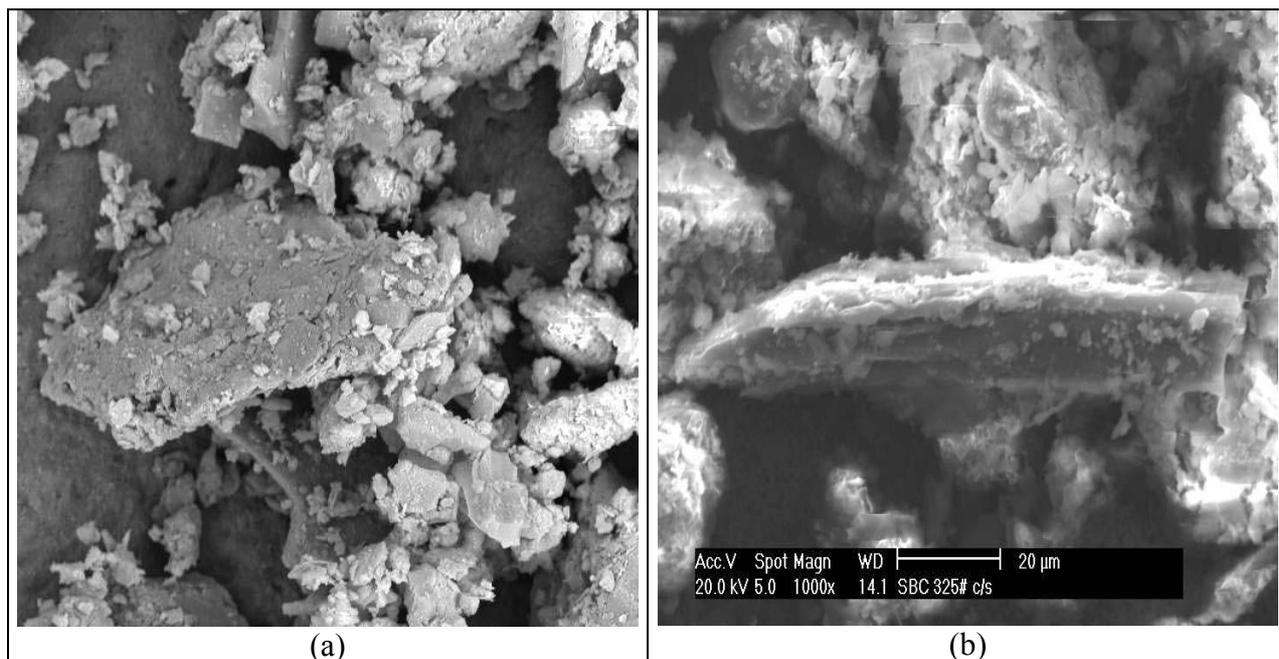


Figura 4-9. Micrografia do SBC ICA -325 malhas Tyler. (a) forma natural, 250X; (b) após sorção, 650 X.

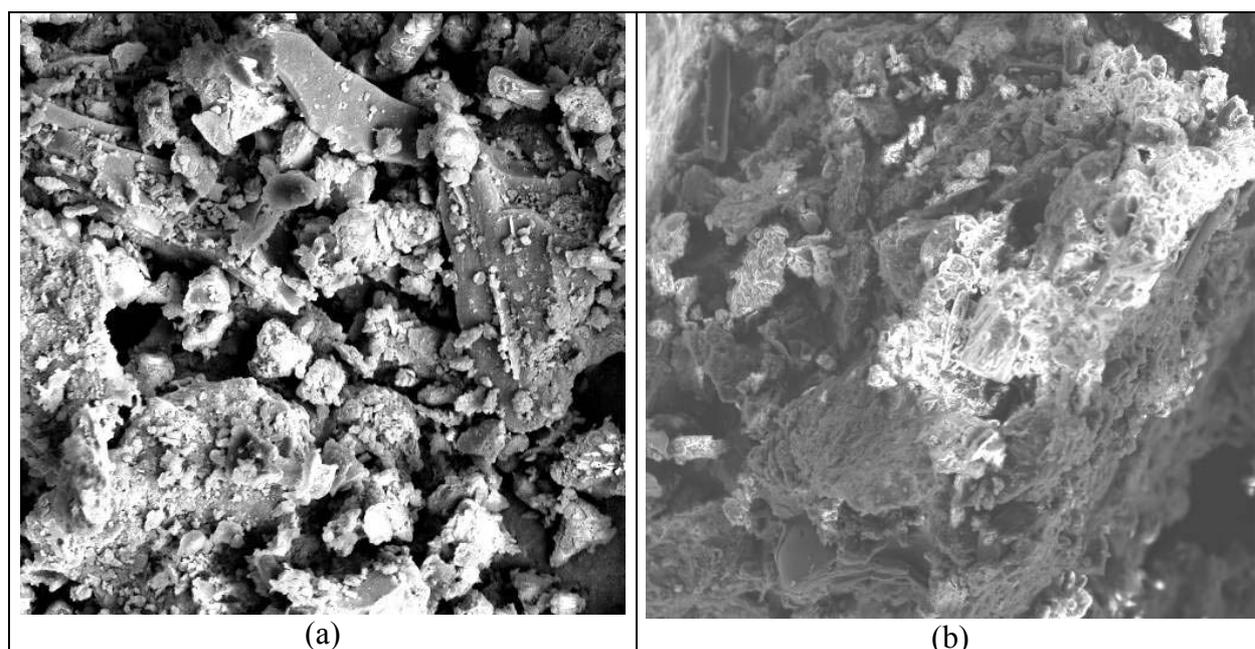


Figura 4-10. Micrografia do SBC ICA -65 malhas Tyler. (a) amostra natural, 700X; (b) após sorção, 300X.

Apresenta-se na seqüência uma série de micrografias do SBC ICA após ter sido submetido à sorção. A Figura 4-11 mostra a rugosidade da partícula de quartzo, com partículas menores ao redor.

A Figura 4-12 apresenta a forma lamelar característica da caulinita, formada por finas placas hexagonais, nas quais a superfície da face contém cátions suscetíveis à troca iônica e as

extremidades contêm sítios positivamente carregados onde ânions podem ser adsorvidos (Klein e Hurlbut, 1989; Besra *et al.*, 2000). Observa-se igualmente o caráter desordenado das lamelas.

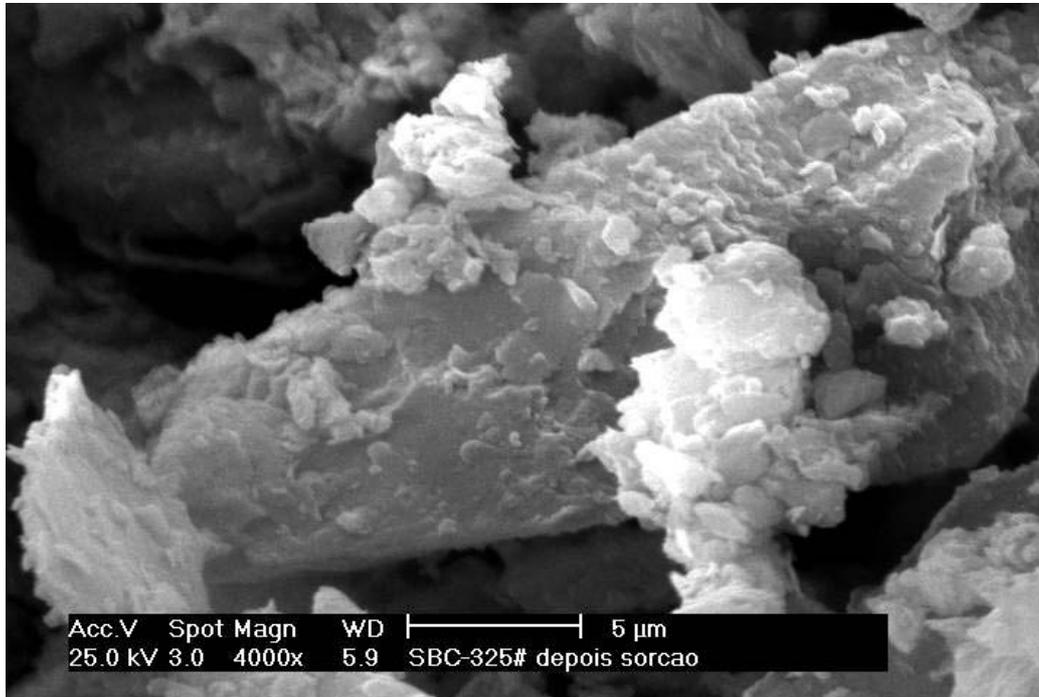


Figura 4-11. Micrografia do SBC ICA –325 malhas Tyler após sorção, 4400 X.

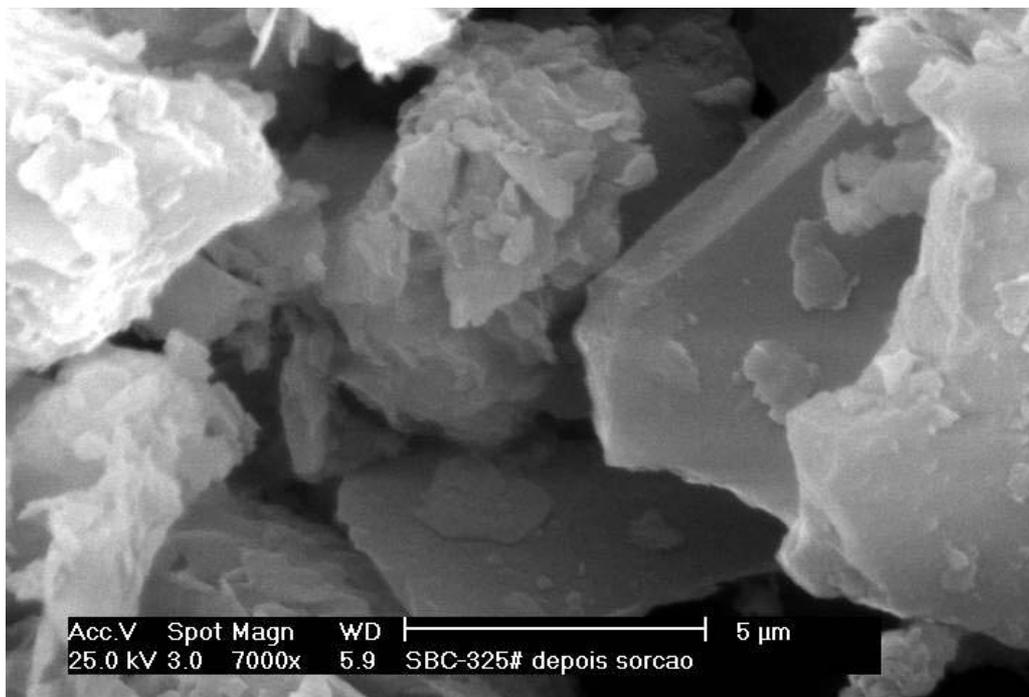


Figura 4-12. Micrografia do SBC ICA –325 malhas Tyler após sorção, 8000 X.

A Figura 4-13 mostra partículas menores do sólido em configuração cilíndrica e porosa. A Figura 4-14 e a Figura 4-15 mostram “veios” característicos de placas sobrepostas, lamelas onde os íons são sorvidos interna e externamente. Quanto mais fina a lamela e maior o número de lamelas existentes, maior a área superficial disponível.



Figura 4-13. Micrografia do SBC ICA –325 malhas Tyler após sorção, 2100 X.

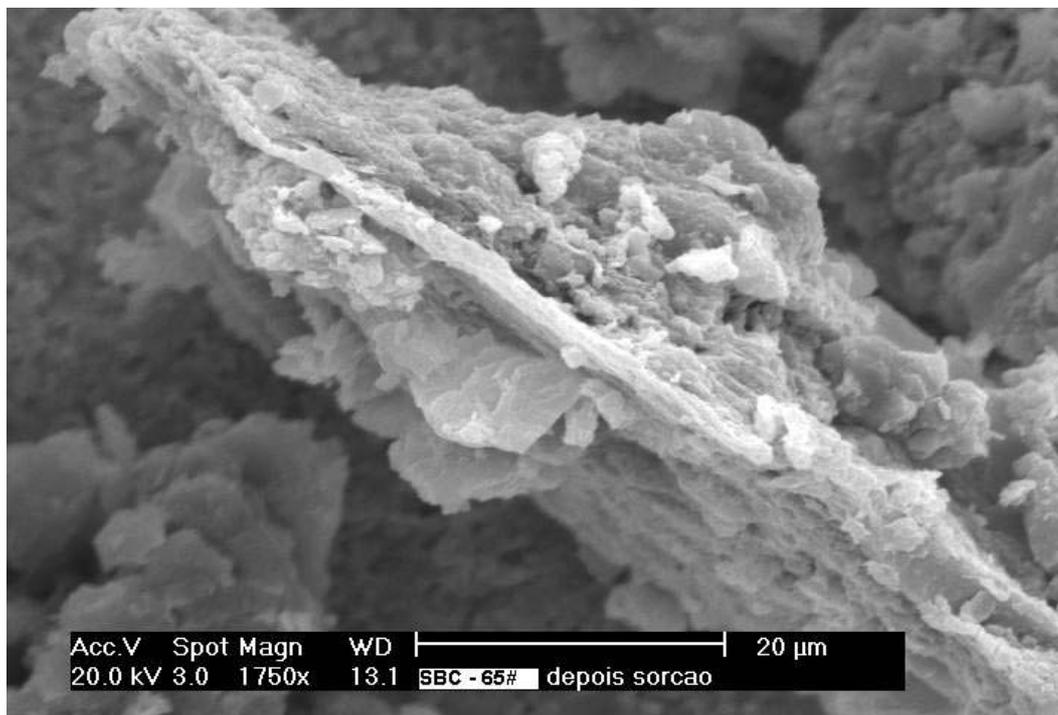


Figura 4-14. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção, 2000 X.

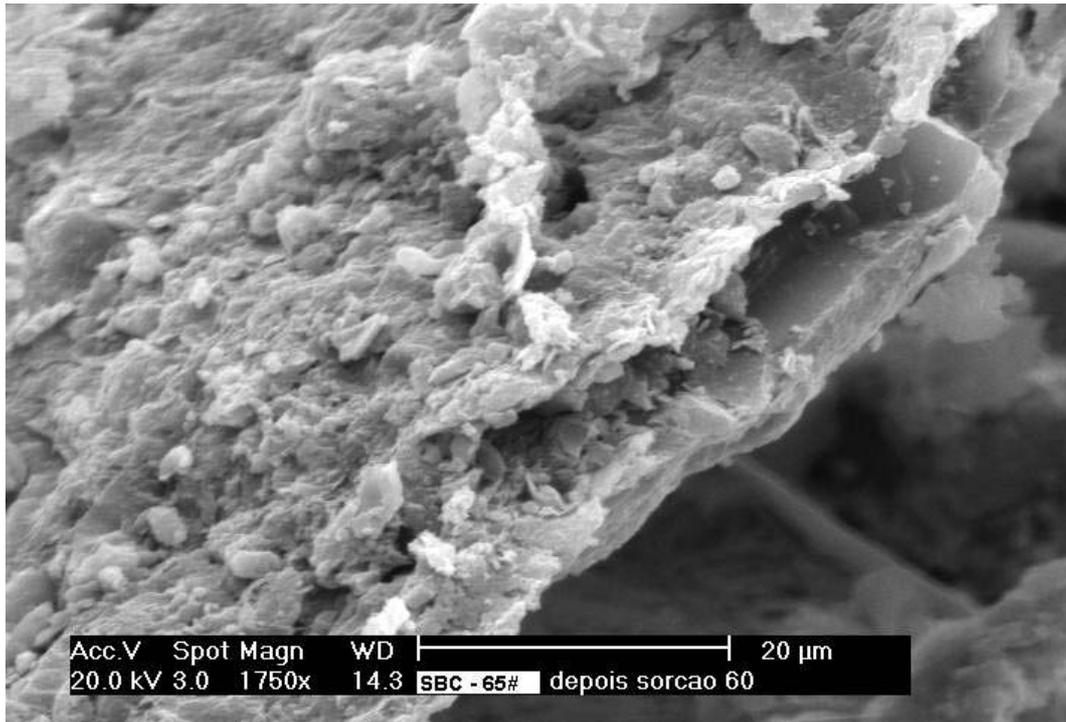


Figura 4-15. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção, 2000 X.

A Figura 4-16 mostra uma partícula de caulinita, a qual representa parte de uma lamela quebrada e placas adjacentes com configuração desordenada. A Figura 4-17 apresenta um aglomerado de partículas de caulinita, com placas sobrepostas.

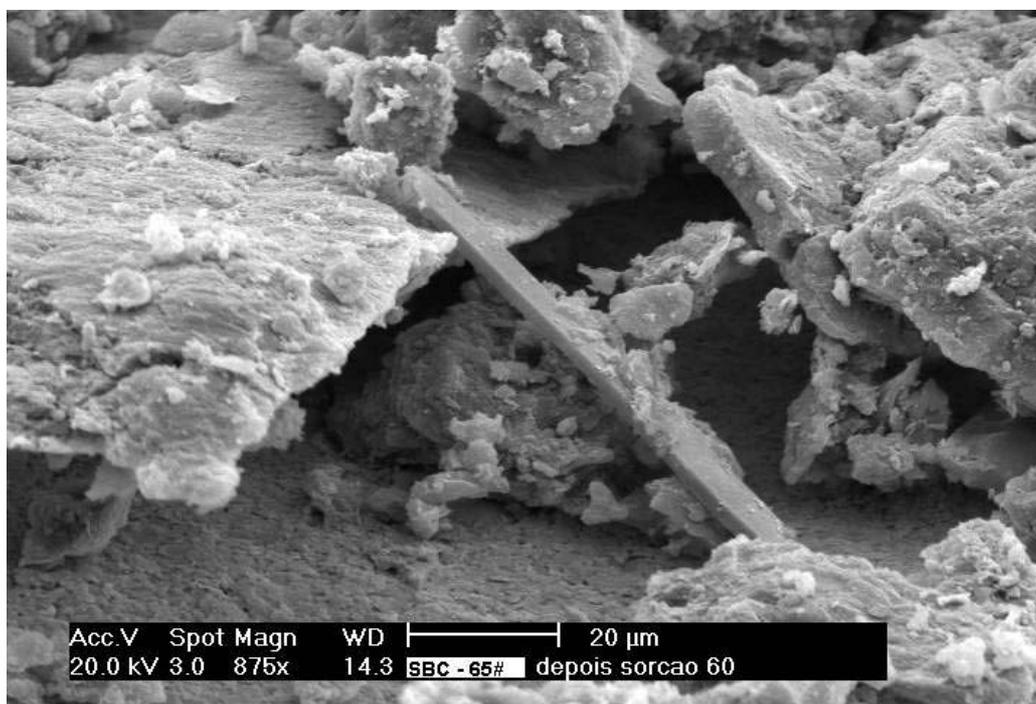


Figura 4-16. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção, 1000 X.

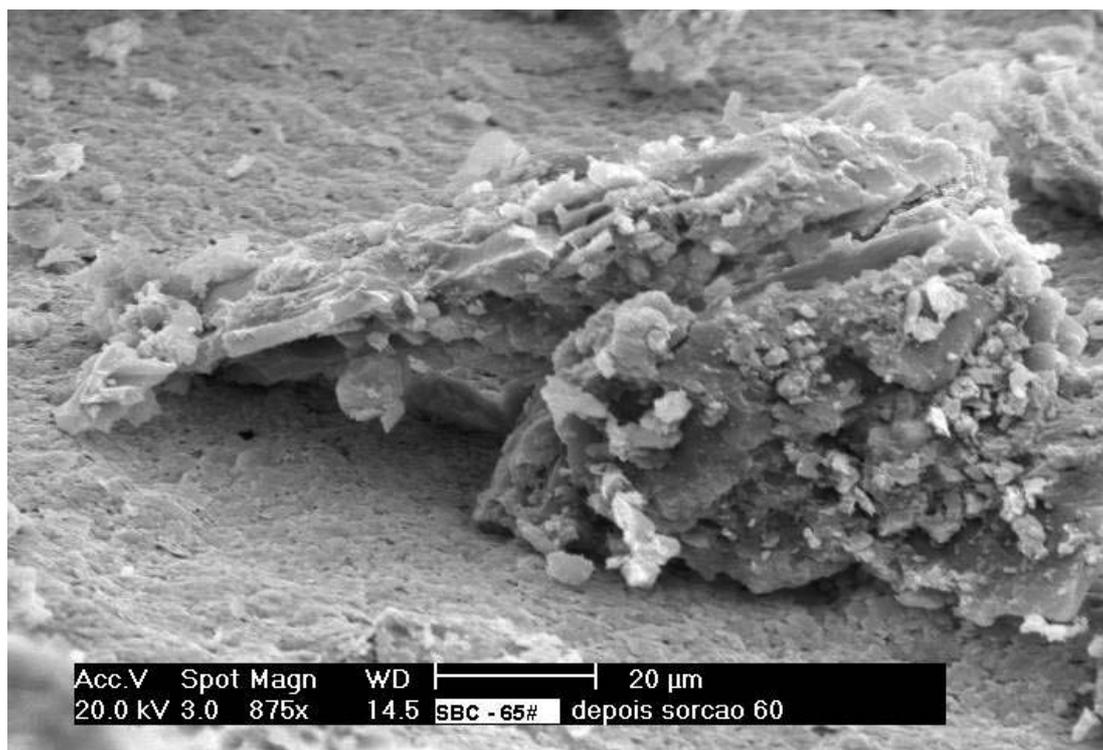


Figura 4-17. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção, 1050 X.

A Figura 4-18 mostra uma partícula de vitrinita (topo) sustentada por uma de caulinita, na micrografia obtida aplicando ângulo de 60° ao suporte do MEV. A Figura 4-19 apresenta a micrografia de uma partícula de vitrinita isolada (SBC ICA – 65 malhas Tyler), onde observa-se o caráter maciço e a superfície conchoidal característicos da vitrinita.

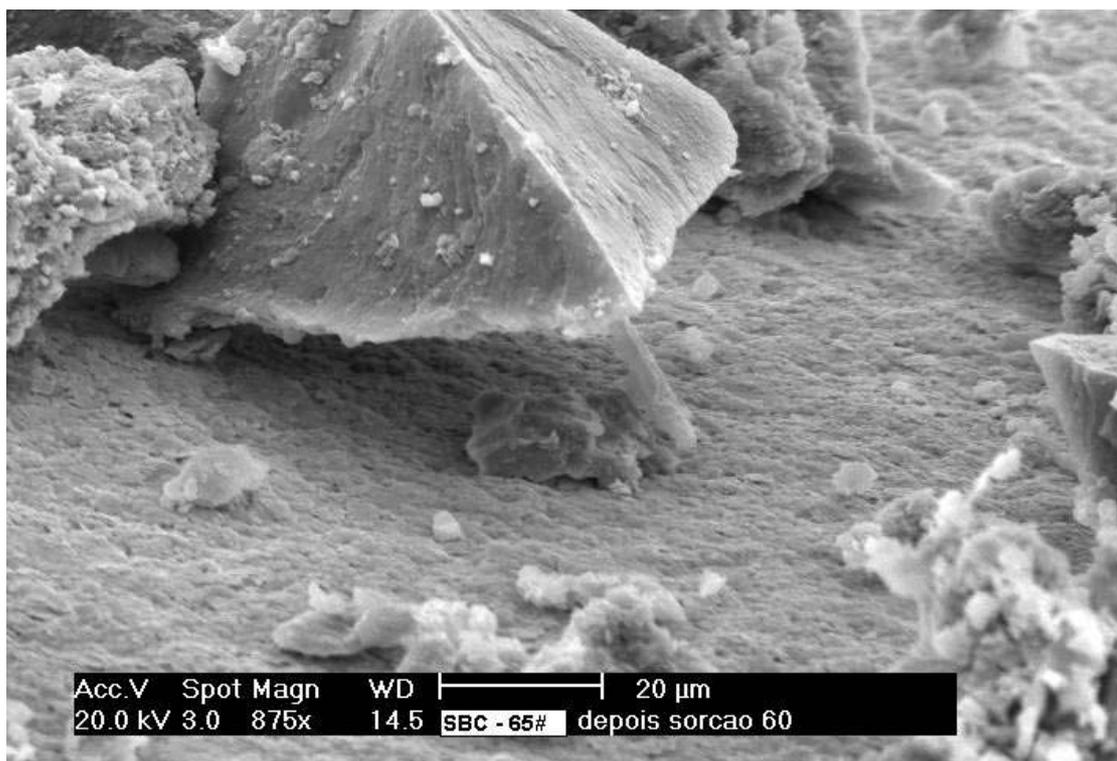


Figura 4-18. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção, 1050 X.

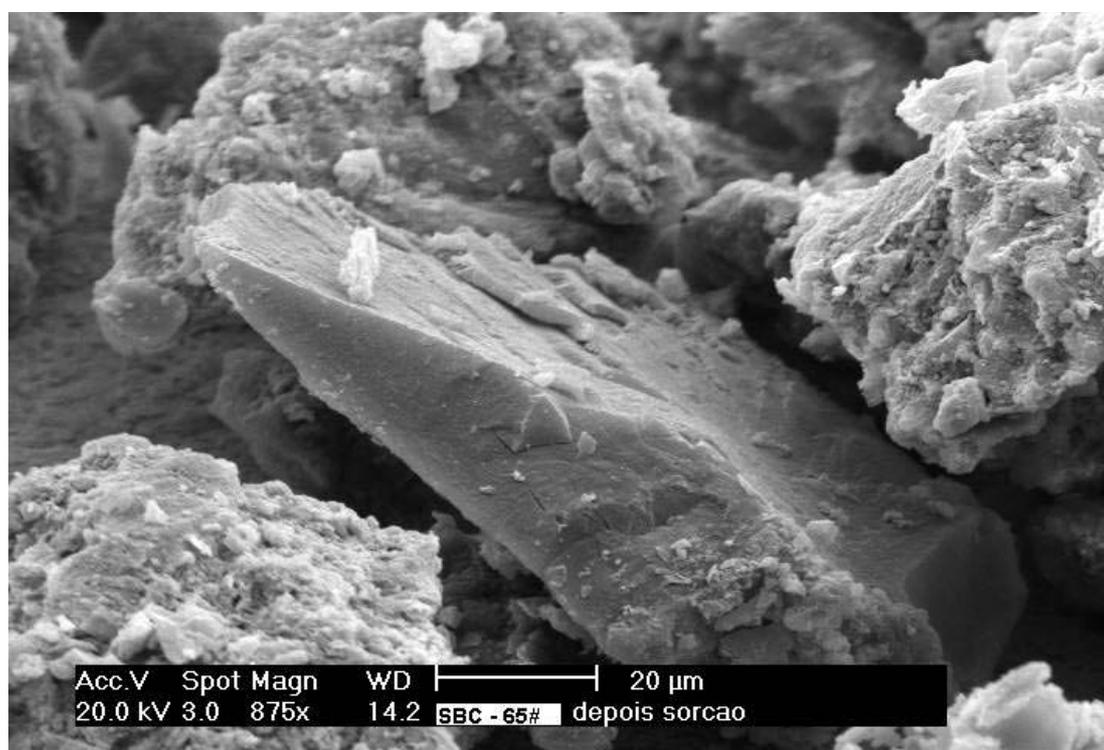


Figura 4-19. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção, 1050 X. Partícula de vitrinita.

A Figura 4-20 mostra a superfície rugosa e porosa da pirita existente no SBC ICA, ilustrando a estrutura framboidal característica de partículas de pirita. A Figura 4-21 reúne na mesma imagem as partículas de pirita, caulinita e vitrinita, sendo possível observar a diferença topográfica dos três diferentes tipos de espécies minerais.

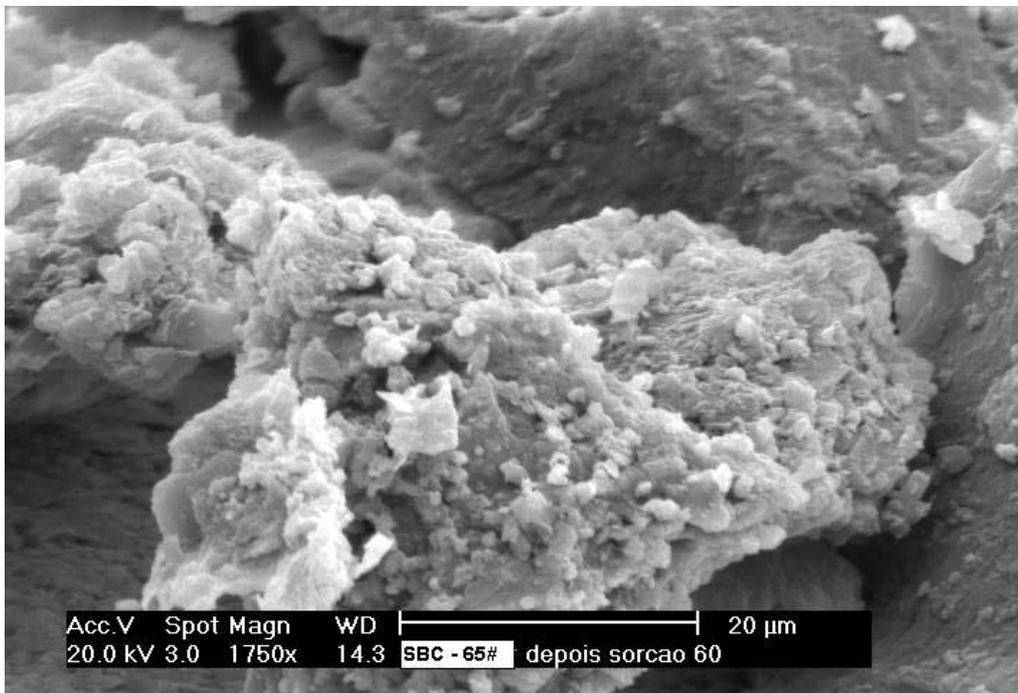


Figura 4-20. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção, 2050 X. Partícula de pirita.

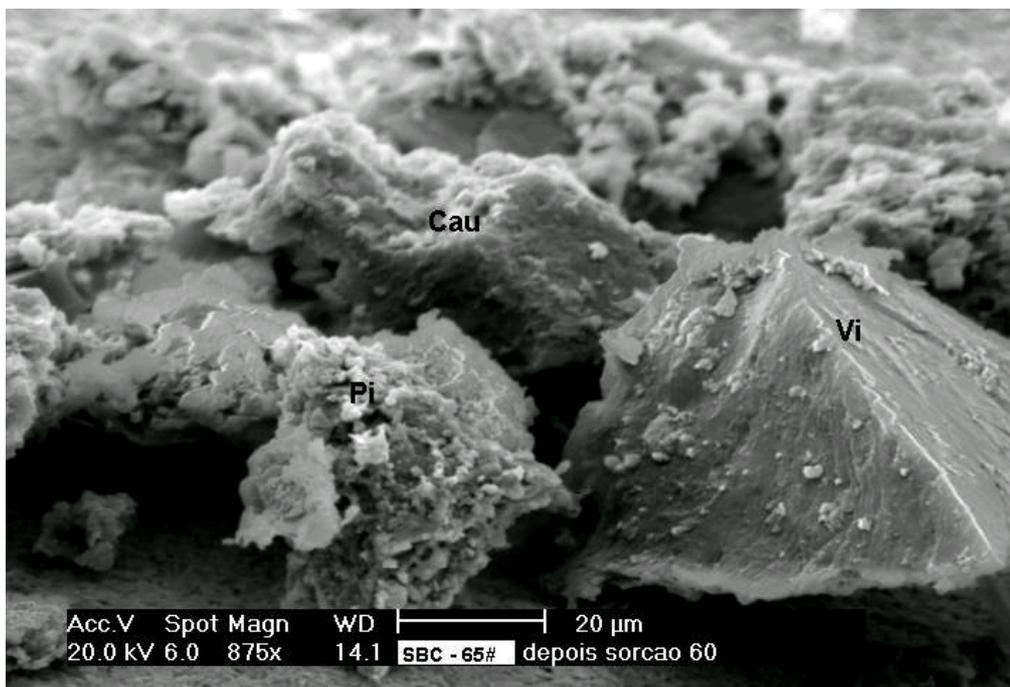


Figura 4-21. Micrografia do SBC ICA –65 malhas Tyler após sorção, 1000 X. Partículas de pirita (Pi), caulinita (Cau) e vitrinita (Vi).

4.1.4.1.2 Análise de composição

A análise elementar das amostras foi realizada através da coleção dos raios-X característicos de cada elemento, gerados durante a varredura da amostra pelo feixe de elétrons na superfície do sólido. O estudo desenvolvido apresenta diagramas espectrais de diferentes espécies mineralógicas que compõem o SBC ICA, antes e após sorção de íons metálicos sob condições padrões.

A Figura 4-22 (a) apresenta os espectros referentes a partículas de caulinita presentes na composição do SBC ICA na sua forma natural e a Figura 4-22 (b) o espectro de partículas de caulinita após o processo de sorção, onde são encontrados os picos de Cu, Zn e Ni. De forma similar, a Figura 4-23 mostra as análises espectrais de partículas de pirita presentes no sólido, apresentando apenas o pico de Ni após sorção.

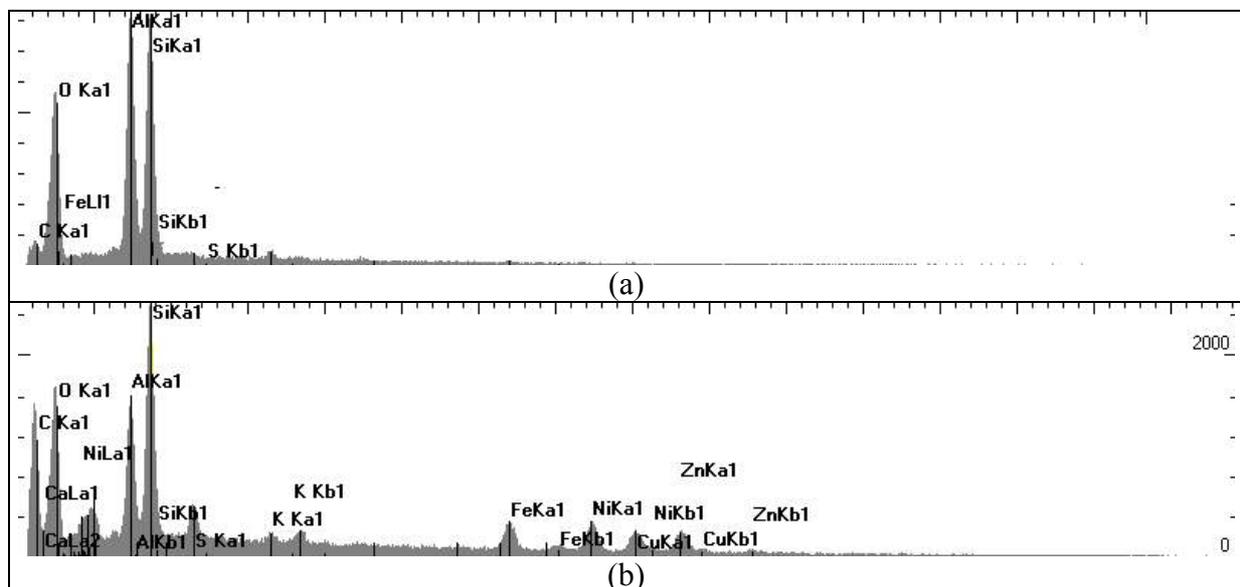


Figura 4-22. Diagrama EDX obtido por análise no MEV. Partícula de caulinita contida no SBC ICA, forma natural, 1050 X. (a) antes da sorção; (b) depois da sorção.

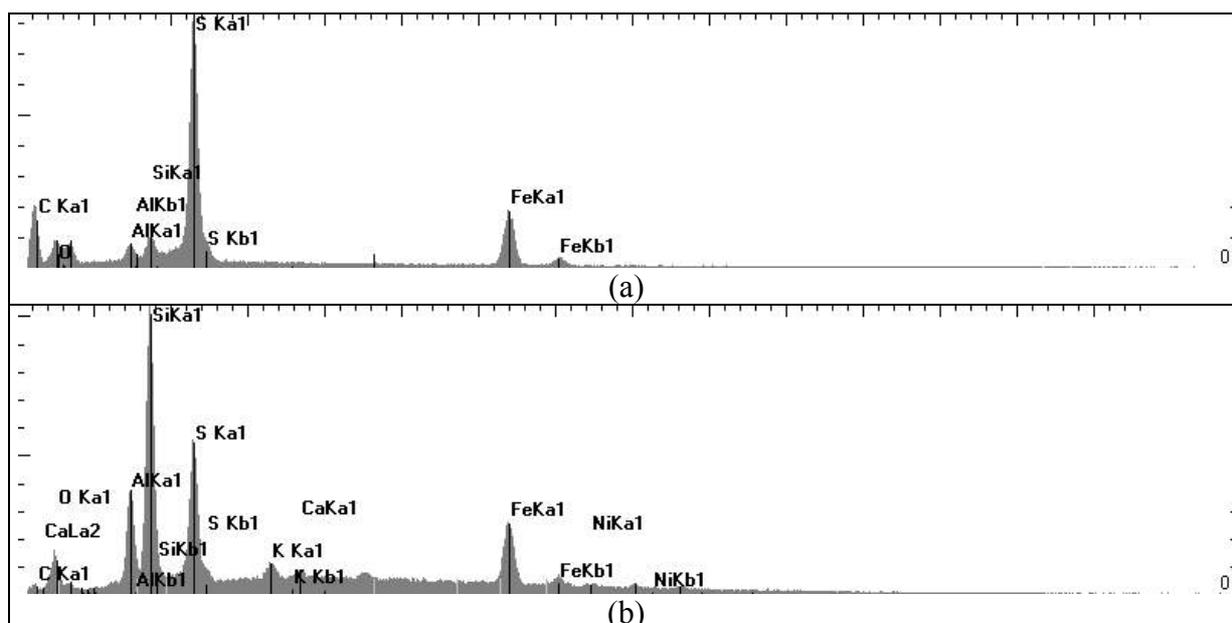


Figura 4-23. Diagrama EDX obtido por análise no MEV. Partícula de pirita contida no SBC ICA, forma natural, 1050 X. (a) antes da sorção; (b) depois da sorção.

A Figura 4-24 (b) mostra que as partículas de quartzo não apresentam picos de metais acompanhando aqueles de seus elementos principais, indicando que esse mineral não contribui de forma significativa no processo de sorção.

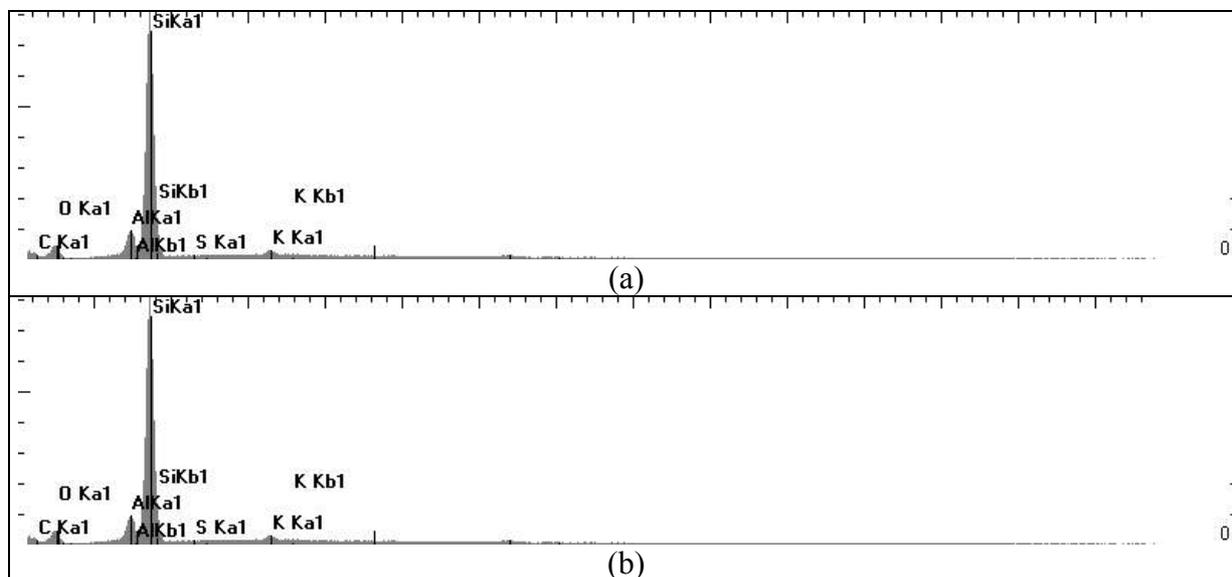


Figura 4-24. Diagrama EDX obtido por análise no MEV. Partícula de quartzo contida no SBC ICA, forma natural, 1050 X. (a) antes da sorção; (b) depois da sorção.

4.1.4.1.3 Mapas de raios-X

Os subprodutos do beneficiamento do carvão foram analisados de forma a obter-se a distribuição dos componentes em cada amostra. As figuras que seguem apresentam o mapeamento qualitativo da distribuição dos diferentes elementos que compõem o material na forma natural e após ser submetido a ensaios padrões de sorção. A Figura 4-25 e a Figura 4-28 apresentam, respectivamente, imagens do SBC ICA natural e após sorção. As demais imagens apresentam a distribuição de cada elemento em separado nessas imagens completas.

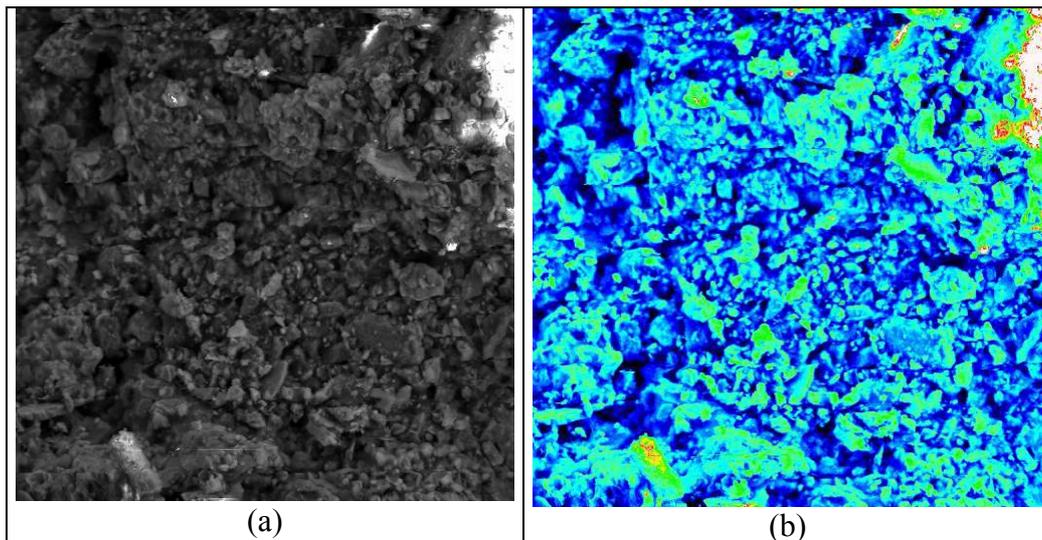


Figura 4-25. Imagem obtida por análise no MEV da superfície da amostra Intermediário da camada A -28+65 malhas Tyler, 600 X forma natural. (a) Escala em cinza; (b) escala térmica.

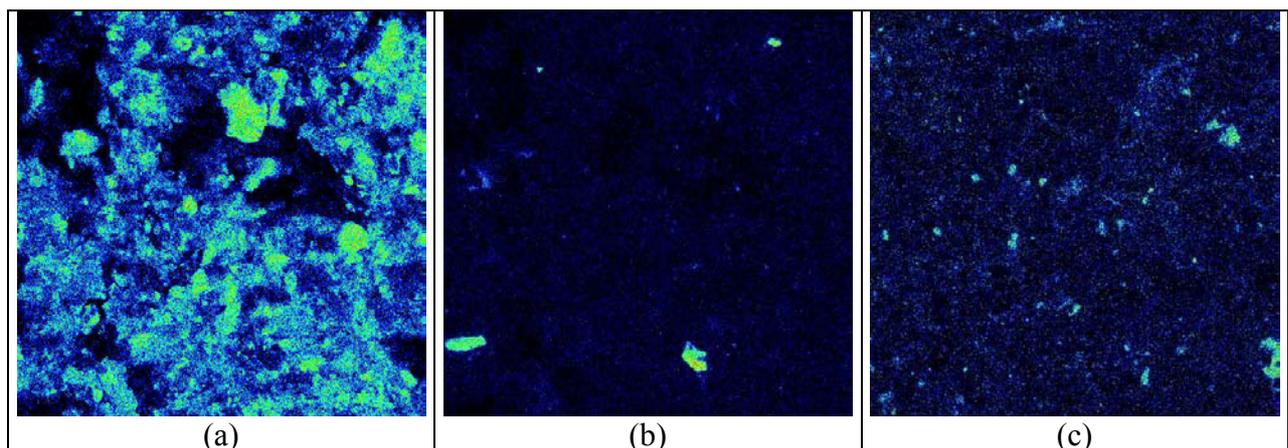


Figura 4-26. Mapa da distribuição elementar na amostra Intermediário da camada A, -28+65 malhas Tyler, escala térmica. (a) Alumínio; (b) Cálcio; (c) Ferro (vide imagem completa na Figura 4-25).

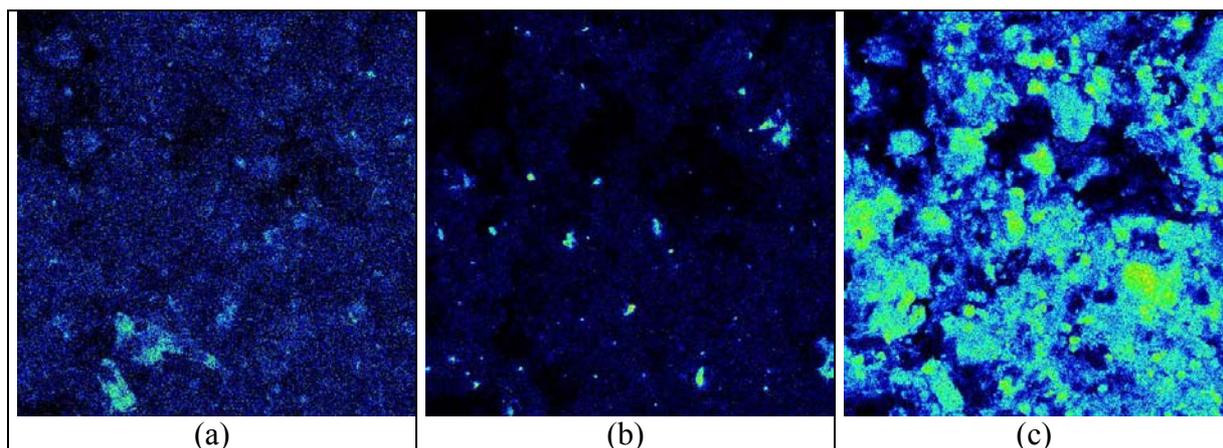


Figura 4-27. Mapa da distribuição elementar na amostra Intermediário da camada A, -28+65 malhas Tyler, escala térmica. (a) Potássio; (b) Enxofre; (c) Silício (vide imagem completa na Figura 4-25).

As análises de mapeamento elementar de amostras do SBC na forma natural não detectaram a presença de Cu, Zn ou Ni. Ao contrário, aquelas correspondentes ao SBC após sorção apresentaram a presença desses metais, conforme pode ser visto na Figura 4-31. Observa-se, contudo, que devido à heterogeneidade do sólido estas análises possuem caráter qualitativo.

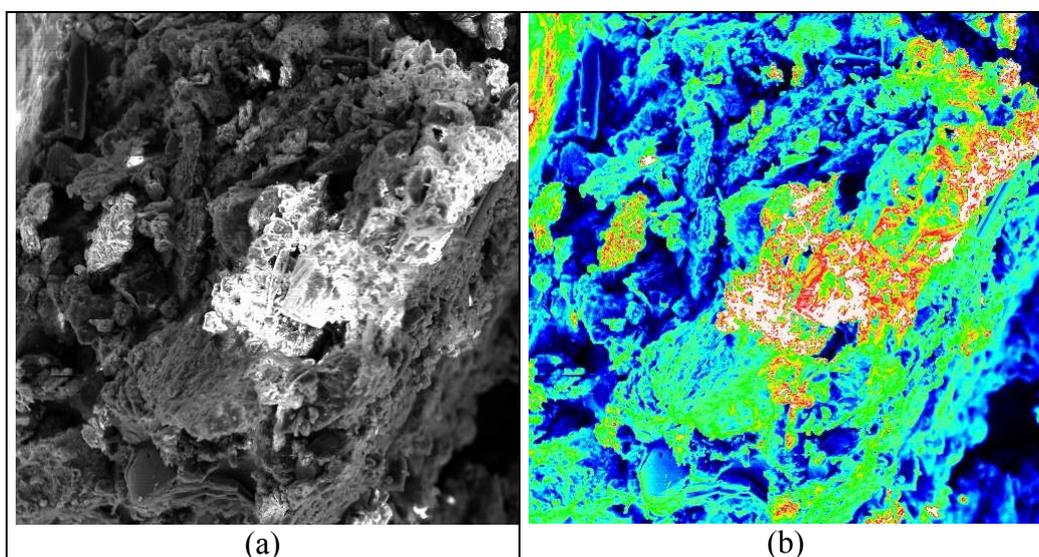


Figura 4-28. Imagem obtida por análise no MEV da superfície da amostra Intermediário da camada A –65 malhas Tyler após sorção. (a) Escala em cinza; (b) escala térmica.

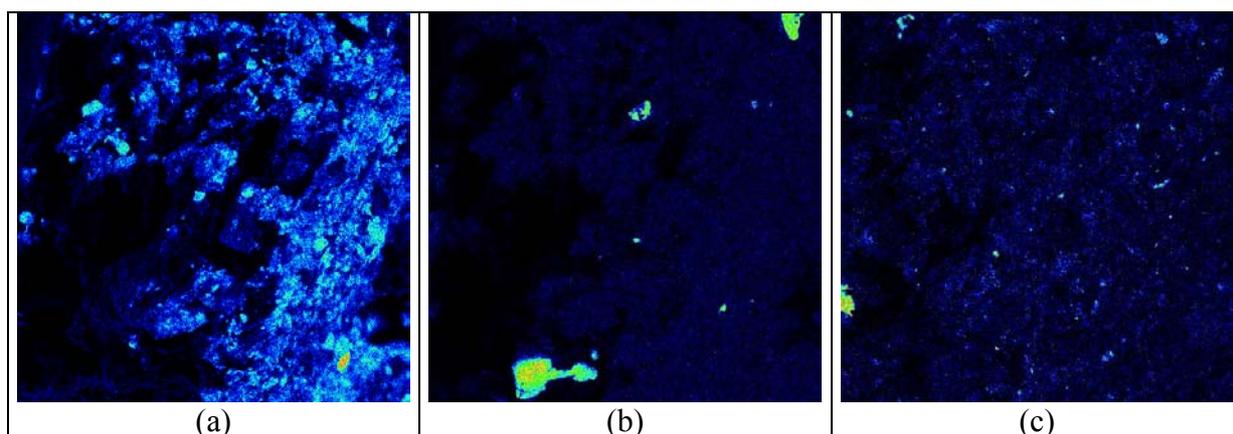


Figura 4-29. Mapa da distribuição elementar na amostra Intermediário da camada A -65 malhas Tyler após sorção, escala térmica. (a) Alumínio; (b) Cálcio (c) Ferro.

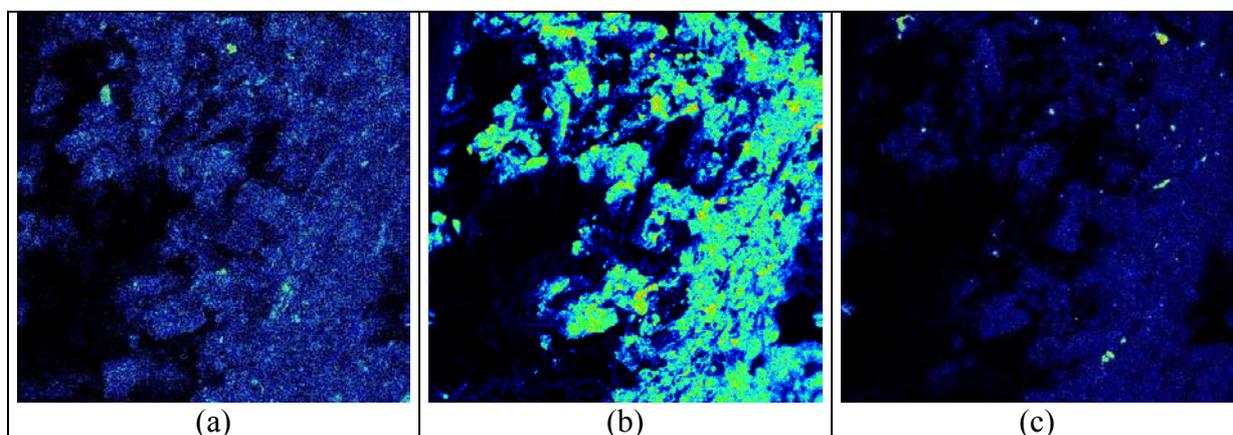


Figura 4-30. Mapa da distribuição elementar na amostra Intermediário da camada A -65 malhas Tyler após sorção, escala térmica. (a) Potássio; (b) Silício; (c) Enxofre (vide imagem completa na Figura 4-28).

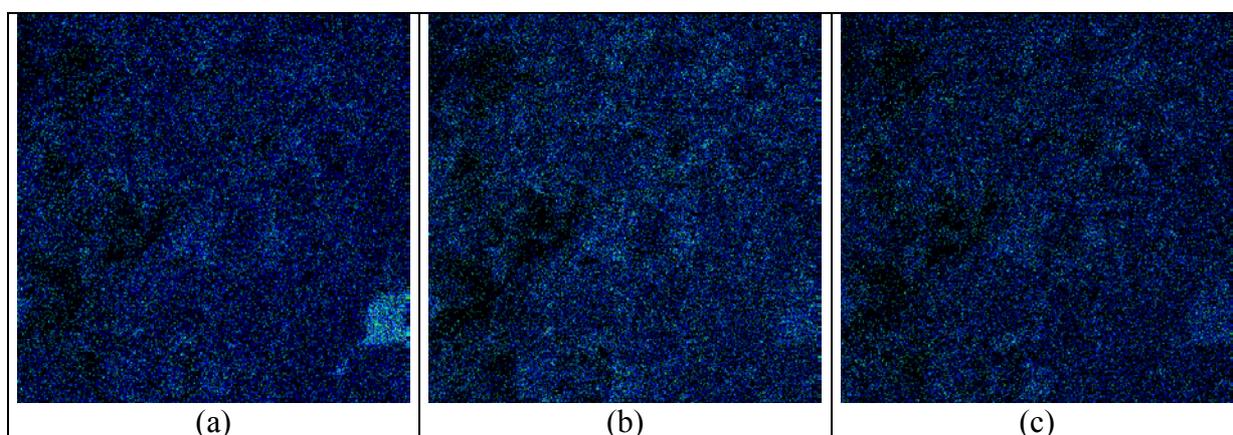


Figura 4-31. Mapa da distribuição elementar na amostra Intermediário da camada A -65 malhas Tyler após sorção, escala térmica. (a) Cobre; (b) Níquel; (c) Zinco.

4.1.4.2 Estudos de microscopia de força atômica

Os estudos de microscopia de força atômica foram conduzidos modo MFA Contato, no qual a ponteira conectada ao cantilever mantém-se em contato permanente com a amostra. As figuras que seguem mostram a topografia do SBC ICA de diferentes amostras antes e após o processo de sorção (vide Figura 4-32, Figura 4-33, Figura 4-34). A Tabela 4-6 e a Tabela 4-7 apresentam os dados obtidos.

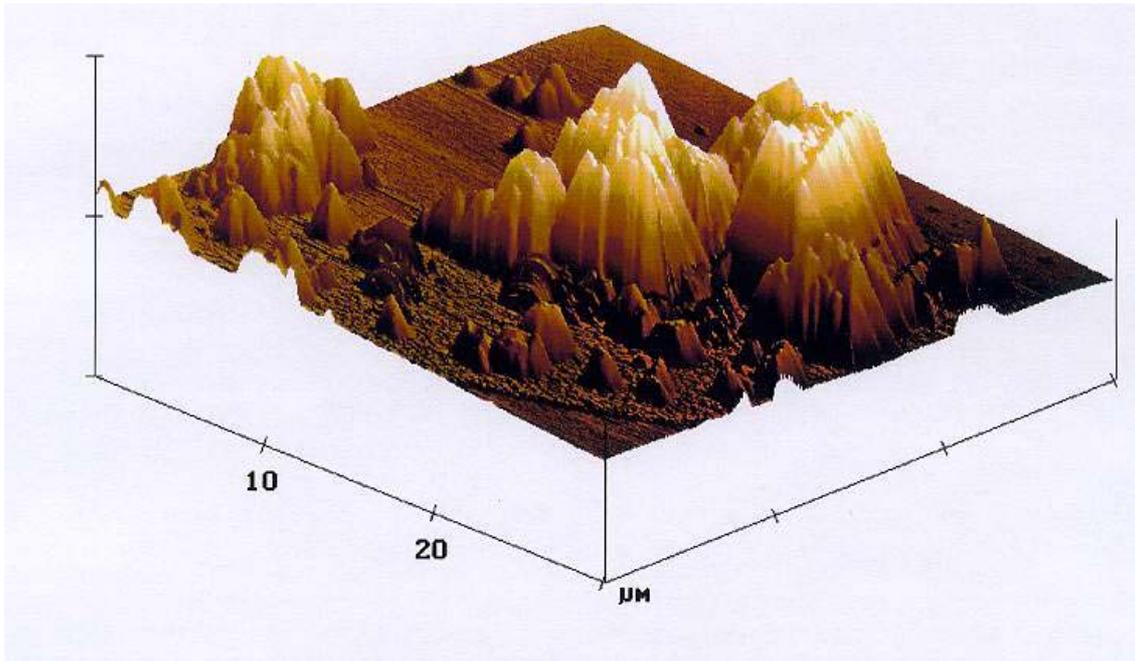


Figura 4-32. Imagem topográfica tridimensional típica obtida por análise no MFA do SBC Intermediário da camada A (amostra 1) na sua forma natural em granulometria -325 malhas Tyler.

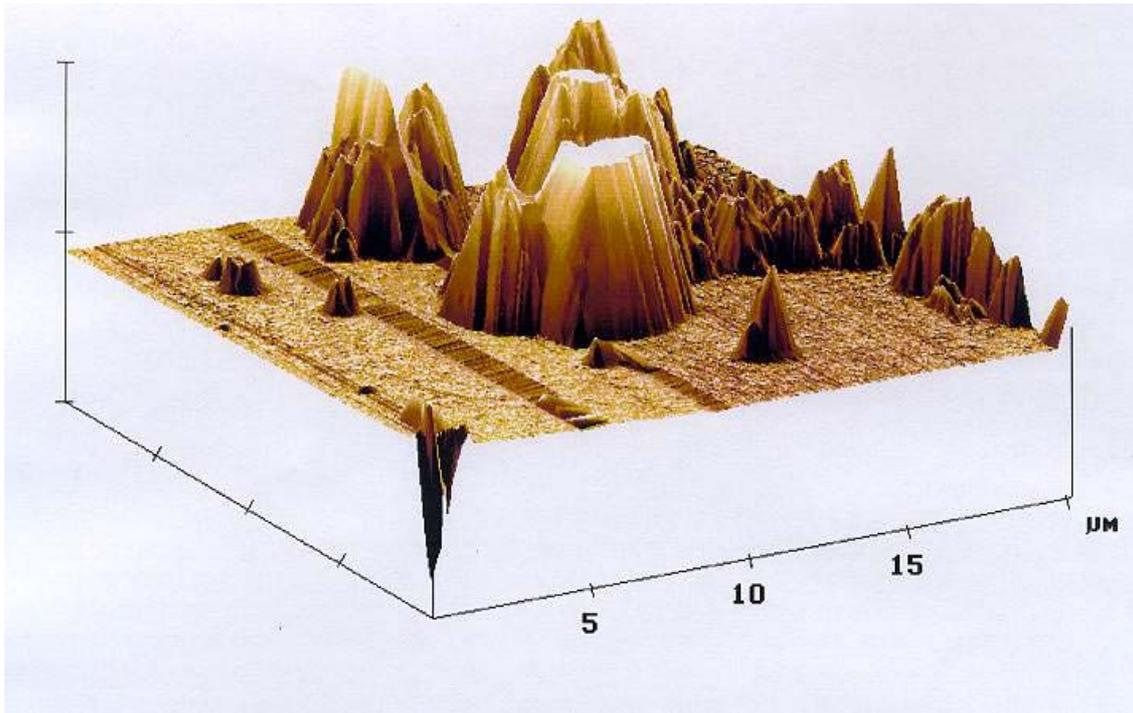


Figura 4-33. Imagem topográfica tridimensional típica obtida por análise no MFA do SBC Intermediário da camada A (amostra 2) na sua forma natural em granulometria -325 malhas Tyler.

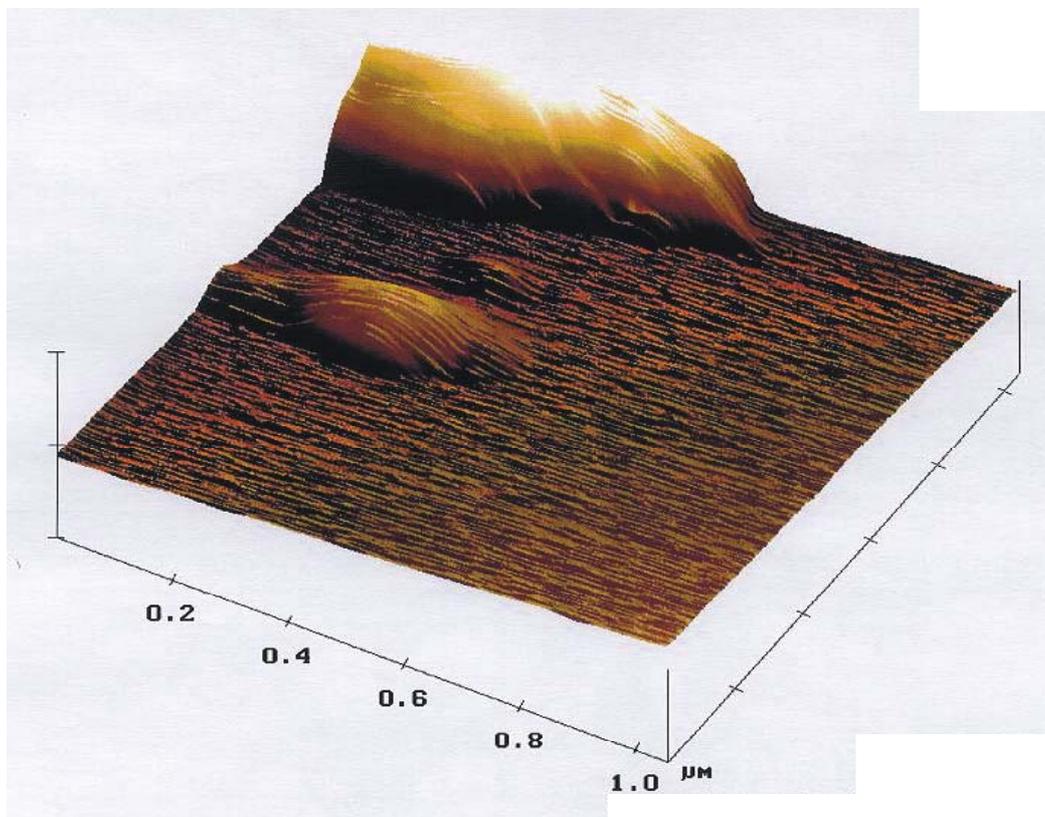


Figura 4-34. Imagem topográfica tridimensional típica obtida por análise no MFA do SBC Intermediário da camada A após ser submetido a ensaios de sorção, na granulometria -325 malhas Tyler.

Tabela 4-6. Resultados das análises realizadas com SBC ICA antes da realização dos ensaios de sorção.

ICA antes dos ensaios de sorção	Imagem 1		Imagem 2	
	Área 1	Área 2	Área 1	Área 2
Estatística de imagem				
Intervalo do eixo Z (μm)	3,252	3,252	2,081	2,081
Área superficial (μm^2)	1011,3	1011,3	432,60	432,60
Área superficial diferencial (%)	12,37	12,37	8,15	8,15
Estatística da região selecionada para análise				
Intervalo do eixo Z	3,155 μm	160,69 nm	209,30 nm	146,83 nm
Ra (nm)	592,83	12,49	39,433	25,516
Rmax	2,97 μm	131,13 nm	223,67 nm	148,37 nm
Área Superficial (μm^2)	487,40	2,77	1,30	1,68

Tabela 4-7. Resultados das análises realizadas com SBC ICA após realização dos ensaios de sorção.

ICA após ensaios de sorção	Imagem 1		Imagem 2	
	Área 1	Área 1	Área 1	Área 2
Estatística de imagem				
Intervalo do eixo Z (nm)	65,23	258,16	258,16	
Área superficial (nm^2)	1,11	0,712	0,71	
Área superficial diferencial (%)	1,81	14,80	14,80	
Estatística da região selecionada para análise				
Intervalo do eixo Z (nm)	62,87	181,73	93,10	
Ra (nm)	10,57	24,87	8,91	
Rmax (nm)	75,75	162,35	74,16	
Área Superficial (nm^2)	0,16	0,50	0,12	

Ra é a rugosidade expressa por:

$$Ra = \frac{\sum_{i=1}^N |Z_i - Z_{cp}|}{N} \quad (7)$$

Onde:

Z = altura;

Z_{CP} = valor de Z no centro do plano;

R max = diferença em altura entre os pontos mais alto e mais baixo da superfície relativos ao ponto central.

Na Tabela 4-6 e na Tabela 4-7, o parâmetro área superficial diz respeito à área superficial tridimensional da região analisada. Esse valor é composto pela soma de todos os triângulos formados pelos três pontos de dados adjacentes. A área superficial diferencial é a porcentagem de aumento da área superficial tridimensional sobre área bidimensional.

As análises de regiões com extensão aproximada mostram a redução da área superficial, sugerindo que os íons sorvidos ocupem praticamente toda a superfície disponível das partículas. Observa-se igualmente uma redução de tamanho significativa entre as partículas antes e após o processo de sorção.

A rugosidade apresentou variação diversa, não obedecendo a uma relação padrão. Tal fato pode ser explicado pela forma irregular do sólido e granulometria baixa.

A Tabela 4-8 apresenta valores médios das medidas de força realizadas através da microscopia de força atômica. Esses valores são obtidos a partir de curvas de força construídas diretamente sobre a superfície da amostra, os quais possibilitam o cálculo da força de contato da ponteira em relação à amostra (vide Figura 3-2). Como a ponteira é constituída de um material semiconductor (nitrito de silício), essas são medidas qualitativas das interações existentes.

De acordo com a forma da curva obtida é possível conhecer o caráter das forças atuantes no sistema ponteira/amostra, se repulsivas ou atrativas. Os experimentos realizados mostraram que a força de interação entre a ponteira e a amostra é atrativa de van Der Waals, concordando com os valores estimados por Goodman e Garcia (1991). Observam-se valores superiores para o sólido na forma natural, ou seja, antes de ser submetido à sorção. Tal fato sugere que a superfície do sólido após tratamento possui sítios ocupados, diminuindo a interação com o material semiconductor e assim a grandeza da força.

Tabela 4-8. Forças de contato obtidas por microscopia de força atômica.

Amostra	F (nN)
SBC forma natural	14,64
SBC após sorção	11,58

4.1.5 Caracterização física, química e interfacial

4.1.5.1 Distribuição granulométrica

A Figura 4-35 apresenta a distribuição granulométrica do SBC ICA de granulometria – 325 malhas Tyler. As análises realizadas indicaram um diâmetro médio de partícula de 13,12 μm , sendo que 50% das partículas amostradas possuíam diâmetro inferior a 8,20 μm .

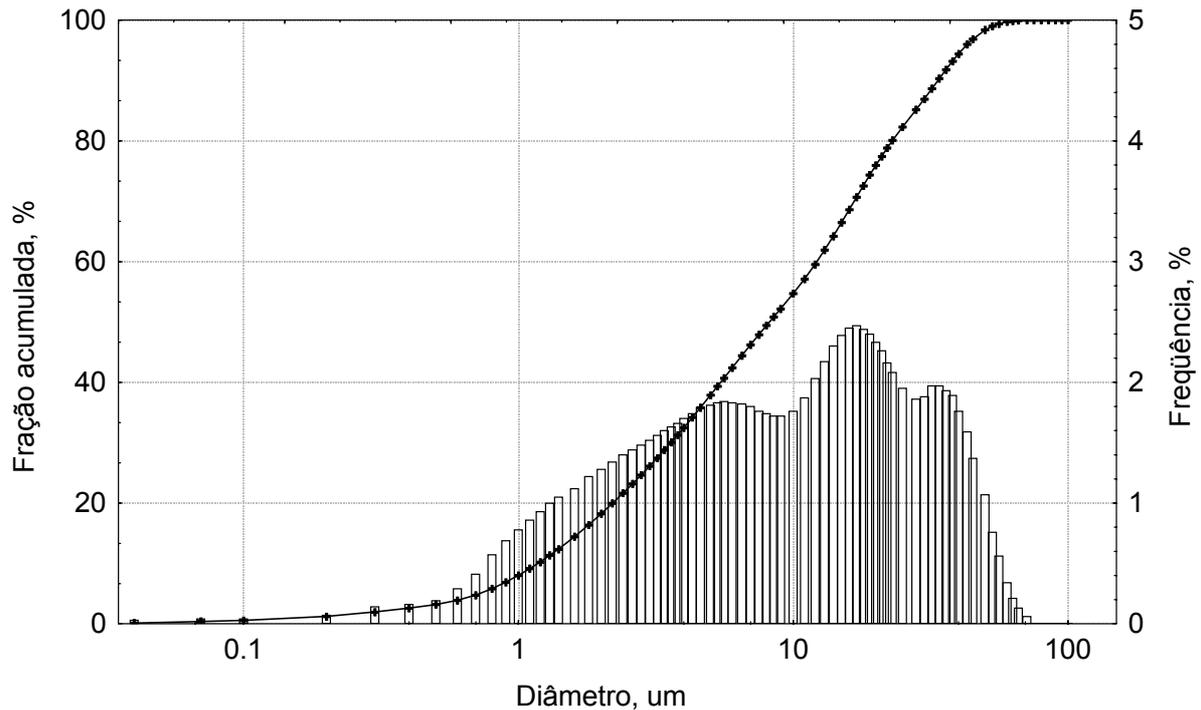


Figura 4-35. Distribuição granulométrica do SBC ICA –325 malhas Tyler.

4.1.5.2 Análises de área superficial e massa específica

A Tabela 4-9 apresenta as medidas de área superficial e densidade realizadas.

Tabela 4-9. Área superficial e densidades do subproduto SBC-ICA.

Parâmetro	Valores médios
Área superficial (m^2/g)	
Lote 1	142,4
Lote 2	137,7
Massa específica aparente (g/cm^3)	2,3
Massa específica do leito (g/cm^3)	0,9
Porosidade	0,6

4.1.5.3 Ensaios de lixiviação

Com o objetivo de avaliar a existência de dissolução de elementos metálicos a partir do SBC ICA, foram realizados ensaios de contato com água sob as condições dos ensaios padrões de sorção. Nesses experimentos, água potável de Porto Alegre foi colocada em contato com quantidades equivalentes do sólido utilizadas nos experimentos de sorção em bancada, permanecendo 1 h em contato sob pH 9,5.

Os resultados obtidos mostraram que as concentrações iniciais de Cu, Zn, Ni, Fe, Mn, K, Cl e Mg encontradas na solução inicial não sofreram alteração. Efeito equivalente foi encontrado no caso das análises de sulfato, nitrato, fosfato e carbonato realizadas.

4.2 Estudos de sorção de íons metálicos

4.2.1 Efeito da granulometria do SBC ICA na sorção de Cu, Zn e Ni

O comportamento de sorção dos íons Cu, Zn e Ni no SBC ICA em diferentes granulometrias foi estudado em função do tempo de contato. O estudo objetivou avaliar a sorção de Cu, Zn e Ni em efluentes sintéticos diluídos contendo simultaneamente os três íons metálicos. Foram realizados ensaios com os seguintes intervalos granulométricos: -65+100; -100+150; -150+200; -200+325 e -325 malhas Tyler.

A Tabela 4-10 e a Tabela 4-11 apresentam os índices de sorção e concentração residual do íon Cu obtidos nos experimentos (vide Figura 4-36).

Tabela 4-10. Cinética de sorção de Cu utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias dadas em malhas Tyler. Condições: pH=9; $C_{SBC} = 500 \text{ mg.L}^{-1}$.

T (min)	Sorção Cu (%)				
	- 65 + 100	-100 + 150	-150 + 200	-200 + 325	- 325
7	63,2	80,0	80,0	89,5	94,7
14	84,2	80,0	85,0	89,5	94,7
21	84,2	85,0	85,0	90,0	94,7
28	84,2	89,5	90,0	94,7	94,7
35	89,5	84,2	85,0	89,5	94,7

Tabela 4-11. Concentrações residuais de Cu nos ensaios de sorção realizados com SBC ICA em diferentes faixas granulométricas em malhas Tyler. Condições: pH=9; $C_{SBC}= 500 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{iCu}= 1,9 \text{ mg.L}^{-1}$.

T (min)	$C_f \text{ Cu (mg.L}^{-1}\text{)}$				
	- 65 + 100	-100 + 150	-150 + 200	-200 + 325	- 325
7	0,7	0,4	0,4	0,2	0,1
14	0,3	0,4	0,3	0,2	0,1
21	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1
28	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1
35	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1

De acordo com os resultados, a eficiência de sorção aumenta com a diminuição da granulometria do sólido. Experimentos utilizando SBC ICA –325 malhas Tyler mostraram que a concentração residual de Cu permaneceu constante em todos os tempos de contato aplicados ao sistema.

A Tabela 4-12 e a Tabela 4-13 apresentam os índices de sorção e concentração residual de Zn obtidos nos ensaios com diferentes faixas granulométricas do sólido (vide Figura 4-37). A Tabela 4-14 e a Tabela 4-15 apresentam os resultados referentes ao íon Ni (vide Figura 4-38).

Tabela 4-12. Cinética de sorção de Zn utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias dadas em malhas Tyler. Condições: pH=9; $C_{SBC}= 500 \text{ mg.L}^{-1}$.

T (min)	Sorção Zn (%)				
	- 65 + 100	-100 + 150	-150 + 200	-200 + 325	- 325
7	67,1	77,3	72,7	85,0	95,0
14	81,4	77,3	77,3	90,0	90,0
21	76,7	81,8	81,8	90,9	95,0
28	76,7	81,0	86,4	95,0	95,0
35	76,7	76,2	77,3	90,0	95,0

Tabela 4-13. Concentrações residuais de Zn nos ensaios de sorção realizados com SBC ICA em diferentes faixas granulométricas em malhas Tyler. Condições: pH=9; $C_{SBC}= 500 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{iZn}= 2,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

T (min)	$C_f \text{ Zn (mg.L}^{-1}\text{)}$				
	- 65 + 100	-100 + 150	-150 + 200	-200 + 325	- 325
7	0,6	0,5	0,6	0,3	0,1
14	0,3	0,5	0,5	0,2	0,2
21	0,4	0,4	0,4	0,2	0,1
28	0,4	0,4	0,3	0,1	0,1
35	0,4	0,5	0,5	0,2	0,1

Tabela 4-14. Cinética de sorção de Ni utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias dadas em malhas Tyler. Condições: pH=9; $C_{SBC}= 500 \text{ mg.L}^{-1}$.

T (min)	Sorção Ni (%)				
	- 65 + 100	-100 + 150	-150 + 200	-200 + 325	- 325
7	63,2	65,0	50,0	70,0	95,0
14	84,2	55,0	60,0	70,0	95,0
21	78,9	65,0	70,0	75,0	95,0
28	63,2	68,4	60,0	90,0	95,0
35	73,7	68,4	60,0	80,0	95,0

Tabela 4-15. Concentrações residuais de Ni nos ensaios de sorção realizados com SBC ICA em diferentes faixas granulométricas dadas em malhas Tyler. Condições: pH=9; $C_{SBC}= 500 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{iNi}= 2 \text{ mg.L}^{-1}$.

T (min)	$C_f \text{ Ni (mg.L}^{-1}\text{)}$				
	- 65 + 100	-100 + 150	-150 + 200	-200 + 325	- 325
7	0,7	0,7	1,0	0,6	0,1
14	0,3	0,9	0,8	0,6	0,1
21	0,4	0,7	0,6	0,5	0,1
28	0,7	0,6	0,8	0,2	0,1
35	0,5	0,6	0,8	0,4	0,1

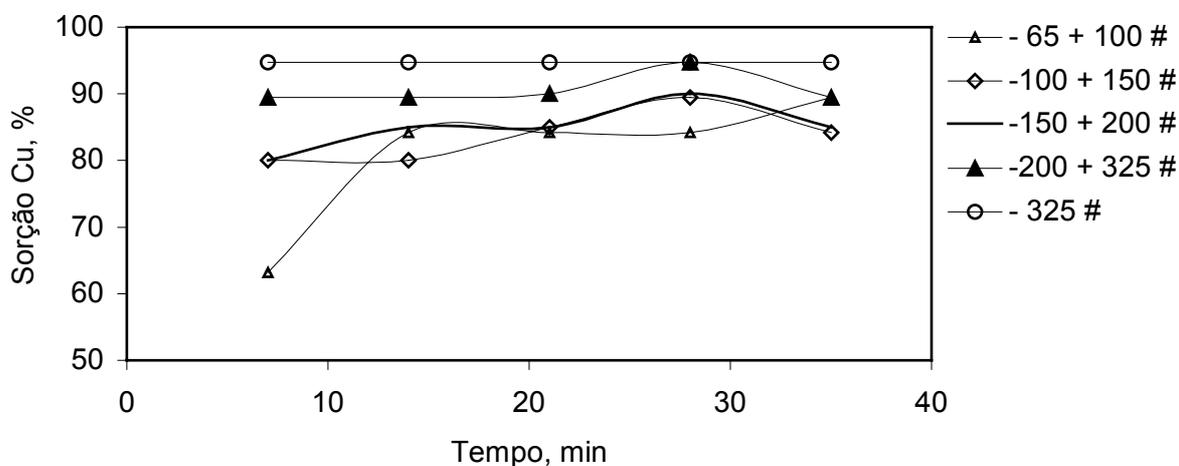


Figura 4-36. Cinética de sorção de Cu utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias. Condições: pH=9; 500 mg.L^{-1} de sólido; # = malhas Tyler.

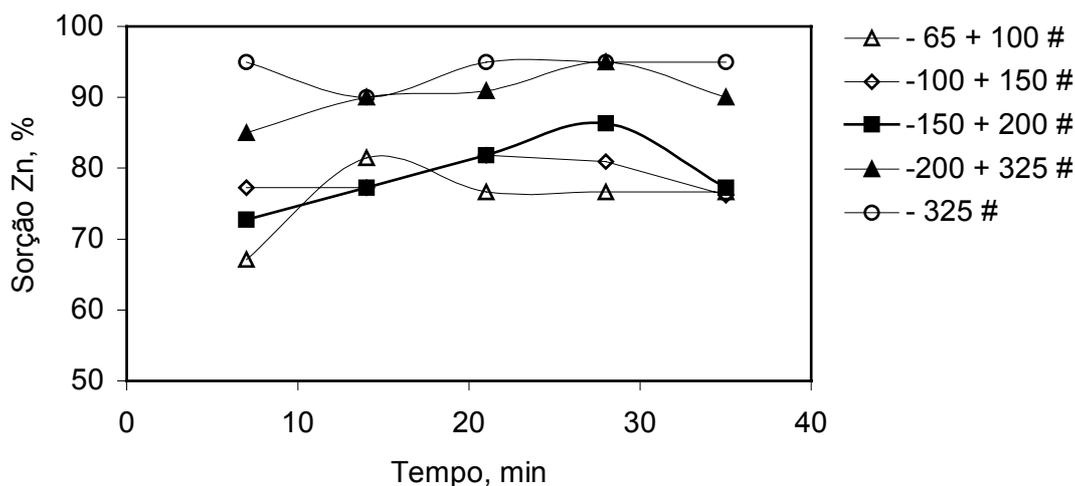


Figura 4-37. Cinética de sorção de Zn utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias. Condições: pH=9; 500 mg.L⁻¹ de sólido; # = malhas Tyler.

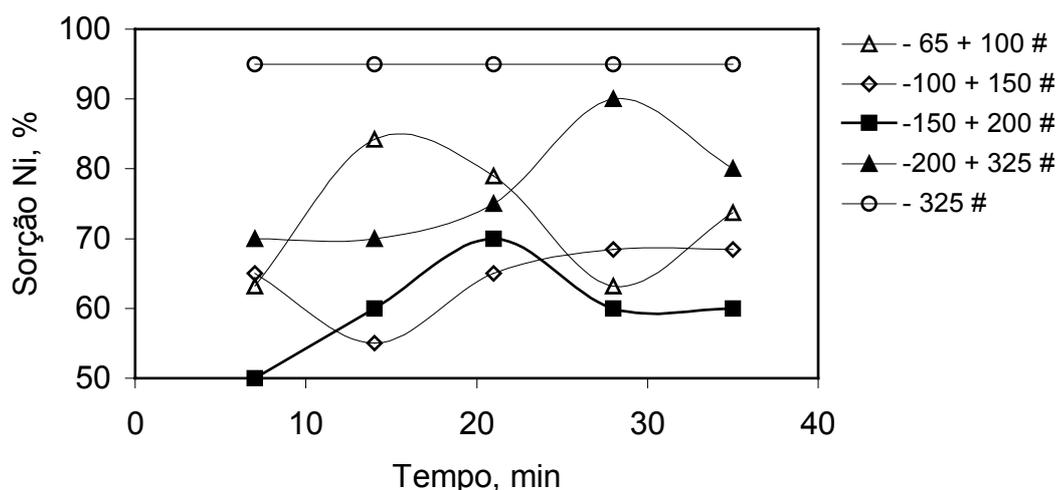


Figura 4-38. Cinética de sorção de Ni utilizando SBC ICA em diferentes granulometrias. Condições: pH=9; 500 mg.L⁻¹ de sólido; # = malhas Tyler.

Os resultados apresentados mostram que a diminuição da granulometria implica em um aumento na eficiência de sorção de Zn e Ni, assim como Cu. Estudos de sorção utilizando SBC ICA -325 malhas Tyler demonstraram maiores índices de sorção e menores concentrações residuais dos íons estudados. Entretanto, ensaios utilizando o sólido em intervalo granulométrico -200+325 malhas Tyler apresentaram resultados aceitáveis.

Comparando-se os índices de sorção de cada íon em separado, pode-se observar que a sorção de Ni em quase todos os ensaios permanece inferior à de Zn e Cu. Em contrapartida, ensaios com SBC -325 malhas Tyler demonstram altos índices de sorção de toda a trilogia.

Em relação à cinética de sorção, o aumento do tempo de contato não implicou em melhoria significativa na sorção dos íons Cu e Zn, em que tempos de contato na ordem de 7 minutos possibilitaram alcançar resultados satisfatórios. Em relação ao Ni, apesar de maiores tempos de residência proporcionarem melhores resultados, os índices de sorção permanecem abaixo de 80%. Ainda, observa-se na Figura 4-38, uma variação na sorção de Ni pelo SBC, sendo os melhores resultados obtidos com granulometria mais fina. Devido à heterogeneidade na composição do SBC, isto pode ser decorrente da maior liberação das espécies mineralógicas pelas quais o íon Ni apresenta afinidade quando o sólido apresenta-se na forma mais fragmentada.

4.2.2 Efeito do pH na sorção de Cu, Zn e Ni

A Figura 4-39 apresenta o efeito do pH na sorção dos íons pelo SBC ICA –325 malhas Tyler. Estas curvas mostram que eficiência de 95% na sorção é atingida em pH 9,5 para os três íons metálicos estudados. A sorção dos íons Cu, Zn e Ni em função do pH e da formação das espécies hidrolisadas ocorre em valores de pH superiores a 5 para Cu e Zn e acima de pH 9 para Ni. Valores de pH inferiores a 5 não mostraram a ocorrência de sorção.

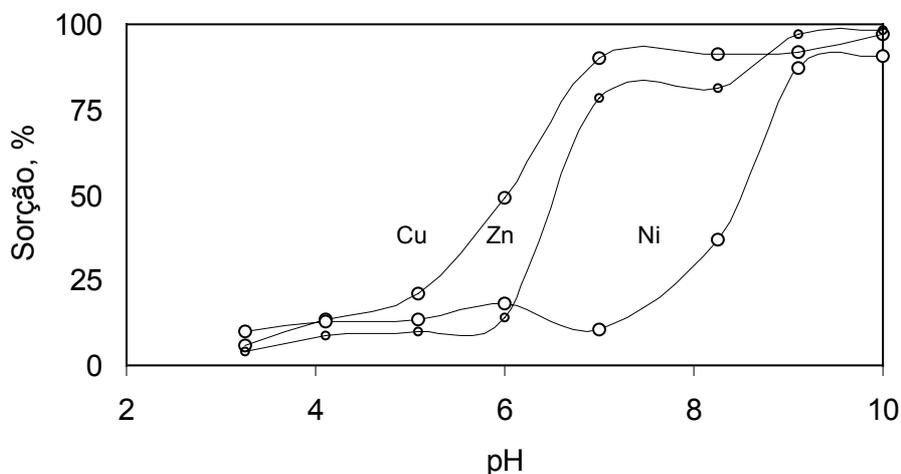


Figura 4-39. Efeito do pH na sorção de Cu, Zn e Ni pelo SBC ICA –325 malhas Tyler. Condições: soluções iniciais contendo uma mistura dos íons estudados; C_i cada íon = 2 mg.L^{-1} ; $t=7 \text{ min}$; 500 mg.L^{-1} de sólidos.

4.2.3 Isotermas de sorção de Cu, Zn e Ni

4.2.3.1 Isotermas de sorção de Cu, Zn e Ni em separado

As Figuras que seguem apresentam as isotermas de sorção dos íons metálicos obtidos em ensaios realizados com soluções iniciais contendo Cu, Zn e Ni separadamente, sob

condições experimentais padrões. A Tabela 4-16 apresenta os valores de acumulação dos íons e as respectivas concentrações residuais de equilíbrio atingidas em 7 minutos.

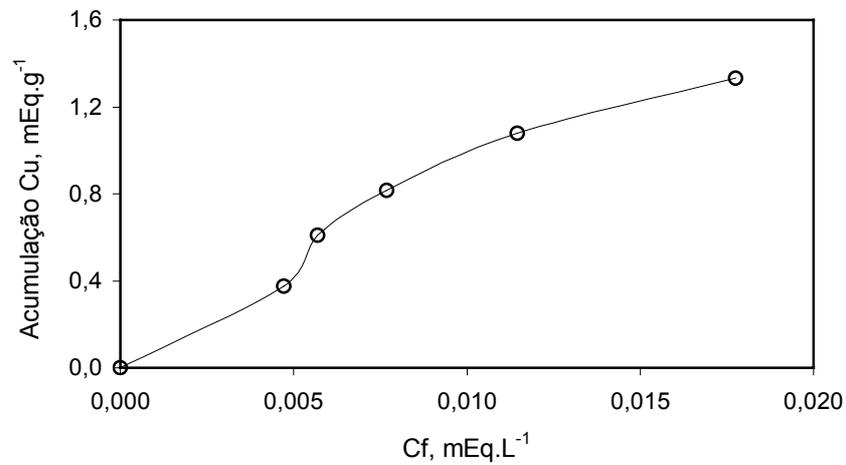


Figura 4-40. Isoterma de sorção de Cu no SBC ICA -325 malhas Tyler a 25°C. Condições experimentais na Tabela 4-16.

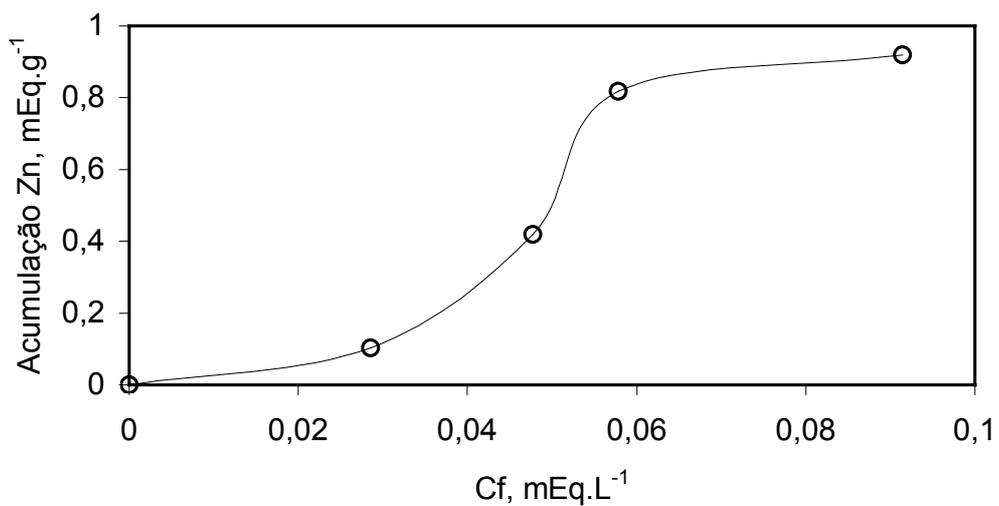


Figura 4-41. Isoterma de sorção de Zn no SBC ICA -325 malhas Tyler a 25°C. Condições experimentais na Tabela 4-16.

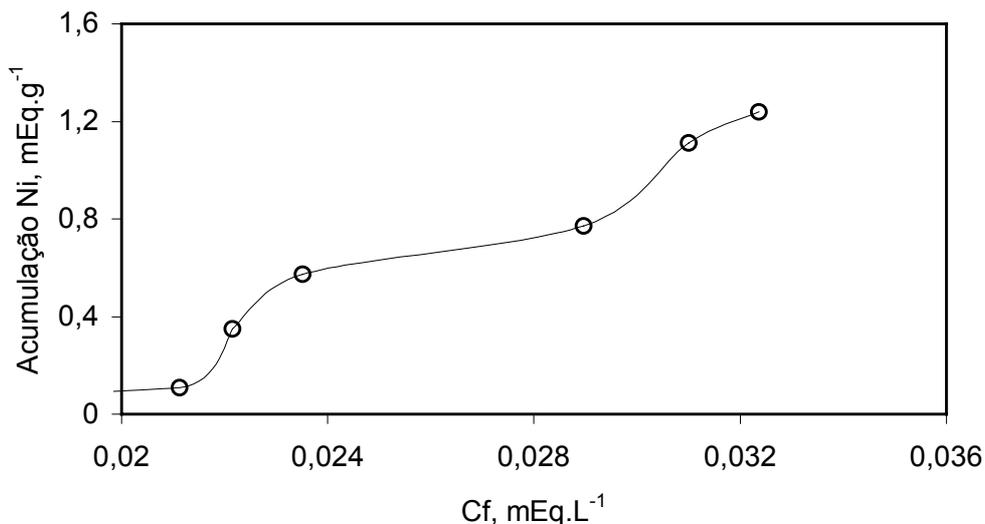


Figura 4-42. Isoterma de sorção de Ni no SBC ICA –325 malhas Tyler a 25°C. Condições experimentais na Tabela 4-16.

Tabela 4-16. Valores de acumulação de Cu, Zn e Ni e concentrações de equilíbrio. Condições experimentais: soluções iniciais de cada íon separadamente em diferentes concentrações; pH=9,5; t=7 min, C_{SBC}= 300 mg.L⁻¹.

Íon metálico	Acumulação (mEq.g ⁻¹)	C _f (mEq.L ⁻¹)
Cobre	1,33	0,018
Zinco	0,92	0,091
Níquel	1,24	0,032

4.2.3.2 Isoterma de sorção de Cu, Zn e Ni

A Figura 4-43 apresenta a isoterma de sorção dos íons Cu, Zn e Ni no SBC ICA –325 malhas Tyler, na qual o ponto de acumulação foi atingido em aproximadamente 2,2 mEq.g⁻¹ (70 mg.g⁻¹) em pH 9,5 para uma concentração de equilíbrio 0,039 mEq.L⁻¹ (vide Tabela 4-17). A Figura mostra igualmente o coeficiente de troca catiônica (CTC) do sólido, obtido pela aplicação direta do método de adsorção em azul de metileno descrito por Phan Thi Hang e Brindley (1970). O CTC é representado pela linha horizontal em 0,176 mEq.g⁻¹ e diz respeito à contribuição de argilas, macerais e de outros minerais no processo de troca iônica. Valores desse coeficiente para a caulinita variam entre 0,019 e 0,073 mEq.g⁻¹ (Phan Thi Hang e Brindley, 1970) e para carvões de baixo “rank” entre 3,3 e 6,8 mEq.g⁻¹ (Schafer, 1970). De acordo com Vansant e Uyttehoeven (1973), em razão da capacidade de sorção exceder o CTC encontrado para o SBC ICA, esta isoterma não pode ser interpretada termodinamicamente como uma isoterma de troca iônica.

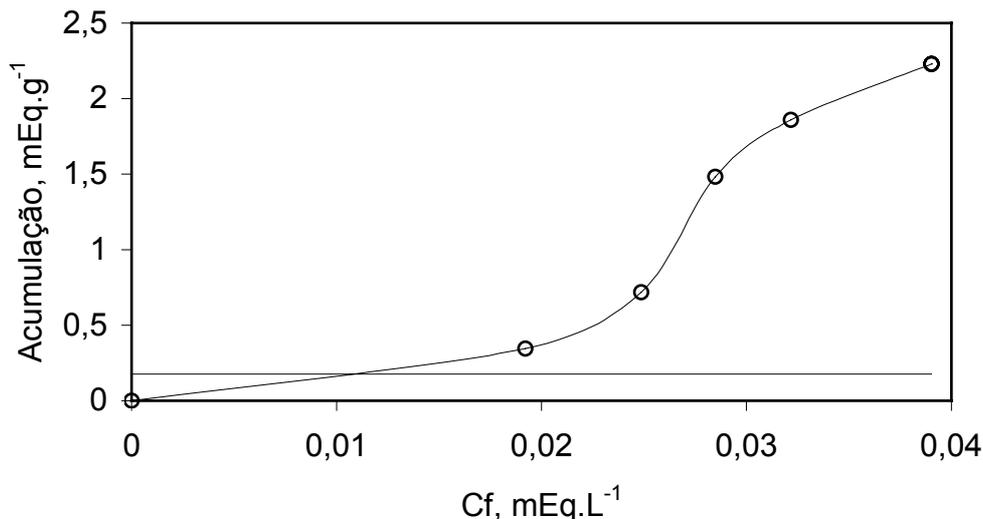


Figura 4-43. Isoterma de sorção de Cu, Zn e Ni no SBC ICA –325 malhas Tyler a 25°C. Condições experimentais na Tabela 4-17.

Observa-se que há diferença entre os valores de acumulação obtidos em experimentos realizados com soluções iniciais contendo os três íons simultaneamente e com soluções iniciais contendo os íons em separado. Tal fato mostra que esses interagem entre si durante o processo de sorção, conforme demonstrado na matriz experimental desenvolvida em estudos anteriores (Féris, 1998).

Tabela 4-17. Acumulação de Cu, Zn e Ni no SBC ICA –325 malhas Tyler. Condições experimentais: soluções iniciais contendo uma mistura dos íons estudados em diferentes concentrações iniciais em pH=9,5; t=7 min, C_{SBC}= 500 mg.L⁻¹.

C _i total (mEq.L ⁻¹)	C _f total (mEq.L ⁻¹)	Acumulação total (mEq.g ⁻¹)
0,192	0,019	0,35
0,385	0,025	0,72
0,577	0,028	1,48
0,769	0,032	1,86
0,961	0,039	2,23
1,154	0,039	2,23

O valor de acumulação encontrado para a sorção simultânea dos íons Cu, Zn e Ni (70 mg.g⁻¹) no SBC-ICA pode ser comparado a estudos realizados por outros autores com diferentes sorventes. García-Sánchez *et al.* (1999) estudaram a capacidade de adsorção de Zn e Cu em argilas obtidas a partir de diferentes depósitos, encontrando valores na ordem de 5,7 e 6,9 mg.g⁻¹ para esses íons, respectivamente. Schneider (1995) estudou a adsorção de Cu, Zn e Ni pela biomassa de plantas aquáticas. Para estudos com a biomassa de Potamogenton Lucens, a acumulação foi de 32 mg.g⁻¹ para Zn, 41 mg.g⁻¹ para Ni e 23 mg.g⁻¹ para Ni. De acordo com Rubio e Tessele (1997), a capacidade de adsorção de Cu em zeolitas (chabazita) é

de aproximadamente 50 mg.g⁻¹. De outra forma, Bailey *et al.* reportam valores de 95 mg.g⁻¹ para a acumulação de Zn em sorventes ricos em lignina. Tais dados permitem observar que os índices de acumulação atingidos pelo SBC-ICA são compatíveis com outros sorventes ou superiores, comprovando as boas características sorventes do material.

4.2.4 Estudos de sorção de cromo

Objetivando avaliar o potencial de sorção de cromo pelos subprodutos do beneficiamento do carvão, foram realizados experimentos para verificar a eficiência desses como sorventes dos íons cromo trivalente e hexavalente. Os resultados mostraram que o material sorvente não apresenta níveis satisfatórios de sorção de Cr⁺⁶. Em contrapartida, foram encontrados índices elevados de sorção de Cr⁺³. Os dados experimentais são mostrados na seqüência.

4.2.4.1 Estudos de sorção de Cr⁺³

Os subprodutos do beneficiamento do carvão da camada A (rejeitos primário e secundário do jig) apresentaram índices de sorção entre 94 e 100% e concentrações residuais de Cr⁺³ inferiores ao limite de detecção do aparelho de absorção atômica. Para esses ensaios, foram utilizadas concentrações iniciais do íon até 6 mg.L⁻¹, encontrando-se valores de acumulação de 16 mg.g⁻¹ (vide ANEXO A).

4.2.4.2 Estudos de sorção de Cr⁺⁶

A Tabela 4-18 e a Tabela 4-19 apresentam os resultados obtidos em testes de sorção realizados com subprodutos e produtos do beneficiamento do carvão de três diferentes camadas mineradas pela Copelmi. Os ensaios foram realizados com soluções iniciais contendo somente o íon cromo hexavalente em solução, em diferentes concentrações. Pode-se observar na Figura 4-44 e na Figura 4-45 que os índices de sorção encontrados não foram satisfatórios em todos os experimentos. Melhores resultados foram encontrados com o uso das amostras CV 30 e Intermediário camada A em baixas concentrações iniciais.

Tabela 4-18. Efeito da concentração inicial na sorção de íons Cr⁺⁶. Condições de sorção: pH=10,2; 500 mg.L⁻¹ de sólidos; t=7 min.

Ci (mg.L ⁻¹)	Camada M, % sorção		
	CV 30	Rejeito 2 ^{ário}	Rejeito 1 ^{ário}
1,3	76,9	15,4	7,7
2,7	11,1	11,5	3,8
6,6	4,5	4,5	3,6
8,7	3,6	7,1	3,6
10,2	11,1	8,3	11

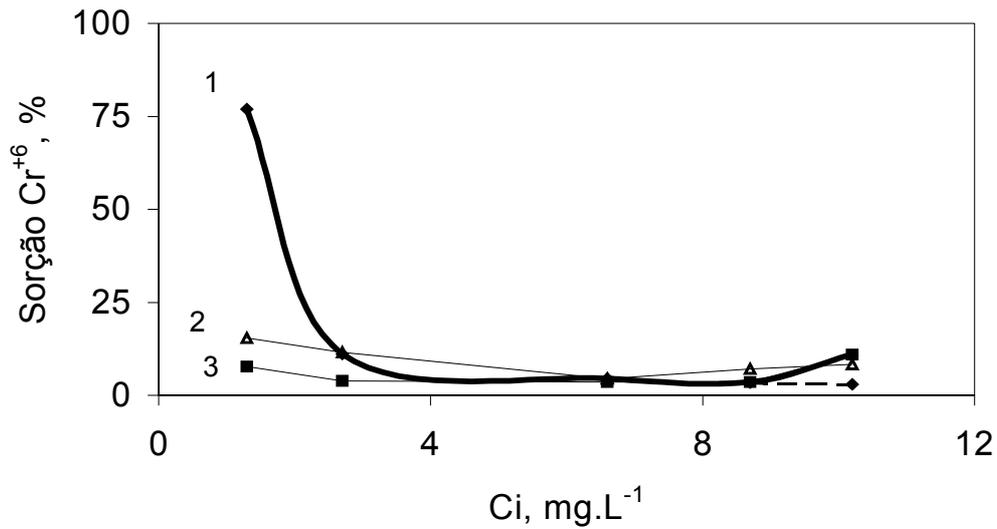


Figura 4-44. Efeito da concentração inicial na sorção de íons Cr⁺⁶. Onde: 1 – CV 30 coréia M; 2 – Intermediário coréia M; 3 – Rejeito coréia M. Condições na Tabela 4-18.

Tabela 4-19. Efeito da concentração inicial na sorção de íons Cr⁺⁶. Condições de sorção: pH=10,2; 500 mg.L⁻¹ de sólidos; t=7 min.

Ci (mg.L ⁻¹)	Camada A, % sorção			Camada S12, % sorção		
	CV 47	Rejeito 2 ^{ário}	Rejeito 1 ^{ário}	CV 35	Rejeito 2 ^{ário}	Rejeito 1 ^{ário}
1,3	7,7	84,6	7,7	76,9	7,7	23,1
2,7	3,8	11,1	11,5	25,9	11,5	23,1
6,6	4,5	13,6	9,1	4,5	4,5	4,5
8,7	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
10,2	5,6	5,6	11	2,9	5,6	3,6

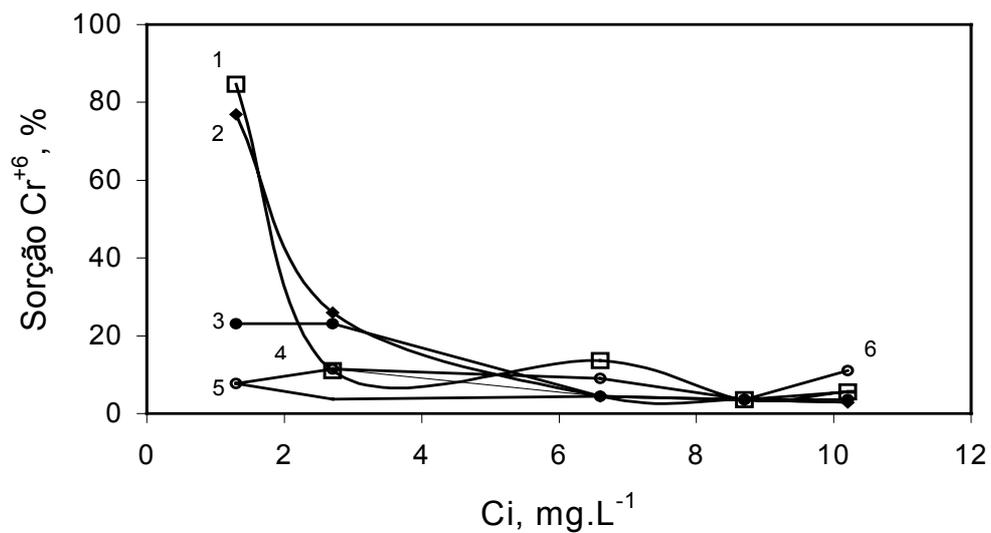


Figura 4-45. Efeito da concentração inicial na sorção de íons Cr⁺⁶. Onde: 1 – Intermediário camada A; 2 – CV 35 coréia S12; 3 – Rejeito coréia S12; 4 – Intermediário coréia S12; 5 – Cv 47 camada A; 6 – Rejeito camada A. Condições na Tabela 4-19.

4.2.4.3 Tratamento do SBC ICA para sorção de Cr⁺⁶

Com o objetivo de melhorar a eficiência de sorção de Cr⁺⁶ pelo SBC ICA, o sólido foi submetido a diferentes pré-tratamentos químicos. De acordo com determinados autores, a capacidade de adsorção de Cr⁺⁶ em sólidos sorventes de origem mineral pode ser melhorada pela introdução de grupos OH, enxofre ou fosfato na superfície do material (Costa, 1998; Gomez-Serrano *et al*, 1998; Senkan e Fuller, 1979; Ajmal *et al*, 1996).

O procedimento experimental desenvolvido foi composto por duas etapas principais: o tratamento do sorvente pelo reagente indicado (fosfato, álcalis e sulfeto de sódio) e a realização posterior de ensaios de sorção sob condições padrões. Os resultados são mostrados na seqüência.

Tabela 4-20. Ensaios realizados com SBC tratado com 0,2 M Dissódio Fosfato por 6 h. Condições: 500 mg.L⁻¹ de sólido; C_{iCr+6} = 2 mg.L⁻¹.

Condição do SBC	pH	C _f (mg.L ⁻¹)	Sorção (%)
Não lavado	2	1,6	20
	5	1,8	10
	9	1,7	15
Lavado 1 vez	2	1,7	15
	5	1,7	15
	9	1,8	10

Tabela 4-21. Ensaios realizados com SBC tratado por 1h (A) e 2h (B) com 0,2 M NaOH. Condições: 500 mg.L⁻¹ de sólido; C_{iCr+6} = 2 mg.L⁻¹.

Condição do SBC	pH	C _f (mg.L ⁻¹)	Sorção (%)
Não lavado (A)	2	1,4	30
	6	1,7	15
(B)	2	1,5	25
	6	1,7	15
Lavado 1 vez (A)	2	1,5	25
	6	1,8	10
(B)	2	1,5	25
	6	1,9	5

Tabela 4-22. Ensaios realizados com SBC tratado por 4h com sulfeto de sódio. Condições: 500 mg.L⁻¹ de sólido; C_{iCr+6} = 2 mg.L⁻¹.

Condição do SBC	pH	C _f (mg.L ⁻¹)	Sorção (%)
Tratado com sol. 1N	2	1,2	40
	5	1,4	30
	9	1,5	25
Tratado com sol. 2N	2	1,2	40
	5	1,4	30
	9	1,6	20

Tabela 4-23. Ensaios realizados com SBC tratado com sulfeto de sódio por 4h lavado uma vez. Condições: 500 mg.L⁻¹ de sólido; C_{Cr+6} = 2 mg.L⁻¹.

Condição do SBC	pH	C _f (mg.L ⁻¹)	Sorção (%)
Tratado com sol. 1N	2	1,6	20
	5	1,0	50
	9	1,9	5
Tratado com sol. 2N	2	1,6	20
	5	1,5	25
	9	1,8	10

De acordo com os resultados, os índices de sorção de Cr⁺⁶ encontrados foram baixos, obtendo-se níveis inferiores a 50% em todos os experimentos. Observa-se que os pré-tratamentos aplicados ao sólido não implicaram no aumento da eficiência de sorção de cromo hexavalente.

4.2.5 Estudos comparativos com outros sorventes

Como apresentado nos difratogramas de raio-X (vide Figura 4-2), a amostra SBC ICA possui composição bastante heterogênea, sendo formada basicamente por caulinita, quartzo e vitrinita. A fim de avaliar a afinidade de sorção dos íons Cu, Zn e Ni pelos diferentes minerais que compõem o sorvente, experimentos padrões de sorção foram realizados com os diferentes minerais. De forma a estabelecer um quadro comparativo, foram igualmente realizados experimentos objetivando a sorção de Cr⁺⁶ com diversos materiais sorventes, já que o SBC ICA não apresentou eficiência de sorção satisfatória desse íon.

4.2.5.1 Sorção de íons Cu, Zn, Ni

4.2.5.1.1 Caulinita

A Tabela 4-24 apresenta dados experimentais dos ensaios realizados com caulinita, empregando soluções iniciais contendo Cu, Zn e Ni simultaneamente. A Tabela 4-25 mostra os resultados dos ensaios realizados com soluções contendo os metais separadamente. O objetivo desse estudo foi verificar o comportamento de sorção dos metais na caulinita nas duas situações colocadas.

Tabela 4-24. Índices de concentração residual e sorção de Cu, Zn e Ni obtidos nos ensaios de sorção com caulinita -325 malhas Tyler. Condições: soluções iniciais contendo uma mistura dos íons estudados; $C_{i\text{ cada íon}}=2\text{ mg.L}^{-1}$; pH=9; $t = 7\text{ min.}$

Sólido	$C_{\text{sólido}}$ (mg.L^{-1})	C_f (mg.L^{-1})			Sorção (%)		
		Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni
Caulinita branca	500	0,1	0,1	0,2	95	95	90
	700	0,1	0,3	0,3	95	85	85
	1000	0,2	0,3	0,2	90	85	90
Caulinita rosa	500	0,2	0,2	0,2	90	90	90
	700	0,5	0,4	0,4	75	80	80
	1000	0,6	0,6	0,5	70	70	75
Caulinita pura (Tonstein)	500	0,2	0,5	0,3	92	74	85

Tabela 4-25. Índices de concentração residual e sorção de Cu, Zn e Ni obtidos nos ensaios de sorção com caulinita branca -325 malhas Tyler. Condições: soluções iniciais de cada íon em separado; $C_{i\text{ cada íon}}=4\text{ mg.L}^{-1}$; pH=9; $t=7\text{ min.}$

Íon metálico	$C_{\text{sólido}}$ (mg.L^{-1})	C_f (mg.L^{-1})	Sorção (%)
Cobre	500	0,1	97,1
	1000	0,2	94,8
	1500	0,2	94,1
	2000	0,2	93,9
	2500	0,2	93,8
Zinco	500	0,3	94,0
	1000	0,5	89,0
	1500	0,6	87,3
	2000	0,2	95,1
	2500	0,1	97,8
Níquel	500	0,9	77,1
	1000	0,5	88,1
	1500	0,1	98,9
	2000	0,2	95,7
	2500	0,1	98,1

Os resultados apresentados mostram que a afinidade dos íons pela caulinita ocorre na ordem $\text{Cu}>\text{Zn}>\text{Ni}$. Ensaios realizados com soluções iniciais contendo os íons em separado mostraram diferenças em relação aos experimentos com soluções iniciais contendo a mistura dos três íons. Esse comportamento concorda com aquele encontrado para o SBC ICA, cuja composição possui aproximadamente 50% de caulinita.

4.2.5.1.2 Vitrinita

A Tabela 4-26 apresenta os resultados obtidos em ensaios de sorção realizados com soluções contendo os íons Cu, Zn e Ni simultaneamente pela vitrinita (retirada de amostras do

SBC ICA). A Tabela 4-27 mostra os resultados obtidos em ensaios de sorção padrões com o mesmo sólido e soluções de cada metal em separado. O objetivo desse estudo foi verificar o comportamento de sorção dos metais na vitrinita nas duas situações colocadas.

Tabela 4-26. Índices de concentração residual e sorção de Cu, Zn e Ni obtidos nos ensaios de sorção com vitrinita -325 malhas Tyler. Condições: soluções iniciais contendo uma mistura dos íons estudados em diferentes concentrações; pH=9; t = 7 min; $C_{\text{sólido}} = 500 \text{ mg.L}^{-1}$.

C_i (mg.L^{-1})	C_f (mg.L^{-1})			Sorção (%)		
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni
2	0,1	0,2	0,6	94,1	91,9	78,8
3	0,1	0,1	0,6	96,2	95,7	79,7
4	0,2	0,3	0,8	95,1	93,8	79,8
5	0,2	0,5	1,7	95,6	90,8	67,8

Tabela 4-27. Índices de concentração residual e sorção de Cu, Zn e Ni obtidos nos ensaios de sorção com vitrinita -325 malhas Tyler. Condições: soluções iniciais de cada íon em separado; C_i cada íon = 2 mg.L^{-1} ; pH=9; t = 7 min.

Íon metálico	$C_{\text{sólido}}$ (mg.L^{-1})	C_f (mg.L^{-1})	Sorção (%)
Cobre	500	0,5	72,8
	1000	0,5	76,4
	1500	0,3	87,3
	2000	0,2	89,9
	2500	0,1	96,9
Zinco	500	1,4	33,8
	1000	0,7	67,5
	1500	0,5	76,2
	2000	0,4	80,9
	2500	0,4	82,6
Níquel	500	0,5	77,4
	1000	0,8	61,4
	1500	0,4	79,9
	2000	0,4	82,7
	2500	0,2	89,8

Ensaio realizados com soluções iniciais contendo os íons simultaneamente mostraram que a afinidade de sorção pela vitrinita ocorre na ordem $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$. Entretanto, a Tabela 4-16 apresenta que em experimentos realizados com soluções contendo os metais em separado a afinidade de sorção dos íons pela vitrinita ocorre na ordem $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$. Ainda, nesse caso o aumento na concentração de sólidos implicou na melhora dos índices de sorção de Ni.

4.2.5.1.3 Carvão e pirita

A Tabela 4-28 apresenta os resultados obtidos em ensaios de sorção utilizando pirita e carvão como sólidos sorventes. Em virtude desses minerais fazerem parte da composição do SBC ICA, este estudo visou avaliar os índices de sorção de forma comparativa ao sólido alternativo. A Figura 4-46 mostra a concentração residual de Cu, Zn e Ni atingida em ensaios de sorção padrões com aplicação dos diferentes materiais, cuja composição faz parte do SBC .

Tabela 4-28. Índices de concentração residual e sorção de Cu, Zn e Ni obtidos nos ensaios de sorção com carvão puro e pirita -325 malhas Tyler. Condições: soluções iniciais contendo uma mistura dos íons estudados; C_i cada íon = 2 mg.L⁻¹; pH=9; t = 7 min.

Sólido	$C_{\text{sólido}}$ (mg.L ⁻¹)	C_f (mg.L ⁻¹)			Sorção (%)		
		Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni
Pirita	200	0,1	0,1	0,1	95	95	95
	500	0,1	0,1	0,1	95	95	95
	700	0,1	0,1	0,1	95	95	95
	1000	0,1	0,1	0,1	95	95	95
Carvão	200	0,1	0,1	0,1	95	95	95
	500	0,1	0,1	0,1	95	95	95
	700	0,1	0,1	0,1	95	95	95
	1000	0,1	0,1	0,1	95	95	95

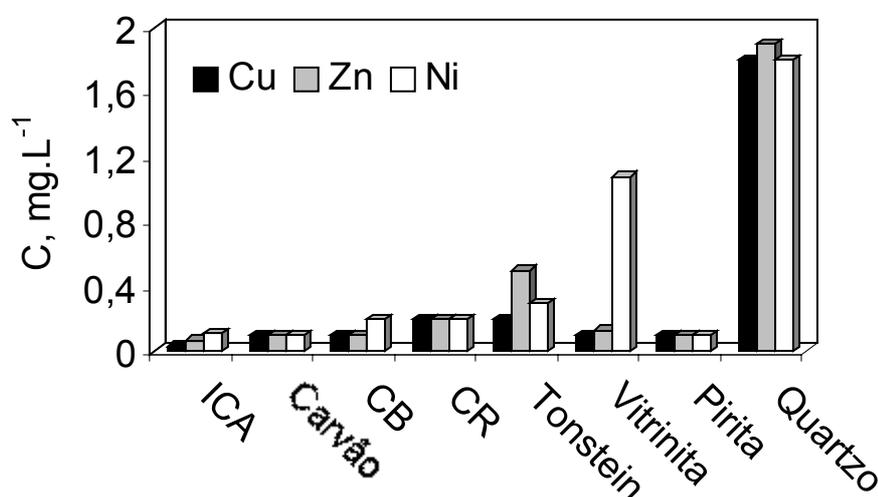


Figura 4-46. Concentração residual de Cu, Zn e Ni obtida em ensaios de sorção utilizando diferentes materiais sorventes. Condições experimentais: vide Tabela 4-28. CB: caulinita Branca; CR: caulinita rosa; ICA: SBC intermediário camada A.

De acordo com a Figura 4-46, a amostra SBC ICA apresenta os menores índices residuais de íons metálicos na solução tratada. Esse sólido é composto por diferentes espécies

mineralógicas e reúne as diversas características dos minerais pelos quais é formado. Observa-se a menor afinidade de sorção do íon níquel pela vitrinita e a grande afinidade de todos metais pela caulinita. Ainda, a comparação com os índices residuais obtidos por sorção dos íons em quartzo mostram que esse mineral apresenta níveis muito baixos de sorção dos íons metálicos.

4.2.5.2 Sorção de Cr⁺⁶

A Tabela 4-29 apresenta resultados obtidos em ensaios comparativos de sorção de Cr⁺⁶ com diferentes sólidos sorventes. O estudo mostra que a sorção de Cr⁺⁶ apresentou altos índices de sorção somente nos estudos com carvão ativado 117 - 325 malhas Tyler. Nos demais casos, mesmo em valores ácidos de pH os resultados não foram satisfatórios.

Tabela 4-29. Efeito da variação de sólido sorvente na sorção de Cr⁺⁶ via sorção. Condições: 500 mg.L⁻¹ de sólidos; t=7 min; # = malhas Tyler.

Sorvente	pH	C _{SBC} (mg.L ⁻¹)	C _i (mg.L ⁻¹)	C _f (mg.L ⁻¹)	Sorção (%)
Galena -100#	2	500	2,4	1,6	33,3
	9	500	2,4	2,3	4,2
Galena -325#	2	300	2,4	2,2	8,3
		500		2,2	8,3
		700		2,1	12,5
	9	300	2,4	1,8	25,0
		500		2	16,7
		700		1,9	20,8
Carvão -325#	2	500	2,4	1,7	29,2
	9	500		2,4	0,0
Pirita -325#	2	500	2,4	2,0	16,7
	9	500		2,2	8,3
Carvão ativado granulado 119 -325#	2	300	2,2	0,7	68,2
		500		0,6	72,7
		700		0,6	72,7
	9	300	2,2	1,8	18,2
		500		1,2	45,5
		700		1,8	18,2
Carvão ativado pulverizado 117 -325#	2	300	2,5	0,01	96,0
		500		0,01	96,0
		700		0,01	96,0
	9	300	2,5	1,58	36,8
		500		1,65	34,0
		700		1,6	36,0

4.2.6 Mecanismos de sorção envolvidos

Os resultados descritos anteriormente permitiram estabelecer qualitativamente que os diversos componentes presentes no SBC-ICA são responsáveis pela sorção dos íons de metais pesados, estudados neste trabalho. A seguir são descritos estudos interfaciais que mostram as variações que ocorrem na carga superficial antes e após sorção.

A Figura 4-47 apresenta as medidas de potencial zeta do SBC ICA em função do pH na interface sólido/água em temperatura ambiente na ausência e presença de metais em solução.

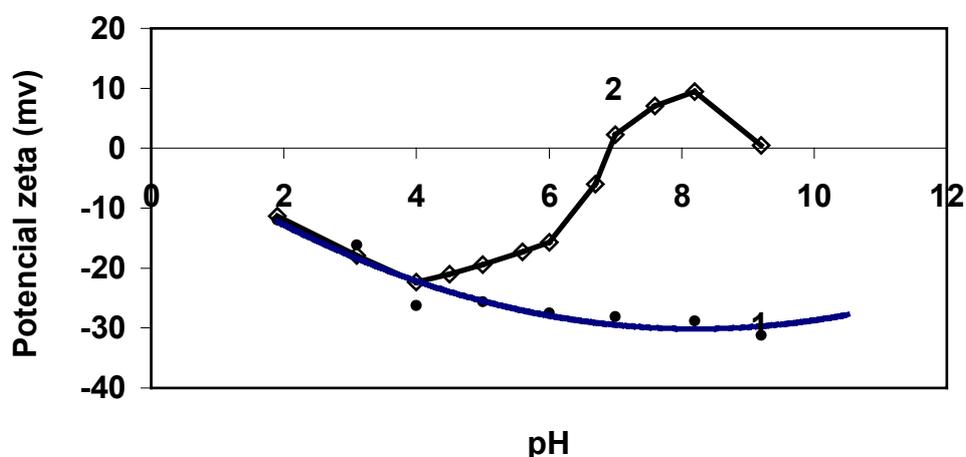


Figura 4-47. Curvas de potencial zeta vs pH para a amostra ICA –325 malhas Tyler a 25°C. (1, 2, 3) sólido em solução 10^{-3} M KNO_3 ; (4) sólido em solução 10^{-3} M KNO_3 contendo 2 mg.L^{-1} Cu, 2 mg.L^{-1} Zn e 2 mg.L^{-1} Ni.

Os dados apresentados mostram que a forma natural do sólido é negativamente carregada em todo o intervalo de pH estudado. Apesar do SBC ICA possuir composição heterogênea (quartzo, pirita, caulinita, argilo-minerais), seu comportamento eletrocinético pode ser comparado ao de partículas de caulin e quartzo. As características do sistema SBC ICA/água assemelham-se às da interface silicatos/água, em que grupos silanóis são espécies predominantes.

De acordo com a literatura, partículas de silicatos como a caulinita são positivamente carregadas em valores de pH abaixo de 2,2 (ponto de carga zero) e, acima desse valor, essas possuem caráter negativo (Fuerstenau, 1970). No que diz respeito ao quartzo, Besra *et al.* (2000) mostraram que esse sólido é negativamente carregado em todo o intervalo de pH estudado. As espécies superficiais do quartzo sofrem hidrólise, gerando grupos silanóis. Esse processo ocorre com o tempo gerando sucessivamente $\equiv\text{Si}(\text{OH})$, $\equiv\text{Si}(\text{OH})_2$, e $-\text{Si}(\text{OH})_3$ na superfície (Besra *et al.*, 2000). Assim, provavelmente a carga negativa do SBC na ausência de

metais é decorrente da presença desses grupos silanóis e de sulfetos, provenientes da dissolução da pirita (Besra *et al.* 2000; Costa, 1998). Estudos realizados por Costa (1998) igualmente mostram o caráter negativo de partículas de subprodutos provenientes do beneficiamento de carvões.

A Figura 4-47 mostra que o desenvolvimento da carga superficial é diferente quando íons metálicos são adicionados ao sistema. Entre 6,5 e 7 ocorre a mudança da carga superficial e o ponto de carga zero é encontrado. Tal fato deve-se provavelmente à adsorção específica de espécies $\text{Me}(\text{OH})^+$, mecanismo esse de complexação superficial descrito por diferentes autores (Kornicker e Morse, 1971; Fuerstenau e Palmer, 1976; Fuerstenau, D. W. e Fuerstenau, M. C., 1982; Costa, 1998). Para os íons Cu, Zn e Ni, um intervalo de pH entre 6 e 8 e uma concentração mínima de 10^{-4} M são necessários na formação de espécies $\text{Me}(\text{OH})^+$ (Baes e Mesmer, 1976).

De fato, conforme mostrado na Figura 4-39, a sorção dos íons Cu e Zn pelo SBC ICA aumenta significativamente acima de pH 6,5. O níquel, entretanto, apresenta maiores índices de sorção em valores de pH superiores a 9 (a espécie $\text{Ni}(\text{OH})^+$ forma-se a partir de pH 9,3).

Em relação à sorção de metais pelo quartzo, estudos de microscopia eletrônica de varredura mostraram que não houve sorção por partículas de quartzo em pH 9,5 (vide Figura 4-24). Nesse pH há reversão do potencial zeta para valores negativos na presença de metais em solução (vide Figura 4-47). Segundo diversos autores, a adsorção de metais pelo quartzo ocorre principalmente por sorção química de espécies hidrolisadas em um intervalo de pH que varia conforme o metal (Fuerstenau, 1976). Dessa forma, o quartzo presente no SBC ICA somente contribuiria à sorção de metais no intervalo de pH entre 6,5 e 9,5. Além disso, como a solubilidade desse mineral é limitada e o único cátion presente é o silício, a sorção ocorre somente no intervalo de pH no qual o cátion envolvido é hidrolisado à primeira forma de complexo hidroxilado, isto é, em pH 6-8.

Em relação à sorção dos íons metálicos em pirita, Kornicker e Morse (1991) demonstraram que o mecanismo de hidrólise superficial é mais realístico do que a simples troca iônica para a pirita. De acordo com esses autores, a constante de adsorção do Zn é superior à do Ni. Esse resultado está de acordo com as análises realizadas nessa investigação, na qual somente o pico correspondente ao níquel foi encontrado nas amostras analisadas após sorção pelo microscópio eletrônico de varredura (vide Figura 4-23).

Ainda, o mecanismo de precipitação superficial de hidróxidos metálicos na superfície do sólido foi proposto por Zouboulis *et al.* (1992). Nesse caso, a concentração de íons metálicos adsorvidos pode ser maior do que a obtida pelos produtos de solubilidade (K_{ps}) dos

hidróxidos formados, devido à precipitação (co-precipitação) que ocorre na interface sólido-líquido. Schneider *et al.* recentemente propuseram um mecanismo similar para explicar a adsorção de íons metálicos em biomassa seca de plantas aquáticas (2001).

Devido à heterogeneidade na composição do sólido utilizado como material sorvente nesse estudo, os mecanismos de sorção envolvidos devem ser constituídos pela soma das interações físicas e químicas que ocorrem entre os sítios superficiais das diferentes espécies mineralógicas e os íons metálicos. No que diz respeito à troca iônica, essa mostrou representar menor contribuição entre essas interações. De acordo com os estudos realizados nessa investigação (vide Figura 4-43), a contribuição da troca iônica não excede a 0,176 mEq.g⁻¹ ou a 8% da capacidade total de adsorção do SBC ICA (2,2 mEq.g⁻¹).

4.3 Estudos de Flotação a ar dissolvido (FAD)

4.3.1 Estudos FAD em laboratório

Féris (1998) descreve em detalhe os estudos FPS-FAD realizados em escala laboratorial, assim como a otimização experimental da sorção de íons metálicos por rejeitos do beneficiamento do carvão (Féris *et al.*, 1997; Tessele *et al.*, 1998). Parâmetros químicos (concentração de reagentes floculante e coletor) e operacionais (taxa de reciclo e pressão de saturação) da FAD foram estudados a fim de determinar os parâmetros ótimos a serem aplicados ao processo em escala piloto (Féris *et al.*, 1998).

Com o objetivo de comprovar a eficiência das condições determinadas previamente, foram realizados estudos FAD bancada com o SBC ICA. A Tabela 4-30 apresenta os resultados médios obtidos em experimentos empregando duas taxas de reciclo.

Tabela 4-30. Remoção de Cu, Zn e Ni pelo processo FPS-FAD escala laboratorial. Condições: $C_{Cu} = 3,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{Zn} = 3,1 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{Ni} = 2,7 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ floculante, 5 mg.L^{-1} coletor, $C_{SBC} = 500 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 9,5, $t = 7 \text{ min}$, $P = 3 \text{ atm}$.

Taxa de reciclo (%)	C (mg.L ⁻¹)			Remoção (%)		
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
20	0,1	0,1	0,1	93,8	93,3	96,3
30	0,2	0,2	0,2	96,7	96,8	96,3

Os resultados apresentados mostram que os parâmetros químicos e operacionais determinados em etapa anterior conferem boa eficiência de remoção de íons metálicos quando aplicados ao processo FPS-FAD em bancada com uso do SBC ICA como sorvente. Desta forma, foram realizados estudos subsequentes de FPS-FAD em escala piloto.

4.3.2 Estudos FAD em nível piloto

4.3.2.1 Otimização da unidade FAD piloto

Estudos de otimização do processo de separação sólido-líquido por flotação a ar dissolvido foram realizados considerando parâmetros químicos e operacionais do sistema. Os objetivos das alterações realizadas no processo foram: a) operar a unidade FAD com baixas pressões de saturação, a fim de diminuir os custos operacionais do sistema; e b) atingir superior rendimento na geração de microbolhas, alcançando melhor adesão bolha-partícula e cinética de separação.

4.3.2.1.1 Operação da FAD a baixas pressões

Na FAD, a formação das microbolhas é o resultado da cavitação da água saturada com ar a altas pressões, quando ocorre uma queda de pressão brusca no momento em que essa passa através de constrições de fluxo existentes entre o saturador e a célula de flotação (Bratby e Marais, 1977; Solari, 1981). A queda de pressão no sistema tem a função de precipitar ar dissolvido, diminuindo o tamanho das bolhas e aumentando o número destas liberado na célula de flotação.

A quantidade teórica de ar que pode ser dissolvida na água é determinada pela Lei de Henry (Glasstone, 1960), segundo a qual a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão à qual está submetido o líquido. Assim, quanto maior a pressão de saturação, maior volume de gás é solúvel no líquido e conseqüentemente maior quantidade de gás é liberado para flotação na despressurização a 1 atm.

Sendo a pressão de saturação e a razão de reciclo as variáveis operacionais fundamentais no sistema FAD, a falta de eficiência na dissolução do ar na água deve ser compensada pelo aumento da taxa de reciclo para que se possa atingir a razão ar/sólido requerida (Bratby e Marais, 1977). Normalmente as unidades FAD operam com pressões de saturação entre 3 e 6 atm, podendo-se concluir que o maior custo operacional do processo é o gasto de energia envolvido no sistema de compressão do gás.

Ward *et al.* (1970) e Takahaschi *et al.* (1979) estudaram a nucleação e o crescimento de microbolhas na FAD e, segundo esses autores, uma energia mínima (ΔF) deve ser transmitida ao líquido supersaturado com ar como etapa prévia à formação das microbolhas. A relação postulada por esses autores é apresentada pela equação 7.

$$\Delta F = \frac{16}{3} \cdot \pi \cdot \gamma^3 \quad (\text{Joules}) \quad (8)$$

$$(\text{P}_o - \text{P}_a)^3$$

Onde γ = tensão superficial (Nm^{-1})

P_a = pressão atmosférica (Pa)

P_o = pressão aplicada (Pa)

Esta equação pode ser utilizada para explicar o efeito da pressão e da tensão superficial no que diz respeito ao tamanho das bolhas. Ela mostra que a energia necessária para a formação das bolhas pode ser diminuída pelo decréscimo da tensão superficial ou pelo aumento da pressão aplicada.

Neste contexto, a fim de verificar o efeito da tensão superficial do líquido saturado no sistema FAD, estudos em escala laboratorial foram desenvolvidos com o uso de diferentes tensoativos (Dowfroth 1012, lauril sulfato de sódio e oleato de sódio). Foram estudadas as variações da tensão superficial do líquido em relação à concentração de reagente adicionado e seu respectivo efeito na remoção dos íons por flotação.

A Tabela 4-31 mostra a variação da tensão superficial da água com a adição dos tensoativos Dowfroth 1012 (DF), oleato de sódio e lauril sulfato de sódio. Comparando os valores de tensão superficial obtidos para os diferentes tensoativos, pode-se observar que o oleato de sódio promove maior redução da tensão superficial para uma concentração de 30 mg.L^{-1} de reagente.

Tabela 4-31. Efeito da concentração de diferentes tensoativos na tensão interfacial ar/água potável de Porto Alegre.

Concentração (mg.L^{-1})	γ (mN.m^{-1})		
	Dowfroth 1012 (DF)	Oleato de sódio	Lauril sulfato de sódio
0	73,5	73,5	73,5
3	71,4	65,1	71,3
10	68,8	61,3	67,8
15	65,6	59,3	64,3
30	63,7	48,2	59,4

A Tabela 4-32 apresenta os resultados de ensaios de flotação a ar dissolvido realizados em bancada na ausência de tensoativo em solução e com adição de 15 mg.L^{-1} de Dowfroth (DF) ao líquido saturado, sob diferentes pressões de saturação. De acordo com os dados experimentais, não houve flotação (e conseqüente remoção de íons metálicos) na ausência de reagente sob pressões de saturação inferiores a 3 atm. Os experimentos realizados com a presença de tensoativo no líquido saturado mostraram que um decréscimo de 6 mN.m^{-1} na

tensão superficial é suficiente para que haja remoção dos agregados com a aplicação de baixas pressões de saturação (2 e 2,5 atm). Foram encontrados altos índices de remoção e um maior tempo de flotação, decorrente da velocidade de ascensão do sólido floculado ser mais lenta quando as microbolhas são originadas por menores diferenciais de pressão. Este comportamento foi o mesmo encontrado nos experimentos realizados com a utilização de oleato de sódio e lauril sulfato de sódio, sendo que, no caso do oleato de sódio, um decréscimo da tensão superficial suficiente para a ocorrência de flotação a baixas pressões foi encontrado com a adição de 3-5 mg.L⁻¹ de reagente.

A Tabela 4-33 apresenta valores de remoção de Cu, Zn e Ni em experimentos empregando diferentes valores de tensão superficial no líquido saturado, nos quais a concentração residual dos íons permaneceu abaixo de 0,1 mg.L⁻¹.

Tabela 4-32. Efeito da pressão de saturação no sistema FAD na remoção de íons Cu, Zn e Ni por FAD bancada, com e sem adição de DF. Condições: 2 mg.L⁻¹ de cada íon (Cu, Zn, Ni); C_{SBC}= 500 mg.L⁻¹; t=7 min; pH 10,2; 0,10 mg.L⁻¹ floculante; 3 mg.L⁻¹ de coletor; 20% de reciclo; 15 mg.L⁻¹ de DF. 1atm = 1.13.10⁵ Pa.

Pressão (atm)	Remoção (%)					
	Sem tensoativo			15 mg.L ⁻¹ de DF		
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni
2,0	0	0	0	97,7	96,4	98,5
2,5	0	0	0	97,7	96,4	98,5
3,0	98,3	97,5	98,1	98,4	97,4	98,5
3,5	98,6	97,8	98,2	98,7	98,8	97,5
4,0	99,1	98,3	98,4	100	98,9	100
4,5	99,2	98,5	98,5	100	99,6	100
5,0	99,3	98,6	98,6	100	99,4	100

Tabela 4-33. Efeito da variação da tensão superficial na remoção de íons Cu, Zn e Ni por FAD bancada. Condições: 2 mg.L⁻¹ de cada íon (Cu, Zn, Ni); C_{SBC}= 500 mg.L⁻¹; t=7 min; pH 10,2; 0,10 mg.L⁻¹ floculante; 3 mg.L⁻¹ de coletor; 20% de reciclo.

C _{DF} (mg.L ⁻¹)	γ (mN.m ⁻¹)	Remoção (%)		
		Cu	Zn	Ni
15	65,6	97,1	96,5	100,0
30	63,7	98,2	96,6	100,0
50	63,4	98,3	96,0	98,0
70	62,3	98,1	95,7	96,3
90	59,1	97,1	96,0	96,8
120	58,6	97,1	96,0	97,8

Com base nos resultados obtidos em bancada, a operação da unidade FAD piloto foi otimizada pela diminuição da tensão superficial do líquido. Tal alteração permite a aplicação

de pressões de saturação abaixo de 3 atm, implicando em vantagens econômicas, já que o custo de saturação corresponde a 50% do custo operacional de energia total. Ainda, para uma mesma pressão, o número de microbolhas geradas aumenta com a diminuição do tamanho de bolhas.

O tensoativo utilizado no processo contínuo foi o oleato de sódio, selecionado por também ser empregado no processo como reagente hidrofobizante, o que implica em vantagens econômicas, e por proporcionar um maior decréscimo da tensão superficial para uma mesma concentração de DF. Esse procedimento foi mantido em todos os ensaios realizados com efluente industrial.

4.3.2.1.2 Modificação do “design” da célula

Com o objetivo de otimizar a remoção de sólidos (separação sólido-líquido) via adesão bolha-partícula na FAD piloto, o “design” do tanque de separação da célula de flotação foi modificado através da implementação de um segundo difusor de microbolhas. A alteração do sistema de difusão de ar saturado visou diminuir a coalescência de bolhas existente no sistema de difusão tradicional, melhorando a coleção das partículas pelas microbolhas. O “design” do novo difusor baseou-se no sistema sugerido por Bratby e Marais (1977), sendo que uma série de experimentos foi realizada até atingir-se a melhor eficiência do difusor dimensionado. O difusor tipo “cogumelo” sofreu alterações na altura e diâmetro e os resultados apresentados neste trabalho correspondem àqueles obtidos com o modelo final estabelecido.

A introdução desse difusor na zona de separação (quarto compartimento da célula, vide Figura 4-48) evita a sedimentação de partículas não capturadas pelas microbolhas na zona de coleção (compartimento onde se localiza o difusor convencional) ou de agregados bolha-partícula que se rompem, sendo que a utilização dos dois difusores em conjunto aumenta a performance de captura das partículas na separação sólido-líquido.

Com o objetivo de verificar a eficiência dos diferentes sistemas de difusão do ar saturado desenvolveram-se experimentos com a utilização dos dois difusores separadamente e em conjunto, variando a pressão de saturação. Esses estudos foram realizados com precipitados de ferro pela facilidade experimental, porém os resultados obtidos podem ser aplicados a quaisquer sólidos a serem flotados. A Figura 4-48 apresenta a célula de flotação modificada.

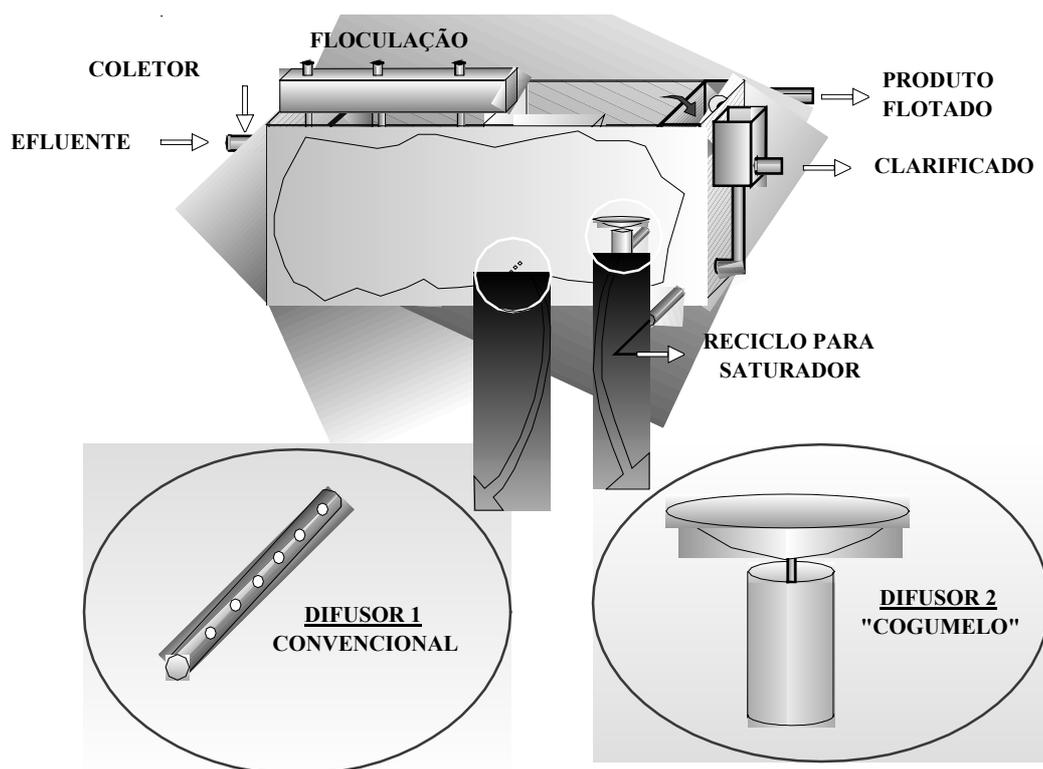


Figura 4-48. Célula de flotação da unidade FAD piloto, apresentado em detalhe os dois difusores de microbolhas.

A Tabela 4-34 apresenta os resultados obtidos na remoção de precipitados de ferro pela unidade piloto FAD operando com dois tipos de difusores separadamente com pressão de saturação 3 atm. Observam-se índices superiores de remoção do íon ferro na aplicação do difusor “cogumelo”.

Tabela 4-34. Remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por FAD (unidade piloto) com a utilização de diferentes difusores. Condições: $P= 3 \text{ atm}$; $\text{pH} = 7$; 20 % de reciclo.

T (min)	Difusor convencional			Difusor “cogumelo”		
	C (mg.L^{-1})	Remoção (%)	Turbidez (NTU)	C (mg.L^{-1})	Remoção (%)	Turbidez (NTU)
0	57,2	0	17,3	48,4	0	18,9
15	1,5	97,2	4,24	1,3	99,2	4,84
30	1,3	97,6	4,92	0,4	98,8	3,29
45	1,1	98,0	4,72	0,6	99,0	2,17
60	1,1	98,0	4,36	0,5	99,0	1,81
75	2,1	96,5	4,9	0,6	99,0	3,42
90	2,0	96,7	4,9	0,6	99,0	3,02

Experimentos com pressões de saturação inferiores a 3 atm foram igualmente realizados. Nesses ensaios, 30 mg.L^{-1} de reagente coletor foram adicionados no saturador, previamente à entrada do fluxo de reciclo, a fim de diminuir a tensão superficial do líquido.

Os resultados obtidos com a utilização dos difusores em separado, com baixas pressões de saturação, não foram satisfatórios. No caso do sistema convencional de saturação, esse não fornece suficiente fluxo de área superficial de bolhas (baixa razão ar/sólido) para a flotação. Em outra situação, quando a FAD opera com o difusor “cogumelo”, a nucleação das bolhas na superfície das partículas provavelmente seja menor reduzindo a formação de agregados bolha-partícula. Ainda, nesse caso, os sólidos são simplesmente arrastados pelo fluxo na zona de contato e entram na zona de separação “segregadamente”, diminuindo o efeito do difusor nesse ponto.

Entretanto, a aplicação simultânea de ambos os difusores possibilita a flotação a baixas pressões (vide Tabela 4-35). Nesse caso, a nucleação na superfície das partículas, a formação de agregados e a forma de entrada no tanque de separação favorecem a ação da flotação por microbolhas.

A Tabela 4-36 mostra os índices de remoção de hidróxidos de ferro na operação da FAD a 3 atm com a aplicação simultânea de ambos os sistemas de saturação, em que houve eficiência de remoção superior a 94%. A Figura 4-49 mostra o efeito da pressão na remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por FAD com a utilização dos dois difusores. Observa-se que, apesar de serem atingidos percentuais superiores de remoção do íon sob 3 atm, os índices encontrados para pressões de saturação inferiores foram satisfatórios.

Tabela 4-35. Remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por FAD com a aplicação simultânea dos dois difusores (50 % do reciclo em cada) sob pressões de saturação abaixo de 3 atm. Condições: pH = 7; 20% de reciclo; 30 mg.L^{-1} oleato de sódio introduzido na entrada do saturador. Turbidez < 5 NTU. 1atm = $1.13.10^5$ Pa.

T (min)	C (mg.L^{-1})		Remoção (%)	
	2 atm	2.5 atm	2 atm	2.5 atm
0	28,5	30	0	0
15	1,3	0,9	95,4	97,0
30	0,8	0,8	97,1	97,3
45	0,9	0,7	96,8	97,7
60	0,9	0,8	95,0	97,3
75	1,4	0,8	95,0	97,3

Tabela 4-36. Remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por FAD com a aplicação simultânea dos dois difusores (50 % do reciclo em cada). Condições: P = 3 atm; pH = 7; 20% de reciclo.

T (min)	C (mg.L^{-1})	Remoção (%)	Turbidez (NTU)
0	26,4	0	13,1
15	1,4	94,7	3,5
30	0,4	98,5	1,3
45	0,1	99,6	1,8
60	0,1	99,6	1,6
75	0,2	99,2	1,8

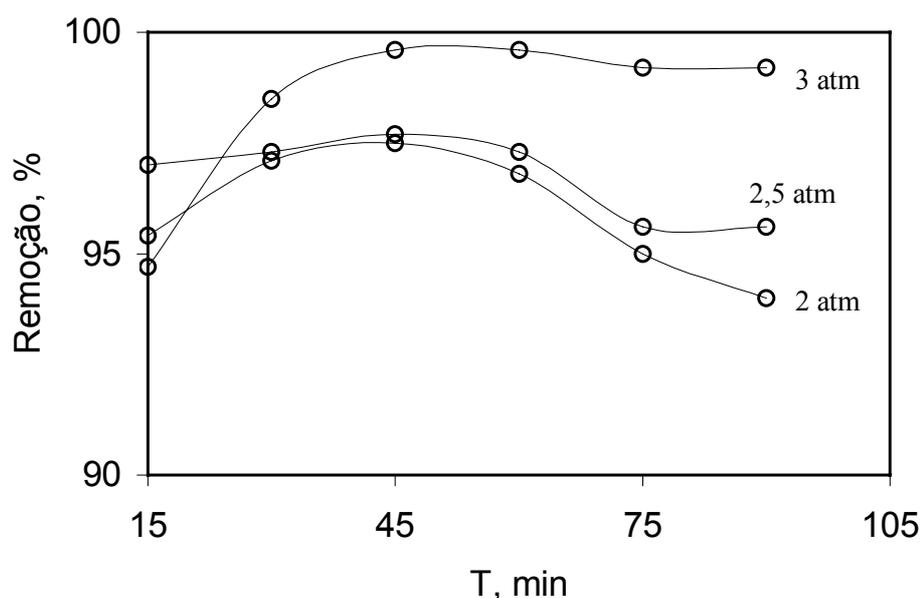


Figura 4-49. Efeito da pressão de saturação na remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por FAD com a aplicação simultânea dos difusores convencional e cogumelo. Condições na Tabela 4-35 e Tabela 4-36.

A utilização dos dois difusores de ar simultaneamente foi aplicada em todos os experimentos realizados posteriormente com o efluente industrial de uma galvanoplastia. Nesse caso, em virtude da partícula a ser flotada tratar-se de um subproduto do beneficiamento do carvão, a divisão mais adequada do fluxo de líquido saturado obtida experimentalmente foi 70% fluxo do reciclo para difusor convencional e 30% reciclo para difusor “cogumelo”. A alteração de distribuição da vazão de reciclo foi realizada em virtude de partículas de SBC não apresentarem o mesmo comportamento de precipitados de ferro. Partículas de hidróxido férrico são frágeis e muitas vezes rompem-se no momento em que ocorre a nucleação das bolhas. Essas partículas, por vezes, não são coletadas no compartimento em que se encontra o difusor convencional, mas sim teriam possibilidade no compartimento seguinte, em que ocorre efetivamente a separação sólido-líquido. Por essa razão torna-se necessário, para esses precipitados frágeis, a divisão de 50% de fluxo em

ambos os difusores. No que diz respeito ao SBC e outros minerais, esses não apresentam a mesma fragilidade e a distribuição do fluxo de forma diferenciada objetiva diminuir a turbidez residual do efluente tratado e evitar a sedimentação eventual de partículas na zona de separação.

4.3.2.2 FPS-FAD de íons de soluções sintéticas

4.3.2.2.1 Remoção de íons Cu, Zn e Ni

As Tabelas 4-37 e 4-38 e as Figuras 4-50 e 4-51 apresentam os resultados obtidos em ensaios realizados com efluente sintético contendo soluções diluídas dos íons Cu, Zn e Ni em condições experimentais padrões.

Tabela 4-37. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn, Ni (misturas) obtidas pelo processo FPS-FAD piloto. Condições: $C_{iCu}=3,2$; $C_{iZn}=3,0$; $C_{iNi}=2,7$ mg.L⁻¹; pH=9,5; $C_{SBC}=500$ mg.L⁻¹; 0,10 mg.L⁻¹ floculante; 10 mg.L⁻¹ coletor; 4,25 L.min⁻¹ vazão de entrada de efluente; 20% de reciclo; 4 atm pressão de saturação.

T (h)	C_f (mg.L ⁻¹)			Remoção (%)		
	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
0,3	0,5	0,3	0,3	83,3	90,9	88,9
0,5	0,2	0,3	0,1	93,3	90,8	96,3
0,8	0,2	0,3	0,1	93,3	90,8	96,3
1,0	0,2	0,2	0,1	93,3	92,3	96,3
1,3	0,2	0,2	0,1	93,3	93,8	96,3
1,5	0,2	0,2	0,1	93,3	93,8	96,3

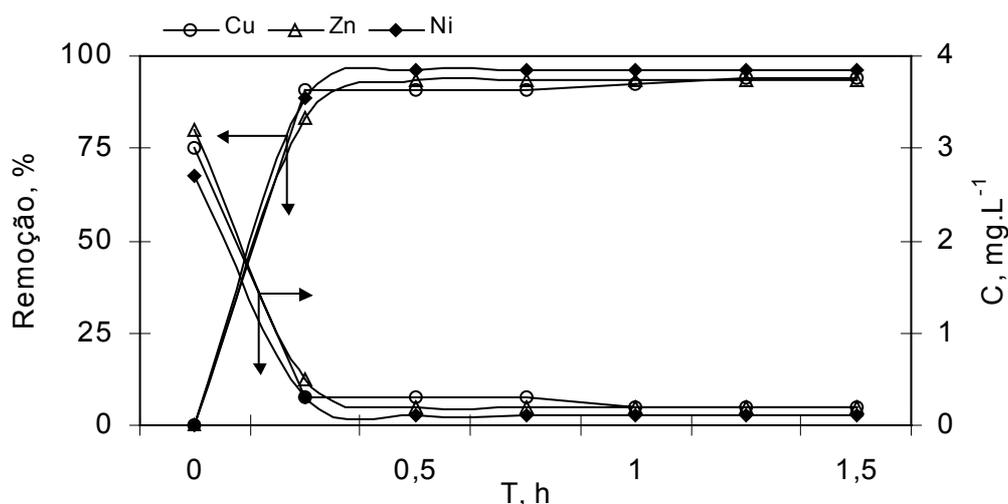


Figura 4-50. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto. Outras condições na Tabela 4-37.

Tabela 4-38. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn, Ni obtidas pelo processo FPS-FAD piloto. Condições: $C_{iCu}=5,2$; $C_{iZn}=5,2$; $C_{iNi}=4,4$ mg.L⁻¹; pH=9,5; $C_{SBC}=500$ mg.L⁻¹; 0,10 mg.L⁻¹ floculante; 10 mg.L⁻¹coletor; 4 L.min⁻¹ vazão de entrada de efluente; 20% de reciclo; 3 atm pressão de saturação.

T (h)	C_f (mg.L ⁻¹)			Remoção (%)		
	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
0,3	0,9	1,1	1	82,7	78,8	77,3
0,5	0,8	1,3	1	84,6	75,0	77,3
0,8	0,6	0,7	0,5	88,5	86,5	88,6
1,0	0,5	0,5	0,3	90,4	90,4	93,2
1,3	0,3	0,3	0,2	94,0	93,9	96,3
1,5	0,2	0,2	0,2	96,0	95,9	96,3
1,8	0,2	0,2	0,1	96,0	95,9	98,1
2,0	0,2	0,2	0,1	96,0	95,9	98,1

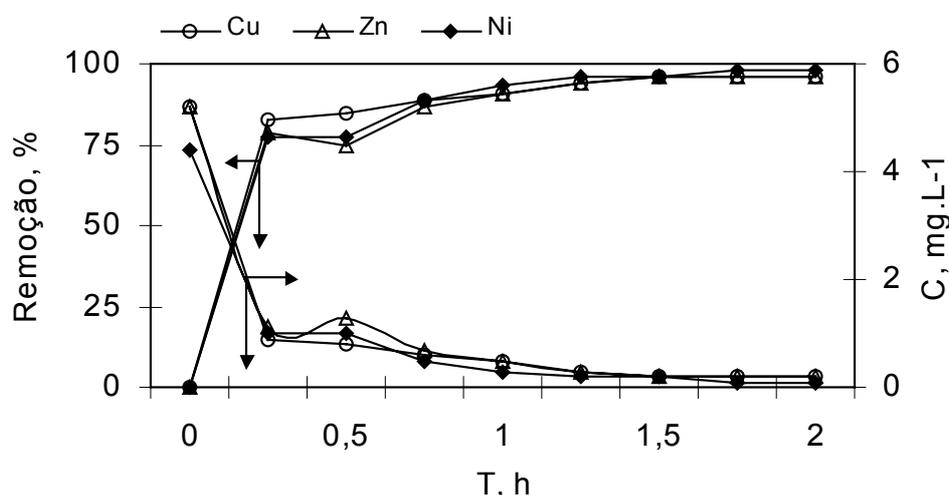


Figura 4-51. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto. Outras condições na Tabela 4-38.

Os resultados mostraram altos índices de remoção de Cu, Zn e Ni, atingindo teores residuais satisfatórios na solução tratada. Os valores de concentração residual encontrados no efluente final encontram-se abaixo dos padrões estabelecidos pela norma ambiental n^o 01/89 da Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Rio Grande do Sul (vide ANEXO C), enquadrando o efluente tratado dentro das características necessárias para descarte ao meio ambiente. O teor de sólidos do produto flotado medido nesses ensaios é apresentado na Tabela 4-39, sendo que a turbidez do efluente tratado permaneceu inferior a 5 NTU (padrão ambiental) em todos os experimentos.

Tabela 4-39. Valores médios de teor de sólidos no produto flotado em diferentes ensaios na unidade FPS-FAD. Condições experimentais na Tabela 3-1.

Ensaio	Teor de sólidos (%)
1	14,0
2	14,2
3	23,2
4	20,6

4.3.2.2 Remoção de íons Cu, Zn, Ni, Cr⁺³ e Cr⁺⁶

A Tabela 4-40 e a Figura 4-52 apresentam os resultados obtidos no tratamento de soluções sintéticas contendo Cu, Zn, Ni e Cr⁺³ pelo processo FPS-FAD contínuo, sendo que Tabela 4-41 e a Figura 4-53 mostram resultados obtidos em condições similares, entretanto com Cr⁺⁶ em lugar de Cr⁺³.

Tabela 4-40. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn, Ni e Cr⁺³ obtidas pelo processo FPS-FAD piloto. Condições: C_{iCu}=2,4; C_{iZn}=2,5; C_{iNi}=2,2; C_{iCr+3} =1,1 mg.L⁻¹; pH=9,5; C_{SBC}=500 mg.L⁻¹; 0,10 mg.L⁻¹ floculante; 10 mg.L⁻¹coletor; 4 L.min⁻¹ vazão de entrada de efluente; 20% de reciclo; 4 atm pressão de saturação.

T (h)	C _f (mg.L ⁻¹)				Remoção (%)			
	Cu	Zn	Ni	Cr ⁺³	Cu	Zn	Ni	Cr ⁺³
0,3	0,4	1,0	0,6	0,1	83,3	60,0	72,7	90,9
0,5	0,1	0,3	0,2	0,1	95,8	88,0	90,9	90,9
0,8	0,1	0,3	0,2	0,1	95,8	88,0	90,9	90,9
1,0	0,1	0,2	0,3	0,1	95,8	92,0	86,4	90,9
1,3	0,1	0,2	0,2	0,1	95,8	92,0	90,9	90,9
1,5	0,1	0,2	0,1	0,1	95,8	92,0	95,5	90,9
2,0	0,1	0,1	0,1	0,1	95,8	96,0	95,5	90,9

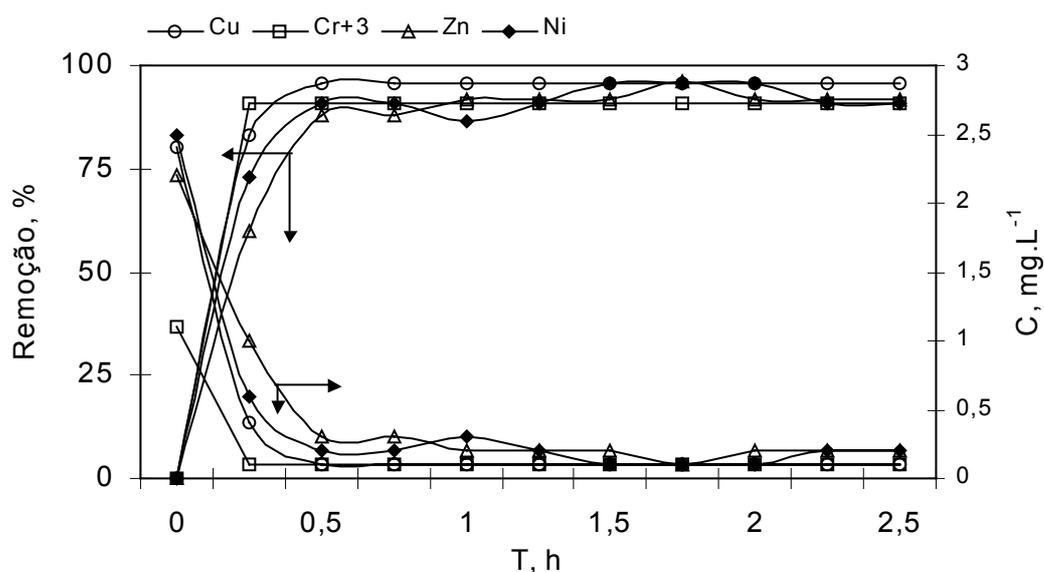


Figura 4-52. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn, Ni e Cr⁺³ no processo FPS-FAD piloto. Condições experimentais na Tabela 4-40.

Tabela 4-41. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn, Ni e Cr⁺⁶ obtidas pelo processo FPS-FAD piloto. Condições: C_{iCu}=2,5; C_{iZn}=2,3; C_{iNi}=2,2; C_{iCr+6} =2,5 mg.L⁻¹; pH=9,5; C_{SBC}=500 mg.L⁻¹; 0,10 mg.L⁻¹ floculante; 10 mg.L⁻¹ coletor; 4 L.min⁻¹ vazão de entrada de efluente; 20% de reciclo; 4 atm pressão de saturação.

T (h)	C _f (mg.L ⁻¹)				Remoção (%)			
	Cu	Zn	Ni	Cr ⁺⁶	Cu	Zn	Ni	Cr ⁺⁶
0,3	0,3	0,4	0,4	1,7	88,0	82,6	81,8	32,0
0,5	0,1	0,2	0,3	1,7	96,0	91,3	86,4	32,0
0,8	0,2	0,2	0,2	1,6	92,0	91,3	90,9	36,0
1,0	0,2	0,2	0,3	1,7	92,0	91,3	86,4	32,0
1,3	0,2	0,3	0,2	1,6	92,0	87,0	90,9	36,0
1,5	0,3	0,3	0,4	1,6	88,0	87,0	81,8	36,0
1,8	0,3	0,3	0,2	1,7	88,0	87,0	90,9	32,0
2,0	0,3	0,3	0,2	1,8	88,0	87,0	90,9	28,0

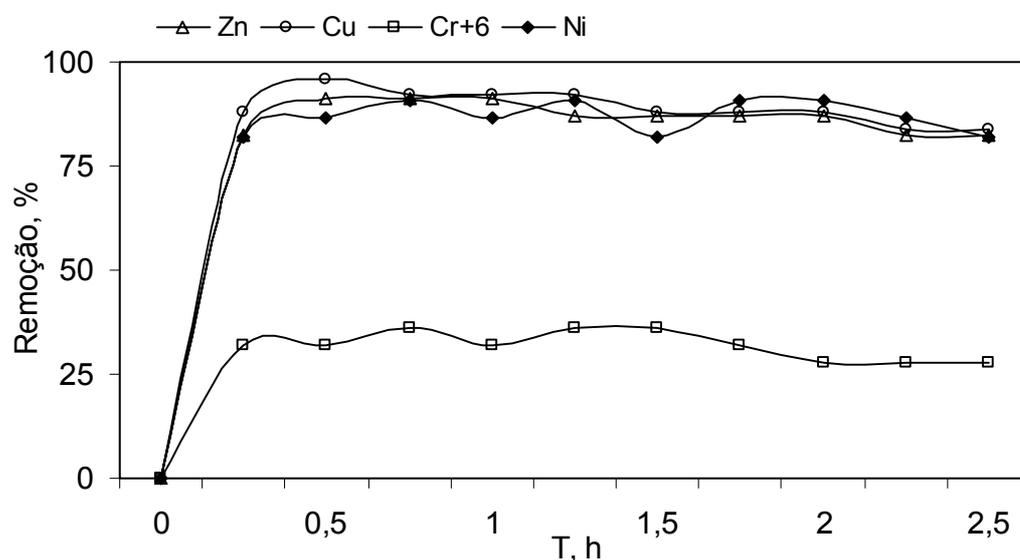


Figura 4-53. Taxa de remoção de Cu, Zn, Ni e Cr⁺⁶ no processo FPS-FAD piloto. Condições experimentais na Tabela 4-41.

Esses resultados mostram altos níveis de remoção de Cu, Zn, Ni e Cr⁺³ presentes simultaneamente no sistema (vide Figura 4-52). De forma contrária, a remoção de Cr⁺⁶ foi muito baixa (vide Figura 4-53), apesar de serem atingidos índices aceitáveis de remoção de Cu, Zn e Ni. Tal fato confirma os estudos realizados em bancada, os quais demonstraram que o SBC ICA não sorve cromo hexavalente, provavelmente devido à grande solubilidade do ânion CrO₄⁻² (Rollinson, 1973).

4.3.2.2.3 Remoção de íons Ni

A Tabela 4-42 e a Figura 4-54 apresentam dados referentes à remoção de Ni em um efluente sintético contendo exclusivamente esse íon.

Tabela 4-42. Taxa de remoção e concentração residual de Ni obtida pelo processo FPS-FAD piloto. Condições: $C_{iNi}=3,5 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=9,5$; $C_{SBC}=500 \text{ mg.L}^{-1}$; $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ floculante; 10 mg.L^{-1} coletor; 4 L.min^{-1} vazão de entrada de efluente; 20% de reciclo; 3 atm pressão de saturação.

Tempo (h)	$C_f \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	Remoção (%)
0,3	1,3	62,9
0,5	0,3	91,4
0,8	0,3	91,4
1,0	0,4	88,6
1,3	0,3	91,4
1,5	0,3	91,4
1,8	0,4	88,6
2,0	0,3	91,4

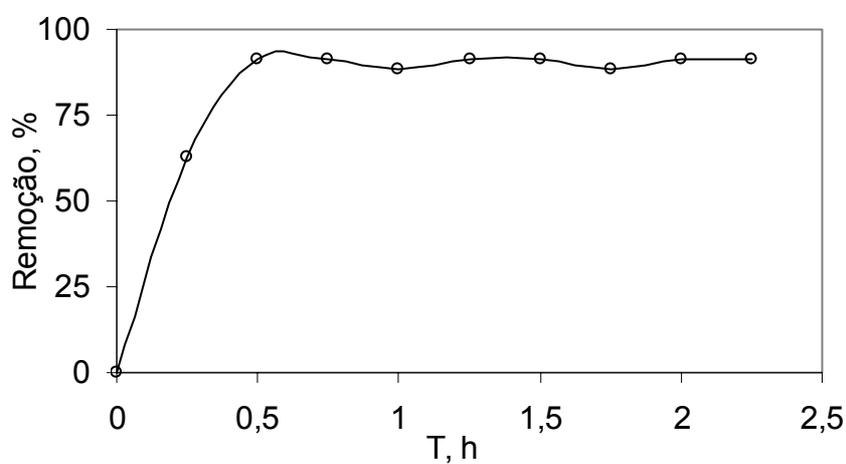


Figura 4-54. Taxa de remoção do íon Ni pelo processo FPS-FAD piloto. Outras condições na Tabela 4-42.

5. ESTUDO DE CASO: APLICAÇÃO DO PROCESSO FPS-FAD PILOTO EM UM EFLUENTE INDUSTRIAL

A unidade piloto do processo de flotação de partículas sorventes (FPS) foi instalada em uma indústria situada na grande Porto Alegre. Esta indústria produz parafusos, na qual o setor de galvanoplastia gera diariamente um volume de 24 m³ de água de lavagem contendo elevado teor de metais pesados. A estação de tratamento de efluentes (ETE) da indústria utiliza o método convencional de precipitação-sedimentação, o qual não apresenta índices satisfatórios de remoção de poluentes.

O objetivo desse estudo foi avaliar a eficiência do processo FPS operando com FAD com a utilização do SBC ICA para sorção-remoção de íons Cu, Zn e Ni em uma etapa de polimento final do efluente tratado pela empresa.

5.1 Processo de tratamento de efluentes industrial

O setor de galvanoplastia gera 24 m³/dia de efluentes, sendo o tratamento realizado em batelada, 8h/dia. A Figura 5-1 apresenta um desenho esquemático da ETE industrial. As etapas do processo são apresentadas de forma resumida abaixo:

- (1) Separação dos efluentes ácidos dos alcalinos. A partir do setor de galvanoplastia, os efluentes ácidos são separados dos alcalinos, fluindo por canaletas específicas e armazenados em dois tanques a céu aberto.
- (2) Tratamento do efluente alcalino. Nessa etapa, o pH é ajustado na faixa 9-10 com uso de ácido sulfúrico ou soda cáustica. Hipoclorito de sódio é adicionado para a reação de oxidação do cianeto (proveniente de complexos metálicos cianetados) a cianato. Posteriormente, o efluente alcalino é bombeado para o tanque de neutralização (vide Figura 5-1).
- (3) Tratamento de efluente ácido. O pH é ajustado a valor inferior a 2, com ácido sulfúrico e sulfito de sódio é adicionado para proporcionar a redução do Cr⁺⁶ a Cr⁺³. O efluente ácido é igualmente bombeado ao tanque de neutralização (vide Figura 5-1).
- (4) Neutralização dos efluentes tratados. A água alcalina e a água ácida são misturadas e a neutralização ocorre em pH 8. Após o ajuste de pH ocorre a adição de um floculante.
- (5) Decantação e filtração. O efluente neutralizado e floculado é bombeado para o tanque de decantação. O sobrenadante do decantador passa por um filtro de areia e é descartado em um tanque de armazenamento temporário, prévio ao descarte no esgoto fluvial. O sólido decantado passa por um filtro prensa, de onde o lodo é retirado periodicamente, sendo estocado em caçambas e recolhido por uma empresa habilitada pela FEPAM.

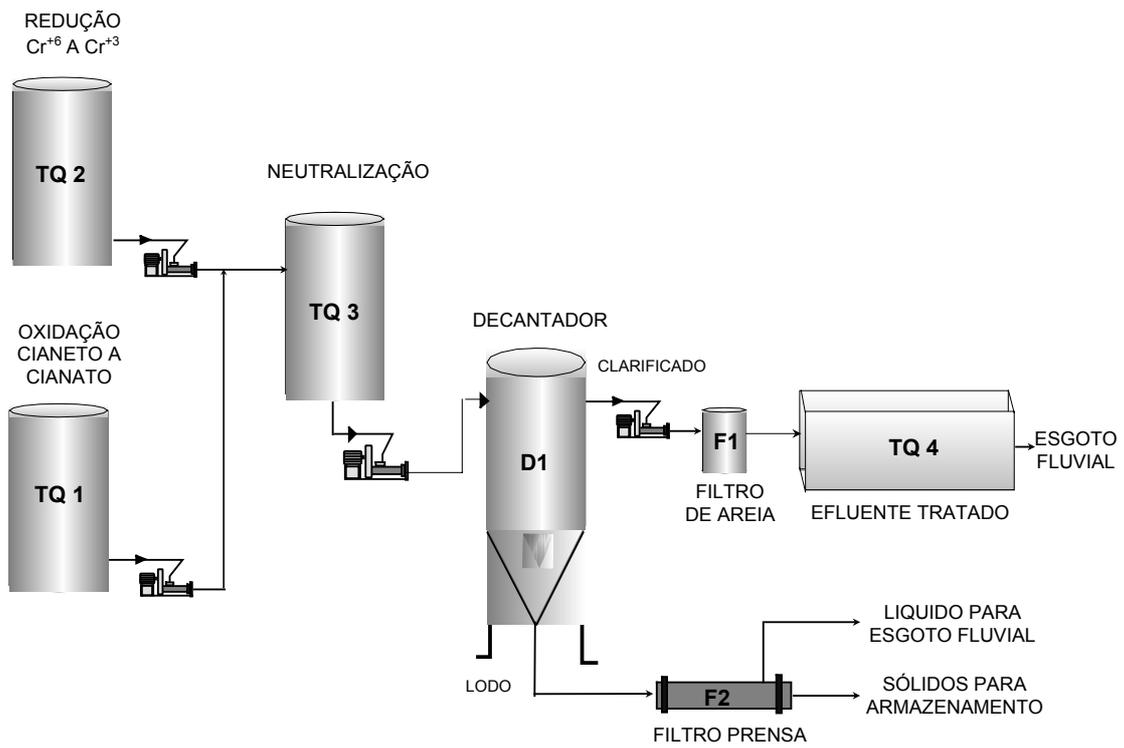


Figura 5-1. Desenho esquemático da ETE industrial.

5.2 A planta FPS-FAD piloto

A unidade piloto FPS foi aplicada como etapa de polimento final do processo da ETE e possui capacidade de tratamento de até 7 L.min⁻¹. O efluente tratado nessa etapa correspondeu ao sobrenadante do decantador da ETE. A unidade é apresentada em detalhe no 3.2.4 no capítulo 3 e a otimização do sistema é mostrada na Figura 3-4.

5.3 O efluente industrial

A Tabela 5-1 apresenta valores médios (entre outros) de concentração de Cu, Zn e Ni no efluente final tratado pela ETE amostrados em diferentes dias durante dois meses. Esse efluente constituiu na alimentação da planta FPS-FAD piloto.

Tabela 5-1. Valores médios de concentração de metais pesados e turbidez no efluente tratado pela ETE. As amostras foram recolhidas na saída do decantador (vide Figura 5-1).

Amostras coletadas	C (mg.L ⁻¹)			Turbidez (NTU)
	Cu	Zn	Ni	
1	4,2	46,4	22,7	7
2	11,6	38,6	24,7	6
3	16,5	14,3	7,8	8
4	11,5	36,8	33,6	7
5	9,1	62,0	23,2	2
6	11,45	36,81	33,6	1,4
7	4,8	36,8	19,2	4
8	8,3	23,4	19,7	11
9	10,5	16,2	11,8	5,0
10	22,2	19,3	11,7	7
11	12,7	29,2	12,4	42
12	17,7	44,7	20,0	18
13	20,7	34,3	138,2	10
14	18,8	37,3	27,3	8
15	5,9	109,9	39,0	10

De acordo com os dados apresentados observa-se que os teores de metais pesados são bastante elevados e que não há regularidade na concentração residual. Os valores encontrados não correspondem aos teóricos, dados pelas respectivas constantes de solubilidade (Kps) dos íons Cu, Zn e Ni. Isto se deve provavelmente à presença de complexos solúveis desses íons com diversos reagentes adicionados o processo (abrilhantadores, decapantes, etc.), constituindo uma condição base relevante à estudada. A variação da concentração inicial decorre dos diferentes banhos galvânicos envolvidos no processo industrial, bem como da quantidade de peças metálicas processadas. Em função dessa elevada concentração de íons e seus complexos, a precipitação-floculação é incompleta e os índices de

remoção não podem ser satisfatórios no tratamento pelo processo FPS-FAD (ou qualquer outro físico-químico). Como consequência, os limites estabelecidos pela legislação ambiental não são atingidos.

5.4 Resultados

As Tabelas 5-2 e 5-3 e as Figuras 5-2 e 5-3 apresentam a cinética de remoção de íons Cu, Zn e Ni pelo processo FPS piloto utilizando 500 mg.L⁻¹ de SBC como sólido sorvente. Essa concentração de sólido sorvente foi aplicada inicialmente com base nos dados de concentração do efluente tratado fornecidos pela indústria. Esses resultados referem-se a ensaios realizados em diferentes datas sob as mesmas condições experimentais.

Tabela 5-2. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto. Condições: C_{SBC}=500 mg.L⁻¹; pH=9; 0,1 mg.L⁻¹ floculante; 8,9 mg.L⁻¹ oleato de sódio na célula de flotação; 30,5 mg.L⁻¹ oleato de sódio adicionado ao reciclo; 4,25 L.min⁻¹ vazão de entrada de efluente; 20% de reciclo; 4 atm pressão de saturação.

T (h)	Concentração (mg.L ⁻¹)			Remoção (%)			Turbidez (NTU)
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	
0	11,6	38,6	24,7	0	0	0	5,71
0,3	3,3	5,0	24,9	71,6	87,1	5,9	11,9
0,5	3,2	2,4	23,3	72,8	93,7	11,8	11,5
0,8	3,2	2,0	26,8	72,9	94,9	20,1	17,5
1,0	3,2	3,0	9,7	72,5	92,1	63,3	14,5
1,4	3,0	3,4	6,0	73,9	91,3	77,4	13,1
1,7	3,4	3,5	8,1	71,2	90,9	69,3	13,5
1,9	3,4	0,9	8,8	71,1	97,6	66,7	13,4
2,2	3,53	0,45	6,93	69,7	98,8	73,8	11,6

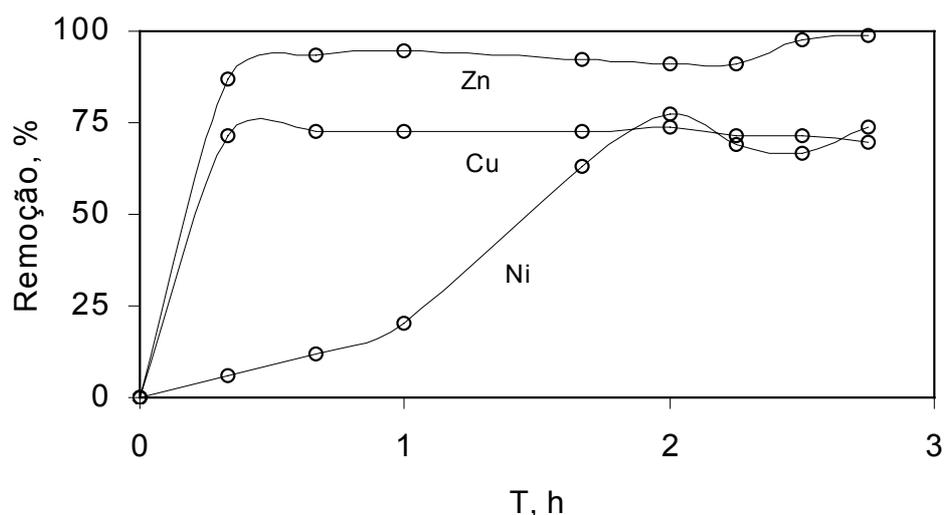


Figura 5-2. Taxa de remoção de Cu, Zn e Ni de um efluente real pelo processo FPS-FAD. Condições na Tabela 5-2.

Tabela 5-3. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto. Condições: $C_{SBC} = 500 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$; $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ floculante; $8,9 \text{ mg.L}^{-1}$ oleato de sódio na célula de flotação; $30,5 \text{ mg.L}^{-1}$ oleato de sódio adicionado ao reciclo; $4,25 \text{ L.min}^{-1}$ vazão de entrada de efluente; 20% de reciclo; 4 atm pressão de saturação.

T (h)	Concentração (mg.L-1)			Remoção (%)			Turbidez (NTU)
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	
0	62,0	9,1	23,2	0,0	0,0	0,0	15,7
0,3	18,5	2,0	8,5	70,2	78,3	63,3	13,8
0,7	6,3	1,7	7,5	89,8	81,0	67,7	20,6
1,0	9,2	1,9	9,7	85,2	79,5	58,3	18,7
1,7	9,9	2,0	9,5	84,0	78,4	59,0	14,5
2	7,2	1,9	2,2	88,4	79,5	90,7	20,3

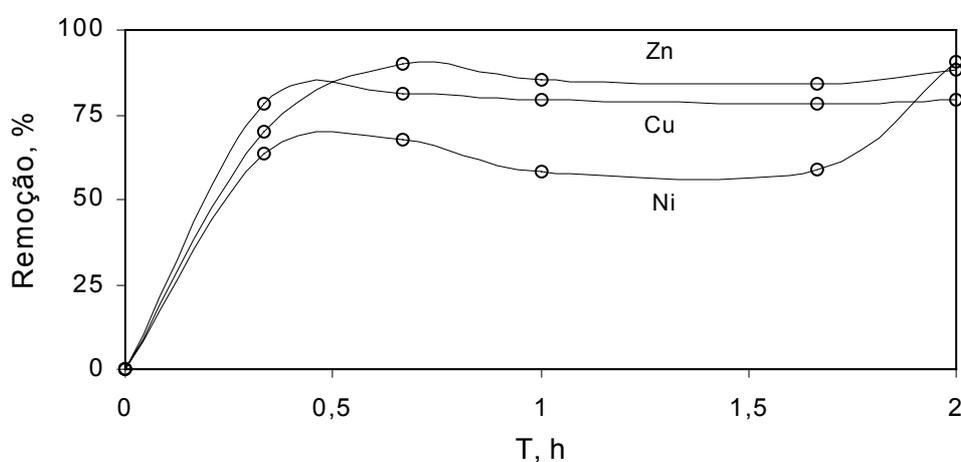


Figura 5-3. Taxa de remoção de Cu, Zn e Ni de um efluente real pelo processo FPS-FAD. Condições na Tabela 5-3.

Os resultados experimentais mostraram que a remoção dos íons foi menor quando comparada com os efluentes sintéticos, sendo que a concentração de metais encontrada no efluente foi bastante superior aos valores esperados. Nesses casos, a remoção segue a ordem $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$, diferente aos valores encontrados em efluentes preparados em laboratório, sendo necessário aumentar a concentração de sólido sorvente no sistema. As Tabelas 5-4 e 5-5 e as Figuras 5-4 e 5-5 apresentam a cinética de remoção de íons Cu, Zn e Ni pelo processo FPS-FAD piloto utilizando uma concentração bem maior de sorvente, 2500 mg.L^{-1} .

Tabela 5-4. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto. Condições: $C_{SBC}= 2500 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=9$; $0,18 \text{ mg.L}^{-1}$ floculante; $12,5 \text{ mg.L}^{-1}$ oleato de sódio na célula de flotação; $30,5 \text{ mg.L}^{-1}$ oleato de sódio adicionado ao reciclo; $4,25 \text{ L.min}^{-1}$ vazão de entrada de efluente; 20% de reciclo; 4,5 atm pressão de saturação.

T (h)	Concentração (mg.L^{-1})			Remoção (%)			Turbidez (NTU)
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	
0	34,3	20,7	138,2	0	0	0	7,0
0,3	33,6	17,5	8,2	2,1	15,5	94,0	14,0
0,7	27,7	18,2	3,1	19,1	12,0	97,8	14,0
1,0	18,1	17,6	6,2	47,2	15,0	95,5	18,8
1,7	11,7	17,1	2,1	65,9	17,2	98,5	10,5
2,0	7,1	17,1	1,7	79,3	17,3	98,7	13,8
2,3	7,0	16,5	2,5	79,5	20,3	98,2	15,5
2,5	6,6	16,3	2,3	80,7	21,1	98,4	13,2
2,8	5,9	16,2	2,1	82,9	21,9	98,5	14,4

Os melhores resultados mostram que a aplicação do processo FPS diminuiu de forma significativa o teor dos íons Cu, Zn e Ni e que, nessas condições, a remoção de Ni foi elevada e similar à obtida com os efluentes sintéticos. Ainda, a remoção diferenciada de Zn e Cu foi invertida observando-se valores muito baixos para o cobre.

A turbidez do efluente tratado pelo processo FPS é superior à turbidez do efluente alimentado. Tal fato deve-se provavelmente ao excesso de oleato de sódio adicionado (10 mg.L^{-1}), o qual não foi adsorvido, formando espécies insolúveis com o cálcio contido na água de processo (Ranney, 1980).

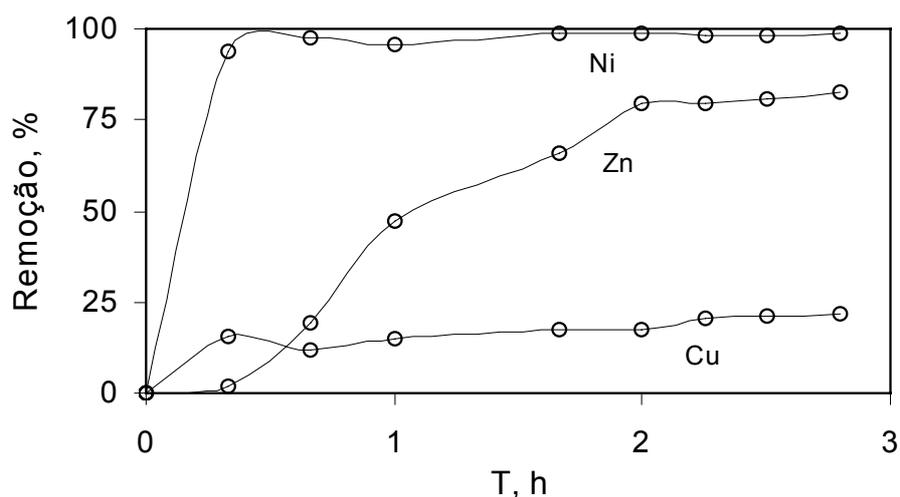


Figura 5-4. Taxa de remoção de Cu, Zn e Ni de um efluente real pelo processo FPS-FAD. Condições na Tabela 5-4.

Além da provável presença de compostos complexados, observa-se a presença de óleo no efluente, prejudicando a sorção dos íons metálicos. A variação na formação de compostos complexados e concentração de óleo existente, dependem da produção diária da indústria e do desengraxe de peças na linha que leva o efluente do processo industrial a ETE.

Entretanto, resultados obtidos nas mesmas condições, mas em outro período, mostraram a mesma ordem observada anteriormente, isto é, Zn>Cu>Ni. As remoções nessa data foram muito baixas, o que revela o efeito negativo da variação do conteúdo de espécies nesse efluente.

A remoção de Ni, por exemplo, foi maior quando sua concentração no efluente foi bem elevada (138 mg.L⁻¹), atingindo 98% de remoção. Entretanto, quando a concentração diminuiu para 39 mg.L⁻¹, a remoção não chegou a 20%. Nessas condições, o íon Ni provavelmente esteja complexado. De fato, segundo estudos anteriores (Féris, 1998), rejeitos do beneficiamento do carvão não sorvem íons complexados com cianeto.

Tabela 5-5. Taxa de remoção e concentração residual de Cu, Zn e Ni no processo FPS-FAD piloto. Condições: C_{SBC}= 2500 mg.L⁻¹; pH=9; 0,18 mg.L⁻¹ floculante; 12,5 mg.L⁻¹ oleato de sódio na célula de flotação; 30,5 mg.L⁻¹ oleato de sódio adicionado ao reciclo; 4,25 L.min⁻¹ vazão de entrada de efluente; 20% de reciclo; 4,5 atm pressão de saturação.

T (h)	Concentração (mg.L ⁻¹)			Remoção (%)			Turbidez (NTU)
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	
0	5,9	109,9	39,0	0	0	0	6,4
0,3	5,1	26,0	35,4	14,3	76,3	9,2	8,2
0,7	5,1	24,0	37,0	14,0	78,2	5,1	2,4
1,0	4,8	24,3	32,7	19,3	77,9	16,1	4,4
1,7	4,7	22,5	31,5	19,6	79,5	19,1	4,1

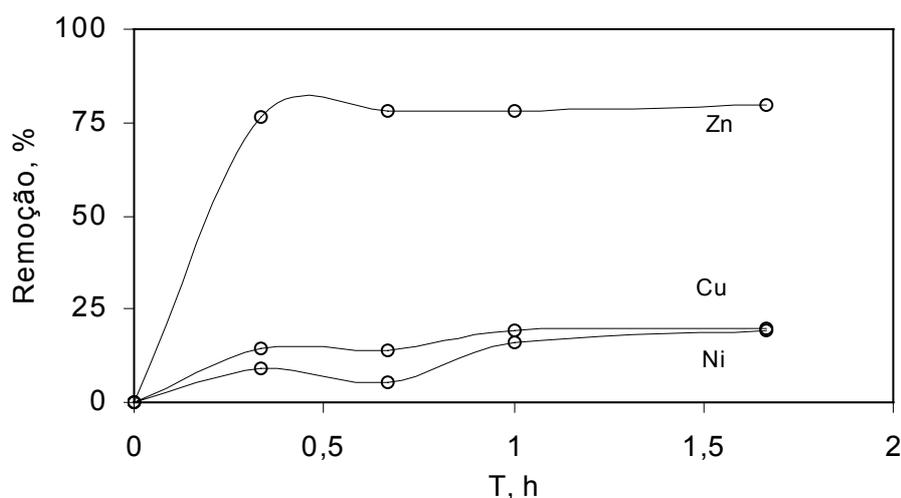


Figura 5-5. Taxa de remoção de Cu, Zn e Ni de um efluente real pelo processo FPS-FAD. Condições na Tabela 5-5.

Experimentos realizados com concentrações de 500 e 2500 mg.L⁻¹ de SBC (vide Tabela 5-2 - Tabela 5-5) mostraram que o aumento na concentração de sólido sorvente não implica em melhoria significativa de remoção dos íons. Tal fato, somado a não precipitação na forma de hidróxidos (concentrações superiores ao permitido pelos Kps's), confirma a presença de complexos solúveis, os quais não são removidos na sorção pelo SBC (Féris, 1998).

A Tabela 5-6 apresenta a comparação entre a concentração de Cu, Zn e Ni no efluente final da ETE com os valores obtidos após diferentes tratamentos do mesmo realizados em laboratório após coleta. Os dados referem-se a três experimentos realizados com diferentes amostras.

Tabela 5-6. Efeito da aplicação de diferentes metodologias ao efluente final da ETE industrial na concentração residual de íons metálicos Cu, Zn e Ni. Condições: pH=9, t=2h (precipitação); 8000 rpm, t=20 min (centrifugação).

Condição do efluente da ETE	C (mg.L ⁻¹)		
	Cu	Zn	Ni
Final tratado pela ETE 1 - coletado em 02/08/2000	10,1	1,5	32,3
Final tratado pela ETE 1 após precipitação-sedimentação	0,1	0,2	0,1
Final tratado pela ETE 2 - coletado em 15/08/2000	5,8	133,2	39,0
Final tratado pela ETE 2 centrifugado	5,8	109,9	32,7
Final tratado pela ETE 2 após precipitação-sedimentação	5,8	105,1	30,3
Efluente saída decantador 20/06/2000	11,5	36,8	33,6
Efluente canalizado para o ralo	5,9	85,4	17,0
Efluente saída decantador 28/06/2000	10,5	16,2	11,8

A Tabela 5-6 mostra valores de concentração residual dos íons Cu, Zn e Ni no efluente tratado pela ETE industrial e em tratamentos realizados em laboratório com as amostras coletadas. Observa-se grande variação nos teores de poluentes descartados, todos acima dos padrões ambientais. Os resultados obtidos nos tratamentos realizados em laboratório mostraram que existem diferentes prováveis razões para a ocorrência dessa variação.

De acordo com a Tabela 5-6, a aplicação da precipitação-sedimentação reduziu de forma significativa o teor de metais pesados no efluente descartado em 02/08/2000. De forma similar, houve diminuição, porém muito menor, do teor de íons metálicos pela centrifugação da amostra coletada em 15/08/2000, e após a precipitação-sedimentação da mesma.

Esses fatos indicam três situações distintas que podem ou não ocorrer simultaneamente no tratamento da ETE: a) a precipitação incompleta dos íons livres; b) a existência de colóides que não são removidos durante a operação de floculação-sedimentação da unidade; e c) a presença de outros íons ou compostos complexados com os metais. Isto pode ser explicado, em parte, pela aplicação incorreta de parâmetros químicos e operacionais

na ETE industrial. A falta de controle na dosagem e adição de reagentes (floculante, hipoclorito de sódio utilizado para oxidação de cianeto a cianato; etc.), pH inadequado de neutralização e aplicação de curtos tempos de residência podem ser responsáveis pela presença de complexos solúveis e deficiência na precipitação dos íons. Filtros de areia com granulometria inadequada contribuem para a passagem de colóides junto ao efluente tratado. Entretanto, o fator principal é a não precipitação dos possíveis complexos e/ou quelatos em função dos valores das constantes de estabilidade desses comparados aos hidróxidos.

6. DESTINO DO SÓLIDO SORVENTE

O SBC ICA, após aplicação no processo FPS-FAD como sólido sorvente, constitui-se em um resíduo industrial e, como tal, deve ser tratado adequadamente a fim de não causar danos ao meio ambiente. As diferentes formas de tratamento de resíduos industriais incluem:

- a) conversão dos constituintes agressivos a elementos menos perigosos ou insolúveis;
- b) alteração da estrutura química, tornando mais fácil sua assimilação pelo meio ambiente;
- c) separação de constituintes nocivos da massa de resíduos, com a conseqüente redução do volume e periculosidade.

Neste contexto, o SBC utilizado pode ser destinado de diferentes maneiras:

1. Reciclo no processo

O SBC uma vez utilizado, pode ser recirculado no processo, após banho ácido. Nesse caso, o resíduo proveniente do processo FPS-FAD é submetido a um banho ácido em pH inferior a 4, no qual os metais sorvidos são novamente dissolvidos em solução. A redissolução dos íons metálicos em um volume de água menor que o inicial possibilita a recuperação de metais de valor e obtenção de um lodo com teor de água muito inferior ao que seria gerado em processos de precipitação-sedimentação, implicando em um retorno econômico. Observa-se, entretanto, que o volume de precipitado obtido após neutralização dos metais redissolvidos é semelhante àquele obtido no processo de precipitação convencional. A vantagem da reutilização do SBC consiste no reaproveitamento desse e na obtenção de um lodo com baixo teor de água.

2. Aplicação da técnica de encapsulamento.

Este método consiste na estabilização ou mobilização do resíduo, transformando-o em material menos poluente através da adição de aglomerantes por processos físicos. Essa técnica pode ser utilizada tanto para a inertização do sólido para disposição final quanto para elaboração de produtos para comercialização, nesse caso tendo esse que rigorosamente respeitar as normas para fabricação e consumo dos mesmos.

O objetivo dessa aplicação é diminuir a área superficial de transferência ou perda de constituintes para o meio, limitar a solubilidade de qualquer constituinte do resíduo e imobilizar os metais pesados sorvidos na superfície do SBC. As técnicas de encapsulamento existentes incluem a dissolução do material na composição de materiais cerâmicos e a adição de cimento a resíduos contendo metais tóxicos. Nesse caso, pH obtido na mistura com cimento converte cátions em carbonatos e hidróxidos insolúveis, onde os íons metálicos podem ser retidos na estrutura cristalina do cimento.

Essa técnica apresenta as seguintes vantagens:

- matéria-prima abundante e barata;
- tecnologia de manuseio e mistura de cimento conhecida e utilização de equipamentos comuns;
- desnecessário secar o resíduo;
- sistema tolerante a variações químicas, no qual o resíduo somente requer pré-tratamento caso haja presença de constituintes que retardem as reações do cimento;
- características de lixiviação do produto final podem ser aprimoradas pelo revestimento com selantes;
- possibilidade de variação da quantidade de cimento utilizada para obtenção de produtos com alta capacidade de suporte e permeabilidade.

As desvantagens incluem:

- necessidade de grande quantidade de cimento;
- produtos finais não revestidos, havendo necessidade de um projeto de aterro específico;
- resíduos contendo elevado teor de impurezas podem afetar o endurecimento da mistura resíduo/cimento, havendo necessidade de pré-tratamento ou da utilização de cimentos especiais de maior custo ou de aditivos.

3. Armazenamento

De acordo com a norma ambiental NBR 10004, o SBC após aplicação no processo FPS-FAD constitui-se em um resíduo perigoso. Tal fato dá-se pela presença de metais pesados sorvidos em sua estrutura, que podem ser lixiviados e facilmente liberados. Esses metais podem apresentar riscos ao meio ambiente e à saúde pública caso o resíduo seja transportado, armazenado ou descartado de forma inadequada. Dessa forma, caso o resíduo não tenha outro destino, o armazenamento em aterros industriais para resíduos classe I (perigosos) torna-se necessário. Esses aterros devem apresentar dupla camada

impermeabilizante, drenagem de percolados e águas pluviais, cobertura e sistema de coleta e tratamento de líquidos percolados.

Em comparação com o método convencional de precipitação-sedimentação, o volume de sólido flotado é bastante inferior ao lodo gerado, implicando em vantagens econômicas, já que o tempo envolvido para o preenchimento do aterro é bem maior.

4. Queima na indústria do cimento

Outra possibilidade de destino ao SBC é a queima na indústria do cimento, em razão de seu valor energético e pela presença de argilominerais. O cimento é basicamente composto por silicatos e aluminatos de cálcio cujos principais componentes são: cal (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de magnésio (MgO), álcalis (Na₂O e K₂O) e sulfatos (SO₃) (Petrucci, 1968). Sendo o SBC rico em caulinita e vitrinita (aproximadamente 50% de alúmino silicatos e 15% de argilominerais), esse pode combinar-se aos componentes do cimento e atribuir potencial energético à queima do mesmo, diminuindo o consumo de combustível e de minerais argilosos.

7. DIMENSIONAMENTO DE UMA UNIDADE DE FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS SORVENTES

O dimensionamento da estação de tratamento (ETE) baseou-se em uma vazão de diária de efluente gerado de 100 m^3 . Os parâmetros experimentais, como tempo de residência e concentração de reagentes, obtidos em escala laboratorial serviram como base para o cálculo das vazões e dimensões dos equipamentos e tubulações. Dessa forma, projetou-se em escala industrial a ETE aplicando a técnica de flotação de partículas sorventes (FPS-FAD).

7.1 Parâmetros de processo

A Tabela 7-1 apresenta os principais parâmetros de processo nos quais o projeto da unidade foi baseado. Observa-se que a vazão de sólidos e dos reagentes é insignificante em relação ao volume de efluente tratado e por esse motivo não foram considerados no balanço de massa.

Tabela 7-1. Parâmetros de processo considerados no balanço de massa.

Vazão	
Entrada do efluente (Q_{ef})	$4,17 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Sólidos (Q_s)	$2502 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$
Efluente recirculado (Q_r)	$0,83 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Floculante (Q_f)	$0.0002 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Coletor (Q_c)	$0.00002 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Tempo de residência (min)	
Tanque de mistura	7
Célula de flotação	15
Saturador	25

7.2 Fluxograma geral do processo

A Figura 7-1 apresenta o diagrama geral do processo. O tanque de mistura TQ-2 é alimentado com efluente através da bomba B1 e pelo sólido sorvente através de um alimentador, permanecendo em contato com o efluente durante o tempo de residência determinado sob pH controlado. Reagentes floculante e coletor são adicionados por bombas dosadoras e introduzidos na célula de flotação (TQ-3). Nos dois primeiros compartimentos ocorre a floculação das partículas. No terceiro compartimento bolhas de ar provenientes do sistema de saturação são introduzidas, aderindo-se aos flocos, que ascendem à superfície e são removidos por transbordamento. O efluente clarificado é transportado pela bomba B4, sendo que 20% da vazão de alimentação é recirculada no sistema. O produto flotado pode ser coletado e bombeado a uma unidade de regeneração (a fim de retornar ao processo) ou ser filtrado para aumentar o teor de sólidos e armazenado.

7.3 Especificação dos equipamentos e balanço de massa

O cálculo realizado para especificação dos equipamentos considerou fundamentalmente as vazões do fluido em cada etapa do processo e os tempos de residência requeridos, de acordo com as equações de dimensionamento adequadas, aplicando-se um coeficiente de segurança de 1,5 (CRANE, 1982). A determinação do diâmetro das linhas baseou-se na velocidade do fluido (se laminar ou turbulento), seguindo a metodologia de cálculo proposta por Perry *et al.* (1984). A Tabela 7-2 mostra a especificação das bombas e a Tabela 7-3 a das linhas de fluxo.

Os principais equipamentos projetados são o tanque de mistura, a célula de flotação e o saturador, cujos detalhes de construção são apresentados sob forma de folhas de especificação. O desenho esquemático de cada sistema é acompanhado pelo balanço de massa correspondente à etapa do processo.

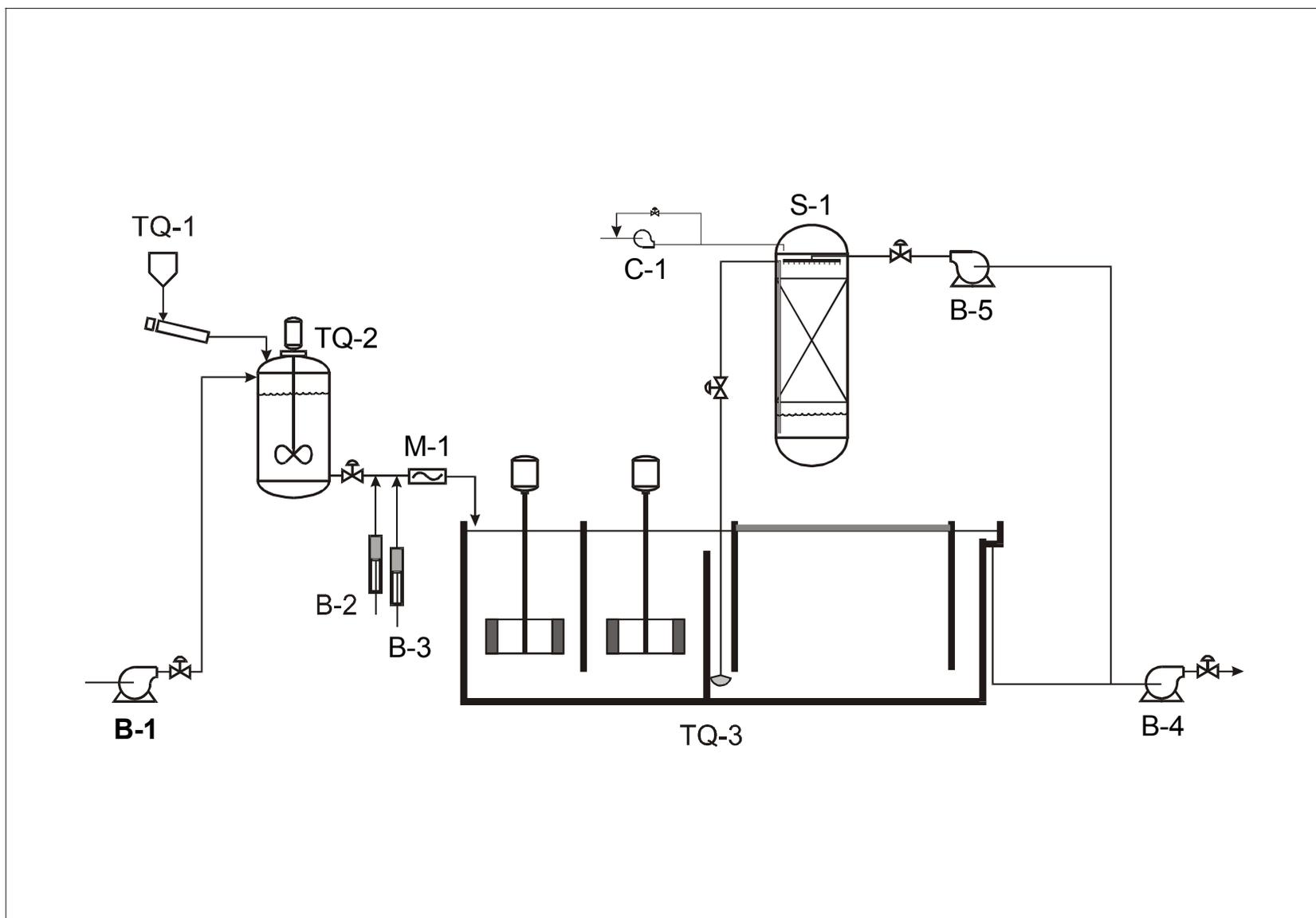
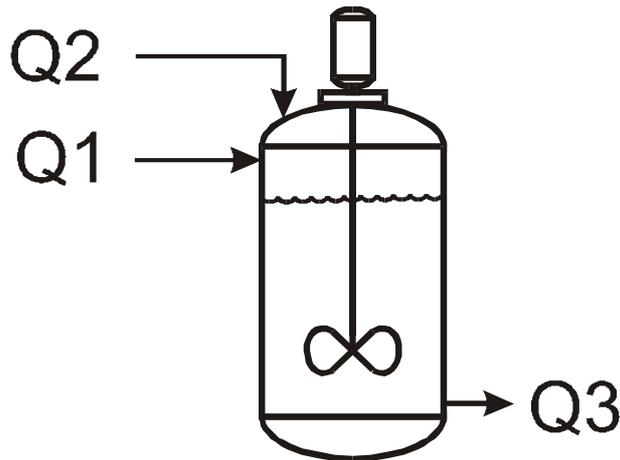


Figura 7-1. Fluxograma de uma unidade de flotação de partículas sorventes.

FOLHA DE ESPECIFICAÇÃO DE EQUIPAMENTOS - 01

EQUIPAMENTO	TANQUE DE MISTURA (TQ-1)
-------------	--------------------------

DESENHO ESQUEMÁTICO



FUNÇÃO Homogeneização do efluente com o sólido sorvente.

DADOS PROCESSO	T(°C)	25	P(atm)	1	Q(m ³ .h ⁻¹)	4,17
	t residência: 7 min					

BALANÇO MASSA
 Q1(efluente) = 4,17 m³.h⁻¹
 Q2 (sólido sorvente) = 2502 g.h⁻¹
 Q3 (efluente/sólido) ≅ 4,17 m³.h⁻¹

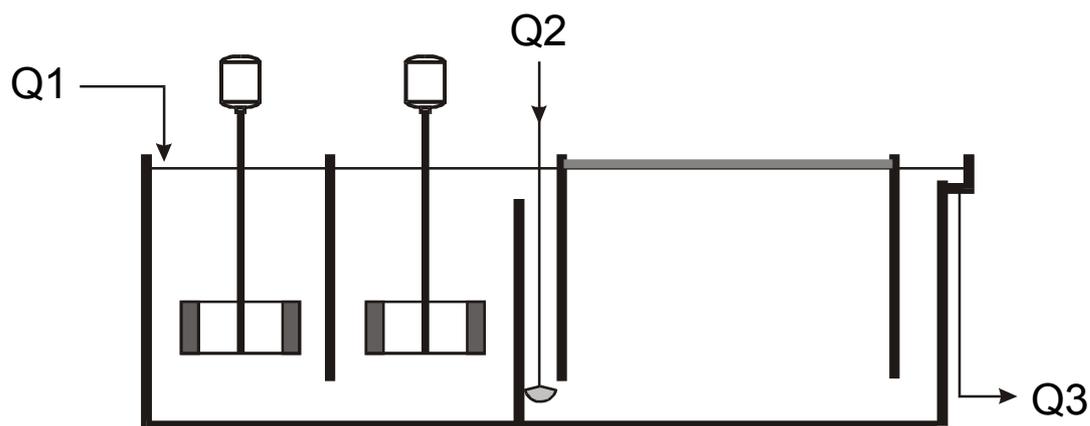
CARACTERÍSTICAS CONSTRUTIVAS:

Tanque fechado de aço carbono. Volume: 0,75 m³; Altura: 1,5 m; Diâmetro: 0,80 m. Agitador tipo hélice de acionamento direto, fixo e caixa de gaxeta; Potência: 1/2 HP; Material: aço inox.

FOLHA DE ESPECIFICAÇÃO DE EQUIPAMENTOS - 02

EQUIPAMENTO	CÉLULA DE FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO (TQ-3)
-------------	--

DESENHO ESQUEMÁTICO



FUNÇÃO	Floculação e separação sólido/líquido
--------	---------------------------------------

DADOS PROCESSO	T(°C)	25	P(atm)	1	Q(m ³ .h ⁻¹)	5,0
t residência: 30 min						

BALANÇO MASSA	Q1(efluente/sólido) = 4,17 m ³ .h ⁻¹
	Q2(reciclo) = 0,83 m ³ .h ⁻¹
	Q3 (efluente clarificado) = 5,0 m ³ .h ⁻¹

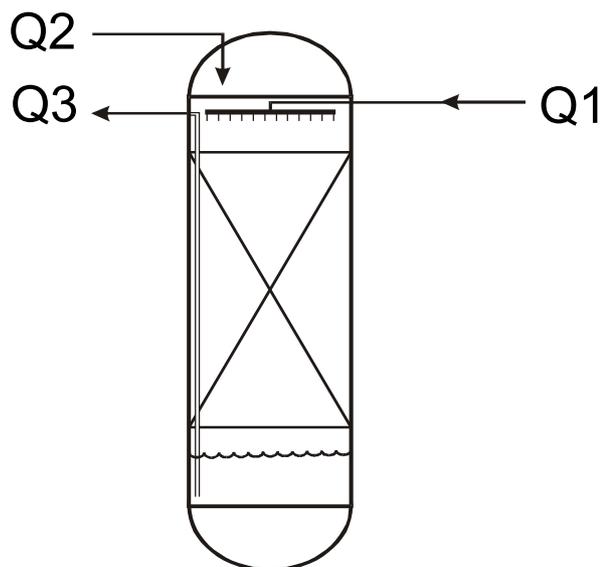
CARACTERÍSTICAS CONSTRUTIVAS:

Célula de flotação em aço inox dividida em três tanques. Volume dos dois tanques de floculação: 0,80 m³; Largura: 0,55 m; Profundidade: 1 m; Altura: 1,5 m; Abertura inferior para passagem do efluente: 0,2 m; Abertura superior: 0,5 m. Volume do tanque de separação: 1,60 m³; Altura: 1 m; Aberturas inferiores: 0,2 m; Abertura para passagem do efluente clarificado: 0,5 m. Agitador: turbina de pás verticais curvas (impelidor radial); Potência: 3/4 HP. Sistema de pás raspadoras (fibras) para remoção do produto flotado.

FOLHA DE ESPECIFICAÇÃO DE EQUIPAMENTOS - 03

EQUIPAMENTO	SATURADOR (S-1)
-------------	-----------------

DESENHO ESQUEMÁTICO



FUNÇÃO Dissolução do ar em água sob pressão.

DADOS PROCESSO	T(°C)	25	P(atm)	5	Q(m ³ .h ⁻¹)	0,83
t residência: 25 min						

BALANÇO MASSA
 Q1 (efluente recirculado) = 0,83 m³.h⁻¹
 Q2 (ar) = 264,3 g.h⁻¹
 Q3 (reciclo) = 0,83 m³.h⁻¹

CARACTERÍSTICAS CONSTRUTIVAS:

Saturador de coluna empacotada; Recheio: anéis Raschig 25 mm; Volume: 2,9 m³; Altura: 1,8 m; Diâmetro: 1,1 m. Material: Aço carbono.

As tabelas a seguir apresentam a especificação de bombas e de linhas de fluxo para o projeto.

Tabela 7-2. Especificação de bombas.

EQUIPAMENTO		
B-1	Vazão (m ³ /h)	4,17
	Potência (HP)	0,5
	Material	Aço carbono
B-4	Vazão (m ³ /h)	5,0
	Potência (HP)	0,5
	Material	Aço carbono
B-5	Vazão (m ³ /h)	0,834
	Potência (HP)	0,5
	Material	Aço carbono
B-2 e B-3	Bombas alternativas de pistão para dosagem de reagentes floculante e coletor.	

Tabela 7-3. Especificação das linhas de fluxo.

Tubulações (aço carbono)	Diâmetro
1 – Linhas que conduzem o fluido até a célula de flotação	5”sch 40
2 – Linha de saída do efluente clarificado	5”sch 40
3 – Linha do efluente recirculado	31/2”sch 40

A adição de sólidos ao tanque de mistura é realizada por uma rosca dosadora, que conduz o sólido estocado em um silo para o vaso, que conta com um medidor de pH em linha. O pH é ajustado por adição de soda (NaOH), através de um sistema de controle. O floculante e o reagente coletor são introduzidos por bombas de pistão do tipo seringa e são provenientes de pequenos tanques, que contém soluções concentradas desses reagentes.

8. PRÉ-AVALIAÇÃO ECONÔMICA

8.1 Investimento

A Tabela 8-1 apresenta a relação dos componentes fundamentais do custo de uma unidade industrial. São apresentados os valores obtidos a partir de uma estimativa preliminar razoável com precisão de aproximadamente 10%. O método utilizado é exposto por Perry *et al.* (1984) e exige que se tenha um entendimento relativamente bom dos processos envolvidos, objetivando a escolha apropriada do percentual de custo destinado a cada item.

A fim de adequar a tabela de custos apresentada pelo autor ao projeto desenvolvido, tornou-se necessário considerar os seguintes fatores:

- a) A unidade consiste em uma nova instalação da fábrica em funcionamento, fazendo uso de toda a estrutura existente (funcionários, materiais, equipamentos) e espaço físico;
- b) O custo do terreno é nulo, pois se supõe a disponibilidade de área física para a instalação da nova planta;
- c) Viabiliza-se a compra de equipamentos pré-montados, implicando em menores custos de engenharia, dimensionamento e mão de obra e despesas de campo.

Com base em pesquisa realizada junto a empresas de engenharia, venda de equipamentos, reagentes e prestadores de serviços foi possível definir os parâmetros fundamentais do orçamento (vide Tabela 8-1).

Tabela 8-1. Discriminação dos custos envolvidos na implantação de uma unidade de flotação de partículas sorventes com capacidade de tratamento de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$.

Custos diretos		
Item	% do custo total da fábrica instalada	US\$
Equipamentos	50	40000
Material de processo	20	16000
Fundações de concreto	2,5	2000
Tubulações	5	4000
Instalações elétricas	2	1600
Instrumentação	5,5	4400
Pintura e estruturas dos equipamentos)	5	4000
Mão-de-obra	15	12000
Total parcial	85	68000
Custos indiretos		
Item	% do custo total da fábrica instalada	US\$
Despesas administrativas	8	6400
Desenho	4	3200
Engenharia	3	2400
Total geral	100	80000

8.2 Custos de operação

Os custo de operação envolvem os custos fixo e variável, apresentados na Tabela 8-2. Dos custos variáveis faz parte o consumo de água e energia e variam conforme o volume de efluente tratado. Os custos fixos, inversamente, independem da vazão de efluente e existem permanentemente.

Tabela 8-2. Custos de operação no processamento de uma unidade de flotação de partículas sorventes.

Custo variável	
Item	US\$/m ³
Água	0,042
Energia elétrica	0,065
Reagentes	0,38
SBC (transporte e manuseio)	0,1
Moagem SBC	0,001
Regeneração do sólido	0,1
Total	0,69
Custo Fixo	
Item	US\$/h
Manutenção	0,18
Depreciação	0,46
Total	0,64

O custo de energia inclui o custo de saturação que, segundo Zabel (1985), equivale a 50% dos gastos operacionais de energia dos demais equipamentos. De acordo com diagramas de energia específica teórica necessária para a compressão (Atlas Copco, 1976), a redução da pressão de saturação de 4 para 2 atm (por exemplo), implica em uma diminuição de 42% no consumo energético, implicando em vantagens econômicas.

Em relação à água consumida no processo, essa pode ser considerada como sendo 0,02% da vazão de efluente tratado (Perry *et al.*, 1984). Para o cálculo foram consideradas as taxas cobradas pelas companhias de luz e energia elétrica do RS por kwh consumido industrialmente nas empresas do Rio Grande do Sul.

O custo de manutenção anual foi estimado em 4% do investimento em equipamentos, e a depreciação, 10%. A depreciação pode ser vista como uma parcela do valor imputada ao custo de operação, correspondente ao desgaste sofrido durante a utilização dos equipamentos. Esse valor originará uma reserva de capital destinada à substituição de componentes desgastados.

A pré-avaliação econômica apresentada considerou a utilização de SBC em granulometria –325 malhas Tyler. Entretanto, vale observar que, de acordo com experimentos de sorção realizados em diferentes tamanhos de partícula, granulometrias superiores podem ser utilizadas (-200 ou 65 malhas Tyler), o que reduz os custos de moagem relativos ao processamento do material.

9. CONCLUSÕES

Os diversos resultados experimentais obtidos permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

1. Os subprodutos do beneficiamento do carvão (SBC) apresentam boa eficiência na sorção de poluentes diluídos em soluções aquosas em função de suas características mineralógicas e superficiais. Esses sólidos apresentam capacidade de sorção da ordem de 70 mg.g^{-1} de Cu, Zn e Ni, 16 mg.g^{-1} de Cr^{+3} , 650 mg.g^{-1} de óleos e 46 mg.g^{-1} de corantes (azul de metileno). A alta área superficial do SBC ICA ($122 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), a disponibilidade, a capacidade de sorção de poluentes e o baixo custo envolvido conferem a esse sólido sorvente um grande potencial de aplicação e vantagens econômicas.
2. A avaliação comparativa da potencialidade de sorção dos carvões e subprodutos do beneficiamento de carvão permitiu selecionar como material sorvente o SBC Intermediário da Camada A (ICA) como melhor sorvente de íons de metais pesados. Esse sólido corresponde ao rejeito secundário do jigge no beneficiamento da camada A pela Copelmi Mineradora, com uma produção mensal de 6000t (72000 t/ano). Atualmente esse material retorna às cavas de mineração após ser beneficiado e não possui qualquer tipo de reaproveitamento.
3. As análises por difração de raios-X da amostra comprovaram a heterogeneidade do sólido, cuja composição é principalmente quartzo (SiO_2), muscovita $\text{KA}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, calcita (CaCO_3), pirita (FeS_2), siderita (FeCO_3) e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Essas espécies inorgânicas representam cerca de 85% da composição do SBC ICA, sendo a caulinita e o quartzo os componentes predominantes. As análises dos macerais mostraram que os 15% de matéria orgânica existente no SBC ICA são compostos basicamente por vitrinita.
4. Estudos de sorção utilizando diferentes faixas granulométricas do SBC demonstraram, nas condições experimentais escolhidas, que as partículas de tamanho inferior a 325 malhas Tyler apresentam elevados índices de sorção dos íons estudados, especialmente Ni. Tal fato deve-se provavelmente à maior exposição (“liberação”) de

espécies mineralógicas não predominantes (como a pirita) com a cominuição do sólido. Em relação à cinética de sorção, tempos de contato em torno de 7 min permitiram alcançar alta eficiência de remoção de íons metálicos.

5. As técnicas de microscopia (eletrônica de varredura e força atômica) permitiram caracterizar as estruturas das principais espécies mineralógicas que compõem o SBC ICA e as variações na superfície decorrentes da adsorção de íons metálicos. A análise elementar realizada no microscópio eletrônico de varredura apresentou a maior afinidade de sorção dos metais pela caulinita e a menor afinidade de Cu e Zn pela pirita.
6. Os estudos de potencial zeta mostraram que a complexação interfacial entre as espécies hidrolisadas $Me(OH)^+$ e a superfície negativamente carregada dos silicatos (principalmente caulinita) e/ou vitrinita são os principais mecanismos envolvidos na sorção. A sorção dos íons Cu, Zn e Ni em função do pH e da formação das espécies hidrolisadas ocorre em valores de pH superiores a 5 para Cu e Zn e acima de pH 9 para Ni.
7. O processo FPS (piloto) foi aplicado à remoção de íons Cu, Zn, Ni e Cr^{+3} em soluções sintéticas diluídas e efluentes de galvanoplastia. De um modo geral, o elevado nível de remoção observado nos ensaios de sorção em efluentes sintéticos foi atingido na operação do sistema com efluente industrial. Porém, nesse caso, a presença de metais complexos, colóides e óleos diminuiu a eficiência de remoção. Esse processo apresenta vantagens em relação à sedimentação em termos de cinética e basicamente pelo alto teor de sólidos no lodo produzido.
8. O sistema de geração de microbolhas da FAD foi otimizado pela diminuição da tensão superficial do líquido, permitindo a operação da FAD com pressões inferiores a 3 atm. Essa alteração implica em futuras vantagens econômicas para o processo em geral, já que o custo de saturação corresponde a 50% do custo operacional de energia total. O “design” da célula de flotação foi igualmente aprimorado pela introdução de um segundo difusor de ar tipo “cogumelo” na zona de separação. A utilização desse artifício possibilita a captura de agregados de partículas que normalmente sedimentam em função do peso ou de agregados bolha-partícula que se rompem.

9. O processo de flotação a ar dissolvido apresentou alta eficiência na etapa de separação sólido-líquido do processo FPS. Ainda, a flotação de partículas sorventes com o uso de um subproduto do beneficiamento do carvão de boas características sorventes e de flotação mostrou ter grande potencial de aplicação no tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados e poluentes orgânicos, constituindo-se em uma alternativa técnica e economicamente viável. De acordo com a pré-avaliação econômica realizada, uma unidade FPS-FAD com capacidade de tratamento de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ implicaria em um custo de $0,7 \text{ US}\$.\text{m}^{-3}$ de efluente tratado.

10. NOMENCLATURA

CA = camada A

C_{bs} = cinzas base seca

C_{COL} = concentração de coletor

C_{DF} = concentração de Dowfroth

C_f = concentração final

C_{FLOC} = concentração de floculante

C_i = concentração inicial

C_{SBC} = concentração de SBC

C = concentração

DF = Dowfroth

EDX = sistema de dispersão de energia

FAD = flotação a ar dissolvido

FPS = flotação de partículas sorventes

ICA = intermediário da camada A

MEV = microscópio eletrônico de varredura

MFA = microscópio de força atômica

ND = não detectado

P = pressão de saturação

R_a = poder refletor

R = taxa de reciclo

Ra = rugosidade

Ramax = rugosidade máxima

SBC = subproduto do beneficiamento do carvão

T = tempo

T_C = tempo de contato

γ = tensão superficial

11. REFERÊNCIAS

ATLAS COPCO. MANUAL DE AR COMPRIMIDO. SÃO PAULO, MC GRAW-HILL DO BRASIL, 1976.

BOWEN, W. R., HILAL, N., LOVITT, R. W. e WRIGHT, C. J. An atomic force microscopy study of the adhesion of a silica sphere to a silica surface – effects of surface cleaning. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 157, pp. 117-125, 1999.

BAILEY, S. E., TRUDY, J. O., BRICKA, R. M. e ADRIAN D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy-metals. Water Research, 33 (11), pp. 2469-2479, 1999.

BRADBURY, M. H. e BAEYENS, B. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonita. Part II: modelling. Journal of Contaminant Hydrology, 27, pp. 223-248, 1997.

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

BRATBY, J. e MARAIS, G. V. R. Flotation. Em: D. B. Purchas (Ed.). Solid/Liquid Separation Equipment Scale-up. Upland-Press, pp.155-198, 1977.

BROWN, G. E., PARKS, G. A. e O'DAY, P. A. Sorption at mineral – water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives. Em: Vaughan, D.J.; Patric, R.A.D. (Ed.) Mineral Surfaces. The Mineralogical Society Series 5, pp. 129-138, 1995.

BUSTIN, R., CAMERON, A., GRIEVE, D. e KALKREUTH, W.D. Coal Petrology - Its principles, methods and applications. Geological Association of Canada, Short Course Notes, 3, Victoria, British Columbia, May 8-10, pp. 35-121. Terceira edição, 1989.

CHIKAZAWA, M. e TAKEI, T. Adsorption characteristics. Em: Gotoh, K., Masuda, H., Higashitani, K. O. (Eds.). Powder Technology Handbook, 2^o ed. Marcel Dekker, 1997.

CHUNG, Y., CHOI, Y. C., HO CHOI, Y. e KANG, H. S. A demonstration scaling-up of the dissolved air flotation. Water Research, 34 (3), pp. 817-824, 2000.

CORSEUIL, H.X. Carvão ativado: uma nova tecnologia no tratamento da drenagem ácida de minas de carvão. Porto Alegre, 1984. Dissertação Mestrado – Programa de Pós-Graduação em recursos Hídricos e Saneamento.

COSTA, C. A. Sorção de íons cobre, zinco e níquel com o rejeito do beneficiamento do carvão e outros materiais alternativos. Dissertação Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1998.

CRANE CO. Flow of Fluids Through Valves, Fittings, and Pipe, 1982.

CROCKETT, J. e MUNTISOV, M. Potable water treatment by dissolved air Flotation/Filtration. Em: L. O. Kolarik; A. J. Priesley (Eds.). Modern Techniques in Water and Wastewater Treatment. East Melbourne, Vic., Australia, 1995.

DE LUCA, S. J. e CORSEUIL, H. X. Controle de qualidade de efluentes de minas de carvão por adsorção em carvões ativados nacionais. XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Camboriú/SC/Brasil, 20-25/11/1983.

DEMOPOULOS, G. P. Effluent treatment by crystallization. CLEAN TECHNOLOGIES FOR THE MINING INDUSTRY. Sanchez, M.; Vergara, F.; Castro, S. (Eds.). Santiago-Chile, pp. 1-24, 1996.

DEORKAR, N.V. e TAVLARIDES, L.L. An adsorption process recovery from acid mine waste: the Berkeley pit problem. Environmental Progress, 17 (2), pp.120-125, 1998.

DIGITAL INSTRUMENTS. Scanning Probe Microscopy Training Manual, 1997.

DUYVESTYEN, S. e DOYLE, F. Load and froth flotation of a chelating ion-exchange resin. Em: M. Misra (Ed.). Separation Processes: Heavy Metals, Ions and Minerals, TMS, p. 123, 1995.

DYER, A. Zeolite Surfaces and Reactivity in Mineral Surfaces. Patrick, R. A. D., Vaughan, D. J. (Ed.), 1995.

EDZWALD, J.K Principles and applications of dissolved air flotation. Water Science Technology, 31 (3-4), pp. 1-23, 1995.

EDZWALD, J.K. Algae, bubbles, coagulants, and dissolved air flotation. Water Science Technology, 27 (10), pp. 67-81, 1993.

ELDRIDGE, R. J. Wastewater Treatment by Ion Exchange. Em: L. O. Kolarik; A. J. Priesley (Eds.). Modern Techniques in Water and Wastewater Treatment. East Melbourne, Vic., Australia, 1995.

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental. Efluentes líquidos industriais: cargas poluidoras lançadas nos corpos hídricos do Estado do Rio Grande do Sul. Projeto FEPAM/GTZ, 1997.

FÉRIS, L. A. Remoção de íons Cu, Zn e Ni por sorção-flotação de um rejeito do beneficiamento do carvão – processo FPS. Dissertação de mestrado - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, abril de 1998.

FÉRIS, L. A, CATEN C., RUBIO J. e RIBEIRO J.L.D. Otimização experimental de um processo de remoção de íons de metais pesados. Anais do ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO (ENEGEP). Gramado/ RS/ Brasil, 1997. Anais em CD – ROM, pp.1-8.

FÉRIS, L. A, KIPPER P., TESSELE F. e RUBIO J. Remoção de Íons de Metais Pesados por Flotação de Partículas Sorventes. Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ 1998), 17/09/1998. Pontifícia Universidade Católica/ Porto Alegre/ RS/ Brasil. Anais em CD-ROM.

FERREIRA, L.M., LOUREIRO, J.M. e RODRIGUES, A.E. Sorption of metals by amidoxime chelating resin. Part I: Equilibrium. Separation Science and Technology, 33 (11), pp.1585-1604, 1998.

FIGUEIRA, M. M. Bioissorção de metais por algas marinhas marrons: mecanismo e aplicação de modelos. Tese de doutorado – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais – Brasil. Belo Horizonte, dezembro de 1998.

FUERSTENAU, M. C. e PALMER, B. R. Anionic flotation of oxides and silicates. Em: Flotation. Fuerstenau, M. C. (Ed.). American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. Nova Iorque, 1976.

GALLAS, J. P. Apostila operações unitárias. Departamento de Engenharia Química, UFRGS, pp. 1-20, 1995.

GÁRCIA-SÁNCHEZ, A., ALASTUEY, A. e QUEROL, X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. The Science of the Total Environment, 242, pp. 179-188, 1999.

GLASSTONE, A. Tratado de Química Física. Aguilar, p.1179, 1960.

GOLDSTEIN, J. Scanning Electron Microscopy. Plenum Press, Nova Iorque, 1981.

GOMEZ-SERRANO, V., MACIAS-GRACIA, A., ESPINOSA-MANSILLA, A. e VALENZUELA-CALAHORRO. Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon. Water Research, 32 (1), pp. 1-4, 1998.

GOODMAN, F.O. e GARCIA, N., Physics Review B, 43 (6), p. 4728, 1991.

HARTINGER, L. Handbook of Effluent Treatment and Recycling for the Metal Finishing Industry. Finishing Publications LTD, ASTM International, v.1, 1994.

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS. Relatório Técnico. Prevenção e correção da poluição hídrica na área da Mina União. Criciúma, Santa Catarina. Porto Alegre, 1981.

ITO, S. Continuous Treatment on Magnetic Separation of Heavy Metal Ions in Water. *AIChE Symposium Series*, v.81, n.243, pp. 133-138, 1985.

JANSSON-CHARRIER, M., GUIBAL, E., ROUSSY, J. DELANGHE, B. e LE CLOIREC, P. Vanadium sorption by chitosan: kinetics and equilibrium. *Water Research*, 30 (2), pp.465-475, 1996.

JUANG, R- S., WU F- C. e TSENG, R- L. Adsorption removal of copper using chitosan from simulated rinse solutions containing chelating agents. *Water Research*, 33 (10), pp.2403-2409, 1999.

KEITH SCOTT. Handbook of Industrial Membranes. Elsevier Science Publishers Ltda, 1^a ed., 1995.

KELLER II, G. e ANDERSON, R. A. Adsorption. Em: Rosseau, W. R. (Ed.). Handbook of Separation Process Technology. Wiley & Sons, 1987.

KLEIN, C. e HURLBUT, C. S. Manual of Mineralogy. John Wiley & Sons, pp. 512-529, 1989.

KOLKER, A. e FINKELMAN, R. B. Potentially hazardous elements in coal: modes of occurrence and summary of concentration data for coal components. *Coal Preparation*, 19, pp. 133-157, 1998.

KONTOPOULOS, A. Acid mine drainage control. Em: Effluent Treatment in the Mining Industry. Castro, S. H., Vergara, F, Sanchez, M. (Eds). Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade de Concepcion, Chile, pp. 57-118, 1998.

KORNICKER, W.A. e MORSE, J.W. Interaction of divalent cations with the surface of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7), pp. 1507-1513, 1971.

KOUSAHA, Y. e ENDO, Y. Particle Density. Em: Gotoh, K.; Masuda, H., Higashitani, K., (Ed.). Power Technology Handbook, 2nd ed. Marcel Dekker, pp. 57-61, 1997.

KURITA, K. Chemistry and application of chitin and chitosan. Polymer Degradation and Stability, 59, pp. 117-120, 1998.

LEMLICH, R. (Ed) Bubble Separation Techniques. Academic Press, pp. 53-129, 1972.

LEYVA-RAMOS, R., RANGEL-MENDEZ, J. R., MENDOZA-BARRON, J., FUENTES-RUBIO, L. e GUERRERO-CORONADO, R. M. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto activated carbon. Water Science Technology, 35 (7), pp.205-211, 1997.

LONG B. R. Separation Processes in Waste Minimization, Cap. 5, 8, 14. Marcel Dekker, Inc., 1995.

MATIS, K. A. e ZOUBOULIS, A. I. Biosorptive flotation in metal ions recovery. Separation Science and Technology, 29 (8), pp. 1055-1071, 1994.

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

MAURICE, P. Applications of atomic-force microscopy in environmental colloid and surface chemistry. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 107, pp. 57-75, 1996.

Mc CARTY, P.L., ARGO, D. e REINHARD, M. Operational experiences with activated carbon adsorbers at water factory 21. Journal of American Water Works Association, 71, p. 683, 1979.

Mc CARTNEY, J.T. e TEICHMÜLLER, M. Fuel, 51, pp.64-68, 1972.

AJMAL, M., ALI KHAN RAO, R., ARA SIDDIQUI, B. Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. Water Research, 30 (6), pp. 1478-1482, 1996.

MORRISSEY, F. A. e GRISMER, M. E. Kinetics of volatile organic compound sorption/desorption on clay minerals. Journal of Contaminant Hydrology, 36, pp. 291-312, 1999.

NESBITT, A. B. e PETERSEN, F. W. Recovery of metal cyanides using a fluidized bed of resin. Anais do 5th INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING SYMPOSIUM: PROCESS IN MINERAL PROCESSING TECHNOLOGY. Demirel H., Fersaying, S. (Eds.). Turquia, pp. 479, 1994.

NETZER, A. e HUGHES, D. E. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. Water Research, 18, 927, 1984.

NOBLE, S.A. e STERN, S. A. (Eds.) Membrane Separations Technology – Principles and Applications. Membrane Science and Technology Series, n.2. Elsevier, 1995.

ORTHAN Y. e BÜYÜKGÜNGÖR, H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. Water Science Technology, 28 (2), pp. 247-255, 1993.

PARK, S.W. e HUANG, C. P. The adsorption characteristics of some heavy metals ions onto hydrous CdS(s) surface. Journal of Colloid and Interface Science, 128 (1), 1989.

PERRY, R. H. e GREEN, D. (Eds.) Perry's Chemical Engineers' Handbook..., McGraw-Hill International Edições. Chemical Engineering Sciences, 6^o ed, 1984.

PHAN THI HANG e BRINDLEY, G. W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII). Clays and Clay Minerals, 18, pp. 203-212, 1970.

PETRUCCI, E. G. Concreto de cimento portland. Associação Brasileira de Cimento Portland, pp. 3-5, 1968.

PROJETO FAPERGS-LTM, n. 96/1771.0. Caracterização Físico-Química do Processo de Sorção de Contaminantes Orgânicos pela Biomassa Seca de Macrófitos Aquáticos.

RANDALL J. M., BERMAN R. L., GARRET V., WAISS A. C. Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions. Forest Production Journal, 24 (9), pp. 80–84, 1974.

RANNEY (Ed). Flotation Agents and Processes. Technology and Applications. Noyes Data Corporation, 1980.

RIBEIRO, T. H., GROSSI, L., AMARAL, S. e RUBIO, J. Sorção de compostos orgânicos pela biomassa seca de *Salvinia* sp (RS). Anais do II ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. Universidade Federal De Santa Catarina. Florianópolis, maio/1998.

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

ROLLINSON, C. L. Chromium, Molibdenium and Tungsten. Em: *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Bailar, J. C., Urbana, J. R., Emeleus. H. J. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 603-701, 1973.

RUBIO, J. Environmental applications of the flotation process. Em: *Effluent Treatment in the Mining Industry*. Castro, S. H., Vergara, F, Sanchez, M. (Eds). Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade de Concepcion, Chile, pp. 335-355, 1998.

RUBIO, J. Aspectos ambientais no setor mineiro-metalúrgico. *Tratamento de Minérios*, cap 13. CETEM-CNPq (Ed.), 1998.

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

SAMUEL, D. F. e OSMAN, M. A. *Chemistry of Water Treatment*. Butterworth Publishers, 1983.

SANTANDER, M. Separação de óleos emulsificados por flotação não convencional. Tese de Doutorado em Engenharia - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia

de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1998.

SENKAN, S. M. e FULLER, E. L. Effect of NaOH treatment on surface properties of coal. Fuel, 58, pp.729-731, 1979.

SCHAFFER, H.N.S. Carboxyl groups and ion exchange in low-rank coals. Fuel, 49, pp.197-213, 1970.

SCHNEIDER, I. A. H. Biossorção de metais pesados com a biomassa de macrófitos aquáticos. Tese de doutorado - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1995.

SCHNEIDER, I. A. H., FÉRIS, L. A. e RUBIO, J. Remoção de corantes em efluentes do tingimento de ágatas por flotação de partículas adsorventes. Anais do XIX CONGRESSO ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 1999.

SCHNEIDER, I.A.H., RUBIO, J. e SMITH, R.W. Biosorption of metals onto plant biomass exchange adsorption or surface precipitation. A ser publicado no International Journal of Mineral Processing, 2001.

SCOTT, K. Handbook of Industrial Membranes. Elsevier Science Publishers Ltd.,1995.

SHAWWA, A. R. e SMITH, D. W. Hydrodynamic characterization in dissolved air flotation (DAF) contact zone. Water Science Technology, 38 (6), pp. 245-252, 1998.

SINGH, V. K. e TIWARI, P. N. Removal and recovery of chromium(VI) from industrial wastewater. J. Chem. Tech. Biotechnol., 69, pp. 379-382, 1997.

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

SMITH, R. Membrane Processes: an Overview. Em: L. O. Kolarik; A. J. Priesley (Eds.) Modern Techniques in Water and Wastewater Treatment. East Melbourne, Vic., Australia, 1995.

SMITH, R.W. e MISRA, M. (Eds.) Mineral Bioprocessing. TMS, 1991.

SMITH, R.W. e HOLMES, D.S. (Eds.) Mineral Bioprocessing II, TMS, 1995.

SMITH, R. W. Flotation of algae, bacteria and other microorganisms. Mineral Processing And Extractive Metallurgy. Review, 4, pp. 277-299, 1989.

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

STALIDIS, G. A. *et al.* Continuous precipitate flotation of CuS/ZnS. Separation Science and Technology, 24 (12-13), pp.1033-1046, 1989.

STRATHMANN, H. Electrodialysis and related processes. Em: Membrane Separation Technology, Principles and Applications. Membrane and Science Technology Series, 2. Noble, R. D. (Ed.) Elsevier, pp. 212-281, 1995.

SURAJ, G., IYER, C. S. P., Lalithambika, M. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. Applied Clay Science, 13, pp. 293-306, 1998.

SWAINE, D. J. Trace elements during the mining and beneficiation of coal. Coal Preparation, 19, pp. 177-193, 1998.

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

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

TESSELE, F, FÉRIS, L.A., KIPPER P. e RUBIO, J. Remoção de íons de metais pesados por flotação de partículas sorventes. Saneamento Ambiental, 51, Maio/Junho, pp. 42-46, 1998.

TING, T. C. F. Analytical Methods for Coal and Coal Products. Karr, C., (ed), v.1, pp.3-26. Academic Press, Nova Iorque, 1978.

TING, T. C. F. Coal Macerals. Em: Meyers, R.A. (Ed.) Coal Structure. Academic Press, Nova Iorque, 1982.

TRAGELLIS, S.G. 14th AESF CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL CONTROL. Orlando, Florida, Jg. 1993, p.275.

VAN DEN HUL, H. J. e LYKLEMA, J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. Journal of the American Chemical Society, 9 (12), pp. 3010-3015, 1968.

VANSANT, E. F. e UYTTERHOEVEN, J. B. The adsorption of aromatic, heterocyclic and cyclic ammonium cations by montmorillonite. Clay Minerals, 10 (61), pp. 61-69, 1973.

VILLAS BÔAS, R.C. e BARRETO, M. L. Clean technologies for the mineral industries: the need of P2 solutions. CLEAN TECHNOLOGIES FOR THE MINING INDUSTRY. Santiago-Chile. Sanchez, M. Vergara, F. e Castro, S. (Eds.), p.43, 1996.

WARD, C. A., BALAKRISHMAN, A. e HOOPER, F. C. On the thermodynamics of nucleation in weak gas liquid solutions. Journal of Basic Engineering, pp. 695-701, 1970.

YALAMANCHILI, M. R., VEERAMASUNENI, S., AZEVEDO, M. A. D. e MILLER, J. D. Use of atomic force microscopy in particle science and technology research. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 133, pp. 77-88, 1998.

ZABEL, T. The advantages of dissolved air flotation for water treatment. Journal AWWA, maio/1985.

ZOUBOULIS, A. I., ZAMBOULIS, D. e MATIS, K. A. Foam flotation of Zeolites: application for zinc ion removal. Separation Science and Technology, 26 (3), pp. 355-365, 1991.

ZOUBOULIS, A. I., KYDROS, K. A. e MATIS, K. A. Adsorbing flotation of copper hydroxo precipitates by pyrite fines. Separation Science and Technology, 27(15), pp. 2143-2155, 1992.

ZOUBOULIS, A.I., KYDROS, K.A. e MATIS K.A. Removal of toxic metal ions from solutions using industrial solid byproducts. Water Science Technology, 27, p.83, 1993.

ANEXO A

A. AVALIAÇÃO DO SBC EM RELAÇÃO À SORÇÃO DE ÍONS

A avaliação da sorção de íons metálicos pelos subprodutos do beneficiamento de diferentes camadas de carvão mineradas pela Copelmi consistiu na realização de ensaios padrões de sorção desses poluentes com as amostras do minério beneficiado no jig. O objetivo foi identificar comparativamente a potencialidade de sorção dos carvões e subprodutos gerados da empresa e, de acordo com os resultados obtidos, selecionar o SBC de melhores características sorventes para aplicação no processo FPS. A seguir encontram-se relacionados os resultados obtidos.

A.1 Estudos de sorção de íons Cu, Zn, Ni e Cr⁺³

A Tabela A.1 apresenta os resultados obtidos nos ensaios padrões de sorção realizados com soluções contendo uma mistura dos íons Cu, Zn e Ni. A concentração inicial indicada para cada íon representa o valor máximo de concentração removido pelas amostras de carvão listadas.

Tabela A.1. Efeito da concentração inicial na sorção de Cu, Zn e Ni. Condições de sorção: pH 10,2; 500 mg.L⁻¹ de sólidos; 7 min de tempo de reação.

Amostras de carvão	Concentração inicial de cada íon (mg.L ⁻¹)	Sorção (%)		
		Cu	Zn	Ni
CV 47 camada A	2	99	92	99
SBC – Intermediário Coréia S12		99	91	94
CV 35 Coréia S12		92	86	89
Rejeito espirais camada A		89	89	89
Rejeito espirais Coréia S12		90	89	87
Rejeito espirais Coréia M		88	89	88
CV 30 Coréia M	3	98	98	98
SBC – Rejeito Coréia M		97	100	100
SBC – Rejeito camada A		92	95	99
Rejeito Coréia S12		84	87	82
SBC – Intermediário Coréia M	4	97	95	100
SBC – Intermediário camada A		87	90	95

As amostras Intermediário da Coréia M e Intermediário da camada A apresentaram índices de sorção médios de aproximadamente 90% e concentrações residuais dos íons abaixo de 0,5 mg.L⁻¹ para uma concentração inicial total de 12 mg.L⁻¹ de Cu, Zn e Ni. Houve formação de hidróxidos nos ensaios de sorção com as demais amostras de subprodutos em concentrações acima das iniciais de 2 e 3 mg.L⁻¹ (6 e 9 mg.L⁻¹ no total). Observa-se que o SBC Intermediário Coréia M e o SBC Intermediário camada A foram as amostras que apresentaram melhores características sorventes para as condições experimentais aplicadas.

De maneira similar, foram realizados ensaios padrões de sorção com soluções contendo somente Ni, aplicando diferentes concentrações iniciais desse íon. As amostras CV 47 camada A, CV 35 Coréia S12 e rejeitos das espirais das diferentes camadas mineradas não mostraram eficiência satisfatória, pois houve formação de precipitados em concentrações iniciais acima de 4 mg.L⁻¹ de Ni. A Tabela A2 apresenta os resultados obtidos e os subprodutos que mostraram melhor rendimento.

Tabela A.2. Sorção de íons Ni por diferentes SBCs. Condições: pH 10,2; 500 mg.L⁻¹ de sólidos; 7 min de tempo de reação.

Amostra de rejeito	C _i (mg.L ⁻¹)	C _f (mg.L ⁻¹)	Sorção Ni (%)
Intermediário Coréia M	5,1	ND	100
	8,1	0,1	99
Rejeito Coréia M	5,1	ND	100
	8,1	ND	100
Rejeito camada A	5,1	ND	100
	8,1	ND	100
Intermediário camada A	5,1	ND	100
	8,1	0,6	93
Intermediário Coréia S12	5,1	ND	100
	8,1	0,4	95
Rejeito Coréia S12	5,1	ND	100
	8,1	ND	100

- *ND = não detectado*

A Tabela A.3 apresenta os resultados dos ensaios de sorção contendo o íon zinco dissolvido em solução, através dos valores de acumulação em mg de Zn sorvido/g de SBC. Pode-se observar que diferentes subprodutos apresentam bons índices de sorção desse íon metálico.

Tabela A.3. Valores de acumulação obtidos em ensaios de sorção de íons Zn com diferentes SBCs. Condições: pH 10,2; 500 mg.L⁻¹ de sólidos; 7 min de tempo de reação.

Amostra	Acumulação (mg.g ⁻¹)
CV 30 Coréia M	20
SBC - Intermediário Coréia M	20
Rejeito Coréia M	20
Espirais Coréia M	13
CV 47 camada A	13
SBC - Intermediário camada A	20
SBC - Rejeito camada A	16
Espirais camada A	13
CV 35 Coréia S12	20
SBC - Intermediário Coréia S12	20
SBC - Rejeito Coréia S12	20
Espirais camada S12	13

Foram realizados experimentos de sorção com soluções contendo Cr^{+3} com todas as amostras de subprodutos. Observou-se a formação de precipitados em concentrações acima de 5 mg.L^{-1} para as amostras CV 30 Coréia M, Intermediário Coréia M, CV 47 camada A, CV 35 Coréia S12, Intermediário Coréia S12 e Rejeito Coréia S12.

As amostras Rejeito Coréia M, Intermediário camada A e Rejeito camada A apresentaram índices de sorção entre 94 e 100% e concentrações residuais de Cr^{+3} geralmente inferior a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Esses subprodutos apresentaram uma acumulação correspondente a 16 mg.g^{-1} .

A.2 Análise global

A avaliação comparativa da potencialidade de sorção desses carvões e subprodutos permitiu selecionar como material sorvente, o SBC intermediário da camada A. A composição mineralógica heterogênea desse subproduto confere ao sólido boas características sorventes, permitindo atingir bons índices de sorção para todos os íons metálicos estudados.

ANEXO B

B. OUTRAS APLICAÇÕES DO SBC

Foram realizados experimentos com efluentes sintéticos contendo corantes e emulsões de óleo a fim de avaliar a potencialidade do SBC ICA na remoção desses poluentes, além dos metais pesados. Foram realizados ensaios de sorção em escala laboratorial para ambos os sistemas sendo que, no caso do azul de metileno, foram realizados ensaios na unidade FPS piloto. Os resultados são descritos a seguir.

B.1 Sorção de óleos

Estudos de sorção de emulsões de óleo em água preparadas em laboratório em diferentes SBCs foram realizados. O objetivo desses experimentos foi verificar o potencial de sorção desses rejeitos de carvão que, de acordo com dados reportados por Santader (1998), são efetivos na sorção de óleos. Os resultados são apresentados nas Tabelas que seguem.

Tabela B.1. Sorção de óleo emulsificado em água por diferentes SBCs. Condições: 500 mg.L⁻¹ de sólidos, tempo de agitação 30 min, 20 min de tempo de centrifugação a 8000 rpm. Concentração inicial de óleo, 254 mg.L⁻¹.

Amostra	C _f (mg.L ⁻¹)	Sorção (%)
CV 30 Coréia M	85,1	66,6
SBC - Intermediário Coréia M	31,4	87,7
SBC - Rejeito Coréia M	44,8	82,4
CV 47 camada A	69,0	73,0
SBC - Intermediário camada A	87,8	65,5
SBC - Rejeito camada A	43,0	83,0
CV 35 Coréia S12	88,7	65,8
SBC - Intermediário Coréia S12	43,9	82,8
SBC - Rejeito Coréia S12	34,1	87,7

Tabela B.2. Sorção de óleo emulsificado em água por diferentes SBCs. Condições: 700 mg.L⁻¹ de sólidos, tempo de agitação 30 min, 20 min de tempo de centrifugação a 8000 rpm. Concentração inicial de óleo, 272 mg.L⁻¹.

Amostra	C _f (mg.L ⁻¹)	Sorção (%)
SBC - Intermediário Coréia M	4,5	98,4
CV 47 camada A	20,6	92,5
SBC - Rejeito Coréia S12	9,0	96,7
Espiral camada A	28,7	89,5
Espiral S12	35,0	87,0

Os resultados mostram que um pequeno aumento na concentração de sólidos implica em uma melhora significativa da eficiência de sorção. As amostras Intermediário Coréia M e Rejeito Coréia S12 apresentam boa eficiência (vide Figura B1), já que a concentração residual de óleo no efluente clarificado obtida é inferior a 12 mg.L⁻¹, limite máximo permitido para lançamento de óleo em corpos d'água pela legislação ambiental vigente.

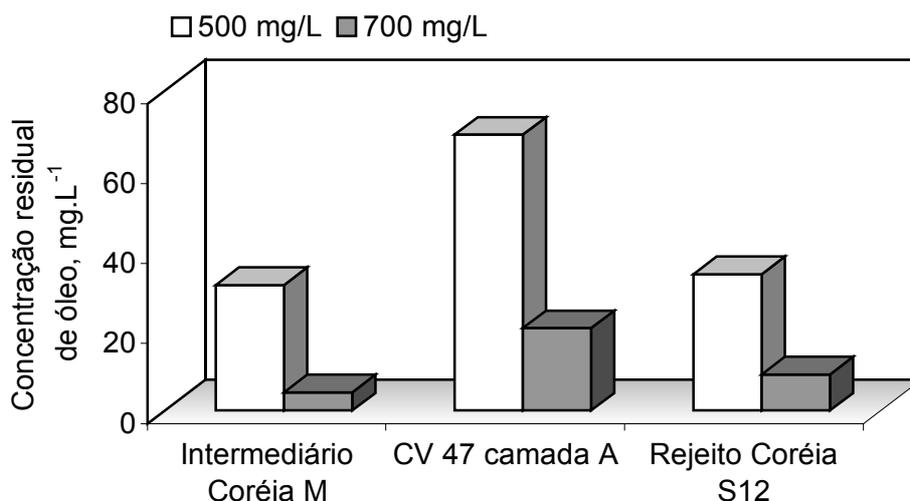


Figura B.1. Concentração residual de óleo em experimentos de sorção de óleo emulsificado em água por diferentes SBCs com a utilização de duas concentrações de sorvente. Condições nas Tabelas B.1 e B.2.

As amostras Intermediário Coréia M e Rejeito Coréia S12 foram submetidas a ensaios de sorção com a aplicação de diferentes tempos de contato (vide Tabela B.3). Pode-se observar que tempos superiores a 30 min permitem altos índices de remoção.

Tabela B.3. Cinética de sorção de óleo nos SBCs. Condições: 700 mg.L⁻¹ de sólidos, tempo de centrifugação 20 min a 8000.min⁻¹. Concentração inicial de óleo, 254 mg.L⁻¹.

Tempo (min)	Amostras			
	Intermediário Coréia M		Rejeito Coréia S12	
	C _f (mg.L ⁻¹)	Sorção (%)	C _f (mg.L ⁻¹)	Sorção (%)
7	52	80	60	76
15	43	83	46	82
30	22	91	26	90
60	18	93	27	89

Isotermas de sorção de emulsões de óleo no SBC ICA foram igualmente realizados e mostraram que para uma acumulação máxima de 650 mg.g⁻¹ atinge-se concentração residual de óleo de 40 mg.g⁻¹ (vide Tabela B.4). A Tabela B.5 e a Figura B.2 apresentam a o efeito da cinética no processo. Observa-se que tempos de agitação de 1h e concentração de sólidos em torno de 500 mg.L⁻¹ proporcionam índices de sorção de óleo bastante elevados.

Tabela B.4. Efeito da concentração de SBC ICA na sorção de óleo. Condições: concentração inicial de óleo, 368 mg.L⁻¹; t=30 min.

C _{SBC} (mg.L ⁻¹)	C _f (mg.L ⁻¹)	Acumulação (mg.g ⁻¹)
500	40,4	655,0
700	33,2	478,1
1000	22,3	345,6
1500	14,2	235,8
2000	11,6	178,2
2500	7,4	144,2

Tabela B.5. Cinética de sorção de óleo no SBC ICA. Condições: 500 mg.L⁻¹ de sólidos, tempo de centrifugação 20 min a 8000.min⁻¹.

Tempo (h)	Concentração de óleo (mg.L ⁻¹)
0	1567,3
0,3	578,1
0,5	448,9
0,8	370,0
1,0	353,0
1,3	322,4
1,5	296,0
1,8	320,0
2	192,4

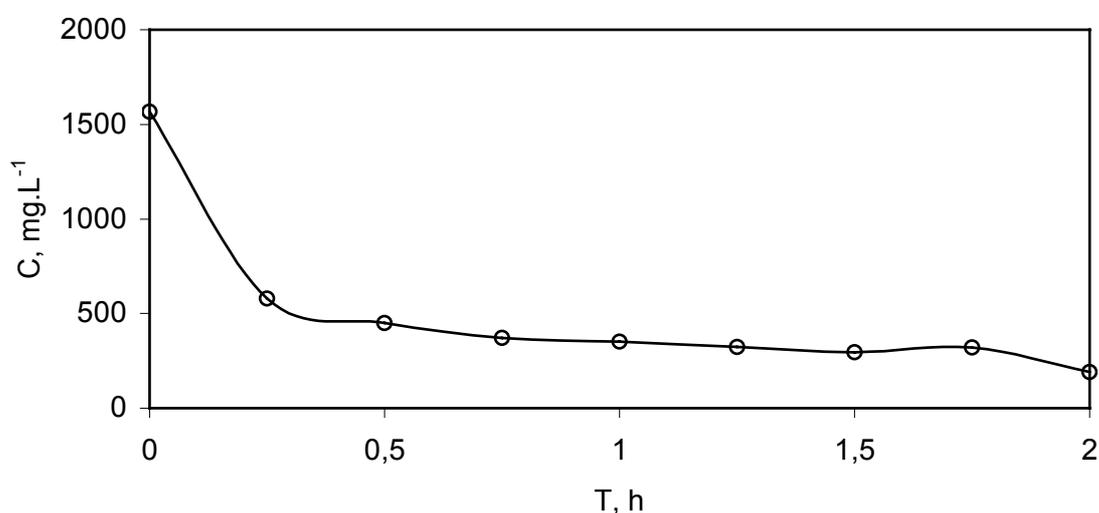


Figura B.2. Cinética de sorção de óleos. Condições na Tabela B.5.

Os dados apresentados confirmam os resultados obtidos por Santander (1998), mostrando que subprodutos do beneficiamento do carvão são bons sorventes de óleos, assim como de metais pesados. De acordo com esse autor, para produzir efluentes tratados com

concentração final de óleo inferior a 20 mg.L^{-1} , uma razão mínima massa rejeito carvão/óleo de 0,5 é necessária.

B.2 Remoção de corantes

Com o objetivo de verificar a capacidade do SBC ICA em remover corantes de soluções aquosas, foram realizados experimentos com efluentes sintéticos contendo azul de metileno.

A Tabela B.6 e a Figura B.3 apresentam os índices de remoção e concentração residual encontrados na aplicação do processo FPS piloto à remoção de azul de metileno.

Tabela B.6. Taxa de remoção de azul de metileno pelo processo FPS piloto. Concentração inicial de corante, $42,7 \text{ mg.L}^{-1}$. Outras condições: $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ floculante, 10 mg.L^{-1} de coletor, 20% de reciclo, $P=3 \text{ atm}$.

Tempo (h)	Concentração (mg.L^{-1})	Remoção (%)
0,3	8,3	81
0,5	3,2	93
0,8	2,3	95
1,0	1,1	97
1,3	0,9	98
1,5	0,6	99
1,8	0,6	99
2,0	0,6	99

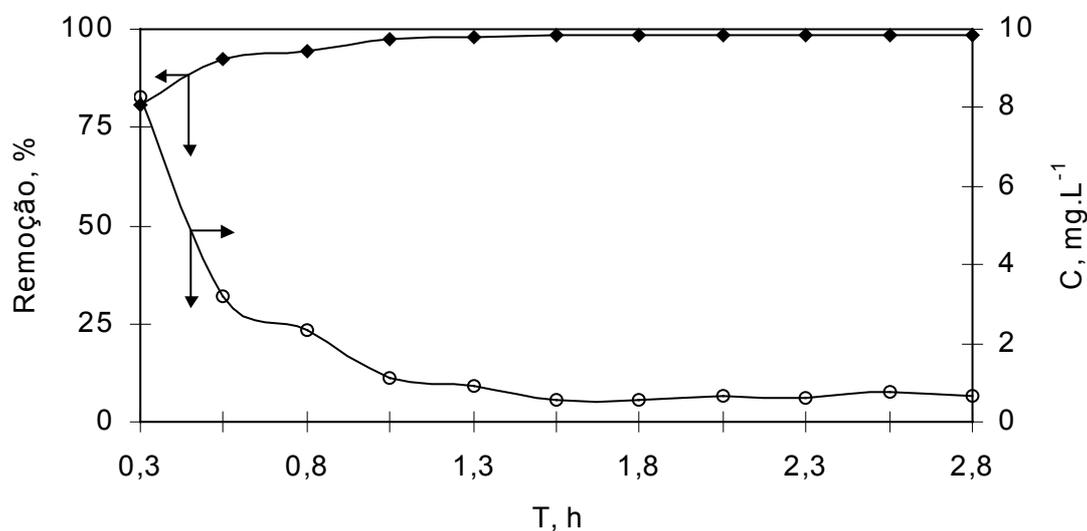


Figura B.3. Taxa de remoção de azul de metileno pelo processo FPS piloto. Condições na Tabela B.7.

Os elevados índices de remoção e baixos valores de concentração residual obtidos nos experimentos mostram que o SBC ICA pode ser aplicado à remoção de azul de metileno, onde a sorção ocorre pela troca dos íons inorgânicos existentes no sólido pelos orgânicos do corante (Hang e Brindley, 1970).

ANEXO C

C. PORTARIA Nº 01/89 SSMA - PADRÕES DE EMISSÃO

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

C.1. Parâmetros Gerais

Temperatura	< 40°C
Cor	Não deve conferir mudança de coloração acentuada ao corpo receptor, no ponto de lançamento.
Odor	Livre de odor desagradável.
Espumas	Ausentes
Materiais flutuantes	Ausentes
Sólidos sedimentáveis	< 1 mL.L ⁻¹
pH	6 - 8,5
Dureza	< 200 mg.L ⁻¹ CaCO ₃
Turbidez	5 NTU

C.2. Concentração máxima (mg.L⁻¹)

Fenóis	0,1
Fluoretos	10
Fósforo total	1,0
Nitrogênio total	10
Sulfetos	0,2
Alumínio	10
Bário	5,0
Boro	5,0
Cobalto	0,5
Estanho	4,0
Ferro	10
Lítio	10
Manganês	2,0
Molibdênio	0,5
Vanádio	1,0

Arsênio	0,1
Cádmio	0,1
Chumbo	0,5
Cianetos	0,2
Cobre	0,5
Cromo hexavalente	0,1
Cromo total	0,5
Mercurio	0,01
Níquel	1,0
Prata	0,1
Selênio	0,05
Zinco	1,0
Surfactantes	2,0
Óleos	12