



RECUPERAÇÃO DE FOSFATO DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ELETROFLOTAÇÃO

Samantha Grisol da Cruz Nobre

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Marisa Bezerra de Mello Monte

Rio de Janeiro

Julho de 2016

RECUPERAÇÃO DE FOSFATO DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR
ELETROFLOTAÇÃO

Samantha Grisol da Cruz Nobre

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, DSc.

Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte, DSc.

Prof. Júlio Carlos Afonso, DSc.

Prof^ª. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, DSc.

Prof. Marcelo Borges Mansur, DSc.

Dr. Cláudio Luiz Schneider, Ph. D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2016

Nobre, Samantha Grisol da Cruz

Recuperação de Fosfato de Soluções Aquosas por Eletroflotação/ Samantha Grisol da Cruz. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XX, 135 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Bezerra de Mello Monte

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 122-134.

1. Recuperação de fosfato. 2. Precipitação. 3. Eletroflotação. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot, *et al.*, II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

À memória do meu pai José Donizete. À minha mãe Wandira e ao meu marido Gustavo, pelo apoio incondicional, sem os quais nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, que sempre iluminou meus caminhos.

À toda minha família, em especial aos meus pais e ao meu esposo Gustavo, pelo incentivo, carinho e compreensão nos meus momentos de ausência.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte pela orientação, paciência, incentivo e dedicação, o que resultou em uma amizade ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores de Pós-graduação do PEMM e de outros departamentos, em especial ao Prof. Júlio Carlos Afonso e à Prof.^a Márcia Dezotti, que tanto contribuíram com seus ensinamentos.

Ao corpo técnico do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Ao CETEM, em especial a amiga Débora Sanches, pela ajuda nas análises de potencial zeta.

Aos colegas do laboratório de eletroquímica aplicada: Pedro Paulo, Gustavo Cunha, Everton Pedroza e Paula Cabral.

À amiga Iranildes dos Santos pelas conversas, ensinamentos e abrigo em sua casa.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela oportunidade.

À todos que, de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer o meu agradecimento.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

RECUPERAÇÃO DE FOSFATO DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ELETROFLOTAÇÃO

Samantha Grisol da Cruz Nobre

Julho/2016

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Bezerra de Mello Monte

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foi avaliada a possibilidade de recuperação de fosfato de soluções sintéticas com 20 mg.L^{-1} de Na_2HPO_4 , por precipitação com hidróxido de cálcio e eletroflotação. O precipitado formado era composto de uma mistura de hidroxiapatita e hidroxiapatita deficiente de cálcio. Flotigam EDA, N-lauroil sarcosinato de sódio e oleato de sódio foram os reagentes de flotação testados. Estudos de adsorção do coletor sobre o precipitado foram avaliados através de medidas de potencial zeta. Concentração do coletor, pH, concentração do Ca(OH)_2 e diâmetro médio das bolhas foram os parâmetros chaves para avaliar a recuperação do fosfato. A partir da precipitação do fosfato com 50 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 , recuperação de 90% do fosfato foi possível após eletroflotação na presença de 20 mg.L^{-1} de oleato de sódio, pH 11 e tamanho médio das bolhas eletrogeradas de $40 \mu\text{m}$. Uma recuperação de 100% foi possível aumentando a concentração de Ca(OH)_2 para 300 mg.L^{-1} na presença do oleato e a partir de um sistema de 5 e 3 ciclos de eletroflotação na presença do Flotigam EDA e sarcosinato, respectivamente.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PHOSPHATE RECOVERY FROM SOLUTION BY ELECTROFLOTATION

Samantha Grisol da Cruz Nobre

July/2016

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Bezerra de Mello Monte

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The phosphate recovery from a $20 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ solution by precipitation and electroflotation was evaluated. The precipitate formed was a mixture of hydroxyapatite and calcium deficient hydroxyapatite. Flotigam EDA, N-lauroylsarcosinate and sodium oleate were the flotation reagents tested. The collector adsorption was evaluated through zeta potential measurements. The influence of collector concentration, pH, Ca(OH)_2 concentration and average bubble size were the key parameters to evaluate the phosphate recovery. After phosphate precipitation with 50 mg.L^{-1} of the Ca(OH)_2 , recovery phosphate of 90% was possible by electroflotation, in the presence 20 mg.L^{-1} of the sodium oleate, pH 11 and average bubbles size around $40 \mu\text{m}$. A recovery of 100% was possible with a Ca(OH)_2 concentration increase to 300 mg.L^{-1} in the presence of oleate and with solution recycles in the presence of Flotigam EDA and sarcosinate.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
LISTA DE SIGLAS.....	xx
I – INTRODUÇÃO.....	1
I. 1 – OBJETIVOS.....	4
I. 1. 1 – Gerais.....	4
I. 1. 2 – Específicos.....	4
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
II. 1 – Fósforo e o meio ambiente.....	5
II. 2 – Tecnologias para remoção de fosfato.....	7
II. 2. 1- Remoção físico-químico.....	8
II. 2. 2 - Remoção biológica.....	12
II. 3 – Flotação aplicada ao tratamento de efluentes.....	14
II. 4 – Eletroflotação na recuperação do fosfato.....	16
II. 5 – Aspectos teóricos.....	20
II. 5. 1 – Dupla camada elétrica e Potencial Zeta.....	20
II. 5. 2 – Precipitação do fosfato solúvel e geração de cargas nos fosfatos.....	25
II. 5. 3 – Flotação de sais semissolúveis.....	29
II. 5. 4 – Reagentes.....	36
II. 5. 4. 1 – Coletores catiônicos.....	36
II. 5. 4. 2 – Coletores aniônicos.....	43
II. 5. 4. 3 – Coletores anfóteros.....	46
II. 5. 5 – Mecanismo da flotação.....	50
II. 5. 6 – Influência do tamanho da bolha na recuperação de partículas finas.....	53
III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
III. 1 – Reagente.....	56
III. 2 – Equipamentos.....	56
III. 3 – Preparação da amostra.....	57
III. 4 – Caracterização do precipitado de fosfato.....	58

III. 5 – Medidas de potencial zeta.....	58
III. 6 – Ensaio de eletroflotação.....	59
III. 7 – Determinação da distribuição do tamanho das bolhas.....	60
III. 8 – Ensaio voltamétrico.....	62
IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
IV. 1 – Caracterização do precipitado de fosfato.....	63
IV. 2 – Estudos Eletrocinéticos.....	66
IV. 2. 1 – Medidas de potencial zeta do precipitado.....	66
IV. 2. 1. 1 – Influência do pH.....	66
IV. 2. 1. 2 – Influência da concentração do hidróxido de cálcio.....	69
IV. 2. 2 – Medidas de potencial zeta do precipitado na presença do coletor catiônico – Flotigam EDA.....	70
IV. 2. 2. 1 – Influência da concentração do Flotigam EDA.....	70
IV. 2. 2. 2 – Influência do pH.....	72
IV. 2. 2. 3 – Influência da concentração do hidróxido de cálcio.....	74
IV. 2. 3 – Medidas de potencial zeta do precipitado na presença do coletor aniônico – Oleato de sódio.....	75
IV. 2. 3. 1 – Influência da concentração do oleato de sódio.....	75
IV. 2. 3. 2 – Influência do pH.....	78
IV. 2. 3. 3 – Influência da concentração do hidróxido de cálcio.....	79
IV. 2. 4 – Medidas de potencial zeta do precipitado na presença do coletor anfótero – Sarcosinato.....	80
IV. 2. 4. 1 – Influência da concentração do oleato de sódio.....	80
IV. 2. 4. 2 – Influência do pH.....	81
IV. 2. 4. 3 – Influência da concentração do hidróxido de cálcio.....	82
IV. 3 – Eletroflotação do fosfato na ausência e presença de coletor.....	83
IV. 3. 1 – Eletroflotação na ausência do coletor.....	83
IV. 3. 2 – Eletroflotação na presença do coletor catiônico – Flotigam EDA.....	86
IV. 3. 3 – Eletroflotação na presença do coletor aniônico – Oleato de sódio.....	89

IV. 3. 4 – Eletroflotação na presença do coletor anfótero – Sarcosinato...	94
IV. 4 – Sistema de ciclos de eletroflotação.....	97
IV. 5 – Estudos Eletroquímicos.....	98
IV. 5. 1 – Determinação e avaliação de parâmetros que influenciam no tamanho das bolhas geradas na célula de eletroflotação.....	98
IV. 5. 1. 1 – Influência do pH no tamanho de bolha.....	99
IV. 5. 1. 2 – Influência da densidade de corrente no tamanho de bolha.....	104
IV. 5. 1. 3 – Influência da geometria e polimento do catodo no tamanho de bolha.....	108
IV. 5. 1. 4 – Influência do coletor no tamanho de bolha.....	110
IV. 5. 1. 5 – Influência do tamanho da bolha na recuperação fosfato.....	114
IV. 6 – Comparação coagulação com eletroflotação.....	116
V – CONCLUSÕES.....	119
VI – TRABALHOS FUTUROS.....	121
VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
VIII – TRABALHOS ORIUNDOS DA TESE.....	135

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II. 1	Fluxograma mostrando a aplicação de coagulante anterior ao tratamento primário (pré-precipitação). (adaptado de FIGUEIREDO, 2009).	9
Figura II. 2	Fluxograma mostrando a aplicação simultânea de coagulante no tratamento secundário (precipitação simultânea). (Adaptado de FIGUEIREDO, 2009).	9
Figura II. 3	Fluxograma mostrando a aplicação de coagulante anterior ao tratamento terciário (pós-precipitação). (adaptado de FIGUEIREDO, 2009).	10
Figura II. 4	Fluxograma mostrando a aplicação simultânea de coagulante anterior às decantações primária e secundária (Adaptado de FIGUEIREDO, 2009).	11
Figura II. 5	Fluxograma mostrando a aplicação simultânea de coagulante anterior às decantações primária, secundária e ao tratamento terciário (Adaptado de FIGUEIREDO, 2009).	11
Figura II. 6	Variação das concentrações de DBO solúvel e ortofosfatos nas zonas aeróbias e anaeróbias de uma ETE de lodos ativados com remoção de P. (FIGUEIREDO, 2009).	12
Figura II. 7	Flotabilidade dos ultrafinos de calcopirita nas melhores condições em diferentes sistemas (adaptada de BHASKAR RAJU e KHANGAONKAR, 1982).	18
Figura II. 8	Modelo para a dupla camada elétrica de Helmholtz-Perrin.	21
Figura II. 9	Modelo para a dupla camada elétrica de Gouy-Chapmann.	21
Figura II. 10	Modelo da dupla camada elétrica segundo Stern (Modificado de ZETA-METER INC., sd).	22
Figura II. 11	Modelo Stern-Gouy-Chapmann-Grahame para a dupla camada elétrica.	23
Figura II. 12	Potencial zeta da apatita em função do pH em diferentes soluções (NUNES, 2012 modificado de SOMASUNDARAN, 1968).	27

Figura II. 13	Diagrama de espécies para o sistema hidroxiapatita/água: (a) sistema aberto, (b) sistema fechado (SOMASUNDARAN <i>et al.</i> , 1985).	29
Figura II. 14	Diagrama de espécies para o Ca^{2+} (FUERSTENAU e PALMER, 1976).	30
Figura II. 15	Isotermas de adsorção de oleato em apatita, fluorita e calcita em pH=9,5 e temperatura 20 - 25°C (LU <i>et al.</i> , 1998).	32
Figura II. 16	Isoterma de adsorção de oleato sobre apatita (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 2007).	33
Figura II. 17	Isoterma de adsorção de oleato em calcita em pH 9,6 (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 2007).	34
Figura II. 18	Isotermas de adsorção de oleato sobre calcita, fluorita e apatita (MILLER e NALASKOWSKI, 2007).	35
Figura II. 19	Diagrama de distribuição das espécies do dodecilamina em função do pH. Concentração total $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (KING, 1982).	36
Figura II. 20	Flotação de quartzo com acetato de dodecilamina (ADA), $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ (FUERSTENAU, 1957).	37
Figura II. 21	Modelo de adsorção de Gaudin-Fuerstenau (Modelo da Hemimicela).	39
Figura II. 22	(A) Isoterma de adsorção x concentração reduzida, (o) propilamina - pH11, (♦) hexilamina - pH 6,7/8/10, (Δ) dodecilamina - pH 6,5/7, (▲) dodecilamina – pH 6/11. (B) Flotação com dodecilamina, (▲)pH 6, (●)pH 8, (■) pH 10.	40
Figura II. 23	Adsorção de acordo com o modelo de precipitação 2D/3D (HANUMANTHA <i>et al.</i> , 2001).	42
Figura II. 24	Fórmula molecular do ácido oleico com destaque para a cadeia carbônica simplificada por R (HORTA, 2013).	44
Figura II. 25	Diagrama de distribuição das espécies do ácido oleico em diferentes valores de pH para a concentração de oleato de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (GUAN, 2009).	44
Figura II. 26	Surfactante anfótero e seu comportamento em pH na faixa acida, neutra e básica (SMITH, 1988).	47

Figura II. 27	Radical sarcosinato (LOPES, 2003).	48
Figura II. 28	Molécula do oleoilsarcosinato (LOPES, 2003).	48
Figura II. 29	Molécula do lauroilsarcosinato (LOPES, 2003).	49
Figura II. 30	Diagrama de distribuição de espécies, baseado em dados termodinâmicos para $C_3H_7NO_2$ (aminoácido sarcosina), (LOPES, 2003).	49
Figura III. 1	Esquema do equipamento de <i>Jar Test</i> utilizado nos experimentos de precipitação química.	57
Figura III. 2	Esquema do sistema de eletroflotação: (a) Fonte de corrente contínua; (b) célula de eletroflotação; (c) eletrodos.	59
Figura III. 3	Esquema experimental. 1- fonte de corrente contínua; 2- Célula de eletroflotação; 3- Mastersizer 2000 e 4- computador.	60
Figura III. 4	Células de eletroflotação utilizadas nos teste para avaliar a influência da geometria e polimento do catodo no tamanho médio das bolhas eletrogeradas.	61
Figura IV. 1	Difratograma de DRX do precipitado formado a partir da solução contendo 20 mg.L ⁻¹ de 20 mg.L ⁻¹ de Na ₂ HPO ₄ e 50 mg.L ⁻¹ de Ca(OH) ₂ em pH 11.	64
Figura IV. 2	(A) Micrografias obtidas por MEV e (B) espectros de EDS do precipitado formado a partir da solução contendo 20 mg.L ⁻¹ de Na ₂ HPO ₄ e 50 mg.L ⁻¹ de Ca(OH) ₂ em pH 11.	65
Figura IV. 3	Distribuição do tamanho do precipitado formado a partir da solução contendo 20 mg.L ⁻¹ de 20 mg.L ⁻¹ de Na ₂ HPO ₄ e 50 mg.L ⁻¹ de Ca(OH) ₂ em pH 11.	66
Figura IV. 4	Influência do pH no potencial zeta do precipitado. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl e pH 11.	67
Figura IV. 5	Influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl e pH 11.	70
Figura IV. 6	Influência da concentração do Flotigam EDA no potencial zeta do precipitado. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl e pH 11.	72

Figura IV. 7	Influência do pH no potencial zeta do precipitado na presença de 2 mg.L ⁻¹ , 50 mg.L ⁻¹ e 150 mg.L ⁻¹ de Flotigam EDA. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	74
Figura IV. 8	Influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado na presença de 2 mg.L ⁻¹ , 50 mg.L ⁻¹ e 150mg.L ⁻¹ de Flotigam EDA e pH 11. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	75
Figura IV. 9	Influência da concentração do oleato de sódio no potencial zeta do precipitado. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl e pH 11.	76
Figura IV. 10	Influência do pH no potencial zeta do precipitado na ausência e presença de 20 mg.L ⁻¹ de oleato de sódio. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	78
Figura IV. 11	Influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado na ausência e presença de 20 mg.L ⁻¹ de oleato de sódio e pH 11. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	80
Figura IV. 12	Influência da concentração do sarcosinato no potencial zeta do precipitado. Eletrólito indiferente 0.1 mol.L ⁻¹ de NaCl e pH 11.	81
Figura IV. 13	Influência do pH no potencial zeta do precipitado na ausência e presença de 5 mg.L ⁻¹ de sarcosinato . Eletrólito indiferente 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	82
Figura IV. 14	Influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado na ausência e presença de 5 mg.L ⁻¹ de sarcosinato. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a pH 11.	83
Figura IV. 15	Recuperação do fosfato em função do pH após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm ² e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	84

- Figura IV. 16** Recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25 \text{ mA/cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl e pH 11. 86
- Figura IV. 17** Recuperação do fosfato em função da concentração do Flotigam EDA após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25 \text{ mA/cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl e pH 11. 87
- Figura IV. 18** Recuperação do fosfato em função do pH na presença de 2 mg.L^{-1} de Flotigam EDA após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25 \text{ mA/cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. 88
- Figura IV. 19** Recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio na ausência e na presença de 2 mg.L^{-1} de Flotigam EDA após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25 \text{ mA/cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5V em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl e pH 11. 89
- Figura IV. 20** Recuperação do fosfato em função da concentração do oleato de sódio após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25 \text{ mA/cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl e pH 11. 91
- Figura IV. 21** Recuperação do fosfato em função do pH na ausência e na presença de 20 mg.L^{-1} de oleato após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25 \text{ mA/cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5V em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. 92

- Figura IV. 22** Recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio na ausência e na presença de 20 mg.L⁻¹ de oleato após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm² e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11. 93
- Figura IV. 23** Recuperação do fosfato em função da concentração do sarcosinato após 20min de eletroflotação a uma densidade de corrente 6,25mA/cm², tensão aplicada a célula de 3,5V, solução de 0.1mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11. 95
- Figura IV. 24** Recuperação do fosfato em função do pH na ausência e presença de 5mg.L⁻¹ de sarcosinato após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm² e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5V em solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl. 96
- Figura IV. 25** Recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio na ausência e presença de 5 mg.L⁻¹ de sarcosinato após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente 6,25mA/cm² e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl a pH 11. 97
- Figura IV. 26** Recuperação do fosfato em função de ciclos em série de eletroflotação na ausência e presença de 2 mg.L⁻¹ de Flotigam EDA, 5 mg.L⁻¹ de Sarcosinato e 20 mg.L⁻¹ de oleato . Ciclos de 20min de eletroflotação na presença de 50 mg.L⁻¹ de Ca(OH)₂ com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm² e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5V em solução de 0,1mol.L⁻¹ de NaCl, e pH 11. 98
- Figura IV. 27** Diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas por eletrodos de aço inox 316 em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo respectivamente. Densidade de corrente de 14 mA.cm⁻², solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ e pH 11, método de análise difração a laser. 99

- Figura IV. 28** Diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas por eletrodos de aço inox 316 em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo respectivamente em diferentes pH. Densidade de corrente de 14 mA.cm^{-2} , solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Método de análise difração a laser. 101
- Figura IV. 29** Diâmetro médio de Sauter das bolhas de hidrogênio (A) e oxigênio (B) geradas por eletrodos de aço inox 316 em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo respectivamente em diferentes pH. Densidade de corrente de 14 mA.cm^{-2} , solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Método análise de imagem. 102
- Figura IV. 30** Imagem das bolhas de hidrogênio geradas no catodo de aço inox 310 em forma de tela (A) e das bolhas de oxigênio geradas no anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (B). Densidade de corrente de 14 mA.cm^{-2} , solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 11. 103
- Figura IV. 31** Diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas por eletrodos de aço inox 316 em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo respectivamente em diferentes valores de densidade de corrente. Solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 11. Método de análise difração a laser. 105
- Figura IV. 32** Diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas por catodos de aço inox 316 com diferentes geometrias e polimento e anodo de titânio revestido com óxido de rutênio. Densidade de corrente de 14 mA.cm^{-2} , solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 11. Método de análise difração a laser. 109
- Figura IV. 33** Voltametria cíclica do eletrodo de aço inox 316 com diferentes geometrias e polimento do catodo em solução $0,1\text{M}$ de NaCl a pH 11. $v = 20 \text{ mV/s}$ 110

- Figura IV. 34** Diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas por catodos de aço inox 316 em forma de tela e anodo de titânio revestido com óxido de rutênio na presença de diferentes concentrações do Flotigam EDA (A), oleato de sódio (B) e sarcosinato (C). Densidade de corrente de 14 mA.cm^{-2} , solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 11. Método de difração a laser. 111
- Figura IV. 35** Voltametria cíclica do eletrodo de Ti/RuO₂ em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl na presença de 10 mg.L^{-1} do Flotigam EDA, oleato de sódio ou sarcosinato a pH 11. $v = 20 \text{ mV/s}$ 113
- Figura IV. 36** Voltametria cíclica do eletrodo de aço inox 316 em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl na presença de 10 mg.L^{-1} do Flotigam EDA, oleato de sódio ou sarcosinato a pH 11. $v = 20 \text{ mV/s}$ 114
- Figura IV. 37** Variação da eficiência de colisão em função do tamanho da bolha. Tamanho da particular fixada em $5,5 \mu\text{m}$. 116
- Figura IV. 38** Recuperação do fosfato em função da concentração do Ca(OH)₂ utilizando a técnica de precipitação/decantação, precipitação/eletroflotação e precipitação/eletroflotação na presença de 2 mg.L^{-1} de Flotigam EDA, 5 mg.L^{-1} de sarcosinato ou 20 mg.L^{-1} de oleato. Tempo de separação: 20min e pH 11. 118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II. 1	Valores das concentrações máximas permitidas para o P_{tot} em corpos d'água.	7
Tabela II. 2	Resumo dos usos e objetivos da flotação aplicada a diferentes tratamentos de efluente (MATIOLO, 2003).	15
Tabela II. 3	Flotabilidade dos ultrafinos de calcopirita nas melhores condições em diferentes sistemas (adaptada de BHASKAR RAJU e KHANGAONKAR, 1984). Condições experimentais: coletor dietilditiofosfato de sódio= $5,326 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ ; pH=9; condicionamento=2min; eletrodos: cobre (catodo e platina (anodo); tamanho médio de partícula= $\sim 4\mu\text{m}$. *fluxo de gás (cilindro) = 0.5 L.min ⁻¹ .	19
Tabela II. 4	Tipos de fosfatos de cálcio e suas principais características (DOROZHKIN, 2009).	26
Tabela II. 5	Densidade de sítios cálcio superficiais para fluorita, calcita e apatita (Adaptada de LU <i>et al.</i> , 1998).	32
Tabela II. 6	Tamanho de bolhas em diferentes valores de pH e material de eletrodos (Adaptada de CHEN, 2004).	54
Tabela II. 7	Diâmetro médio das bolhas de hidrogênio e oxigênio em função da variação densidade de corrente (adaptada de INAN <i>et al.</i> , 2004).	54
Tabela II. 8	Diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio em função da variação da densidade de corrente (adaptada de KETKAR <i>et al.</i> , 2004).	55
Tabela IV. 1	Previsão de precipitação do oleato de cálcio em solução a partir de uma concentração hipotética de cálcio de $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-8}$ mol.L ⁻¹ .	77
Tabela IV. 2	Influência do tamanho médio das bolhas na recuperação do fosfato em função dos parâmetros pH, densidade de corrente, geometria e polimento do catodo. Célula com eletrodo de aço inoxidável 316 e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo respectivamente. 20 mg.L ⁻¹ de oleato de sódio como surfactante e solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl como eletrólito.	115

LISTA DE SIGLAS

- ADA – Acetato de dodecilamina
- CMC – Concentração micelar crítica
- CEPT – Chemically Enhanced Primary Treatment
- CT – Condensation theory
- DBO – Demanda biológica de oxigênio
- DBO₅ - Demanda biológica de oxigênio, a uma temperatura média de 25°C durante 5 dias.
- DLS – Espalhamento dinâmico de luz
- DQO – Demanda química de oxigênio
- DRX – Difractometria de raio x
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva
- ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
- FAD – Flotação por ar dissolvido
- HAP – Hidroxiapatita
- IDP – Íons determinadores de potencial
- LCT – Linha de contato trifásico
- MEV – Microscópio de varredura eletrônica
- MFA – Microscopia de força atômica
- OAPs – Organismos acumuladores de fósforo
- PEH – Plano externo de Helmholtz
- PIE – Ponto isoelétrico
- PIH – Plano interno de Helmholtz
- SST – sólidos suspensos totais
- SSV – Sólidos suspensos voláteis
- UASB – Upward-flow Anaerobic Sludge Blanket

I – INTRODUÇÃO

Atualmente há uma crescente exploração das fontes de fósforo no meio ambiente em decorrência do incremento das atividades industriais e agrícolas. Inevitavelmente essa utilização generalizada do fósforo produz grandes quantidades de resíduos fosfáticos que são geralmente descartados em corpos hídricos de forma inadequada.

Este descarte inadequado causa um fenômeno denominado eutrofização, caracterizado pelo rápido crescimento de organismos e plantas aquáticas, que reduzem a concentração de oxigênio dissolvido devido à redução da fotossíntese causada pela dificuldade de penetração da luz (HOSNI *et al.*, 2008). Muitos efeitos ecológicos podem surgir da eutrofização, sendo os três principais impactos, a perda de biodiversidade, as alterações na composição das espécies (invasão de outras espécies) e da qualidade da água. Portanto, o desenvolvimento de estratégias para a gestão do fósforo no meio ambiente tem sido considerado de grande importância para a manutenção da qualidade de vida, o que leva à necessidade do desenvolvimento de tecnologias para recuperação deste elemento (CORDELL *et al.*, 2009).

Processos biológicos e químicos são hoje os mais utilizados para remoção de fósforo. Dentre os tratamentos biológicos, o mais versátil e eficiente é o sistema de lodos ativados. Dentre os tratamentos físicos, os processos de precipitação química usando sais de alumínio, ferro e cálcio têm sido extensivamente utilizados (JENKINS e FERGUSON, 1971; MORSE *et al.*, 1998). No entanto, o uso de sais de alumínio e ferro apresenta a desvantagem de gerar lodos, constituídos por seus complexos, que normalmente não são reciclados ou reutilizados (URANO e TACHIKAWA, 1991). O que não ocorre com o uso de sais de cálcio, a reação do mesmo com o fósforo forma precipitado como a hidroxiapatita, calcita, brushita, monetita, fosfato de cálcio amorfo, entre outros, que são espécies normalmente exploradas na mineração, portanto, com potencial para reutilização e reciclagem (LIU e CHANG, 2009).

Uma técnica eficiente para separação sólido-líquido faz-se necessário para recuperação destes precipitados. A flotação é uma técnica bem estabelecida comercialmente e tem se mostrado um método de separação eficaz para tratamentos de águas residuárias (HOSEINIAN *et al.*, 2015; MATIS, 1995; RUBIO *et al.*, 1996; RUBIO, 1998a,b; RUBIO *et al.*, 2002; VORONIN e DIBROV, 1999). A técnica baseia-se na separação sólido-líquido a partir da captura das partículas por bolhas de ar. A mesma requer a utilização de surfactantes para tornar a superfície das partículas

hidrofóbicas e promover a espumação. A otimização do processo tem se baseado no aumento da probabilidade de colisão entre partículas e bolhas, a partir da injeção de bolhas médias (100-600 μm) e pequenas (<100 μm) na célula de flotação (NGUYEN *et al.*, 2006; SARROT *et al.*, 2007). Dentre as técnicas de flotação que geram pequenas bolhas, está a eletroflotação.

Na eletroflotação são empregadas microbolhas de oxigênio e hidrogênio geradas a partir da decomposição eletrolítica da água. Estas microbolhas, com diâmetros que variam entre 20 e 50 μm , são mais homogêneas e apresentam uma dispersão mais uniforme na célula de flotação quando comparadas com as bolhas geradas pelo processo convencional (VENKATACHALAM *et al.*, 1992; BURNS *et al.*, 1997).

Alguns estudos têm demonstrado a viabilidade do processo de eletroflotação aplicado ao tratamento de águas e de efluentes industriais.

VLyssides *et al.* (2002) descreveram o tratamento eletrolítico para efluente urbano a partir de uma célula eletrolítica, em escala piloto, usando anodo de Ti/Pt e catodo de aço inoxidável 304. Eles observaram que em pH 9, numa densidade de corrente de 0,075 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, durante uma hora de eletrólise, a DQO foi reduzida em 89%, os sólidos suspensos voláteis em 90%, o nitrogênio amoniacal em 82% e o fósforo total em 98%.

CASQUEIRA *et al.* (2006) avaliaram a viabilidade de remoção do zinco em soluções aquosas por eletroflotação, a partir de uma célula com eletrodos de aço inox e platina como catodo e anodo, respectivamente. Os autores observaram que foi possível remover 96% do zinco, usando dodecil sulfato de sódio como coletor, densidade de corrente de 8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e pH em torno de 7.

NAHUI *et al.* (2008) estudou a eletroflotação visando a remoção de óleo emulsionado da água, a partir de uma célula com eletrodos de aço inox e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo, respectivamente. Os autores observaram que foi possível remover 99.7% do óleo, com densidade de corrente de 19.4 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

VU *et al.* (2014) estudaram a viabilidade de remoção de micropoluentes de efluentes urbanos, através de um sistema eletrocoagulação-eletroflotação, a partir de uma célula com eletrodos de aço inox e alumínio como catodo e anodo, respectivamente. Os autores observaram que foi possível remover 95% dos micropoluentes, com uma densidade de corrente de 100 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Em consequência da necessidade de tratamentos alternativos para recuperar fosfato de efluentes que garantam os padrões legislativos e levando em consideração os bons resultados obtidos no uso da flotação para separação de minerais fosfáticos, este trabalho teve por objetivo avaliar a viabilidade de recuperação de fósforo presente em soluções aquosas a partir da precipitação química com hidróxido de cálcio seguida de eletroflotação.

I. 1 – Objetivos

I. 1. 1 – Gerais

A presente tese tem por objetivo avaliar a eficiência da eletroflotação na recuperação do fosfato de forma a contribuir para o desenvolvimento de tecnologia para recuperação/remoção de fosfato presentes em efluentes com concentrações acima do limite exigido pela legislação.

I. 1. 2 – Específicos

- Preparação da amostra sintética contendo precipitados de fosfato.
- Caracterização química e física do precipitado de fosfato.
- Estudos de adsorção de coletores catiônicos, aniônicos e anfóteros sobre a superfície do precipitado de fosfato gerado, através de medidas de potencial zeta.
- Avaliação da influência da presença de diferentes coletores na recuperação do fosfato por eletroflotação.
- Avaliação da influência do pH na recuperação do fosfato por eletroflotação.
- Avaliação da influência da concentração do hidróxido de cálcio na recuperação do fosfato por eletroflotação.
- Estudos eletroquímicos visando avaliar a influência de parâmetros como, pH, densidade de corrente, concentração do coletor, geometria e polimento do catodo no tamanho médio das bolhas eletrogeradas e, conseqüentemente, na recuperação do fosfato por eletroflotação.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1 – Fósforo e o meio ambiente

A presença de fósforo em ecossistemas aquáticos tem origem em fontes naturais e artificiais.

As fontes naturais de fósforo em sistemas aquáticos dependem diretamente do teor presente nos minerais de rochas da bacia de drenagem (ESTEVEZ, 1998).

As fontes artificiais (antrópicas) mais importantes são o esgoto doméstico e as atividades industriais e agrícolas, em destaque, as águas residuárias provenientes das produções agrícolas, devido ao uso de fertilizantes sintéticos. Outro fator importante é que além do esgoto bruto, o esgoto doméstico tratado também apresenta forte impacto no lançamento de nutrientes como nitrogênio e fósforo, visto que as estações normalmente são projetadas para tratamento secundário, ou seja, para remoção de matéria orgânica e não para remoção de nutrientes. Sendo assim, essas estações funcionam pela oxidação bacteriana da matéria orgânica, que reduz a carga orgânica e possivelmente o nitrogênio. No entanto parte do fósforo é removida por incorporação no lodo biológico, e outra parte é encontrada na forma solubilizada e em concentrações ainda bem elevadas no efluente a ser descartado.

Levando em consideração a elevada industrialização e densidade populacional, as fontes artificiais de fósforo são mais relevantes em termos de impactos negativos que provocam do que as fontes naturais.

O fósforo presente em corpos hídricos atua como complemento nutricional usado para o crescimento de organismos aquáticos, e dependendo da concentração pode contribuir para a eutrofização dos corpos receptores (SOBRINHO, 1991).

A eutrofização é o enriquecimento do meio aquático com nutrientes (nitrogênio e fósforo), causando o crescimento de organismos e plantas aquáticas, que podem causar interferências aos usos desejáveis do corpo d'água. Muitos efeitos ecológicos podem surgir da eutrofização, sendo os três principais impactos, a perda de biodiversidade, as alterações na composição das espécies (invasão de outras espécies) e a alteração da qualidade da água. À medida que a produtividade do fitoplâncton aumenta, a transparência da água diminui, o que provoca uma diminuição na penetração da luz, interrompendo a fotossíntese e conseqüentemente a quantidade de oxigênio dissolvido, afetando a comunidade das macrófitas (formas macroscópicas de vegetação

aquática) submersas. Deste modo, o desenvolvimento das plantas que se encontram em maior profundidade é interrompido e a diversidade do habitat diminui, uma vez que deixa de haver refúgios e alimentos para organismos de níveis tróficos superiores. Além disso, algumas espécies de algas produzem toxinas que contaminam as fontes de água potável. Quando a grande quantidade de fitoplâncton e os seres que dele se alimentam começam a morrer, a sua decomposição torna aquela massa de água pobre em oxigênio, provocando a morte de peixes e outros animais, levando ainda à formação de gases tóxicos ou de odor desagradável.

Outra consequência é a diminuição da capacidade do poder de reciclar a matéria orgânica, levando à acumulação de detritos e sedimentos. O pH também se altera, passando do neutro para a faixa ácida, o que pode afetar alguns seres vivos.

Todas estas alterações prejudicam não só os ecossistemas, mas também o ser humano, ainda que não tão diretamente. Surgirão problemas ao nível da alimentação, dos processos de tratamento das águas para a distribuição de água potável, além de obstáculo à prática da navegação e outras atividades semelhantes (BRANCO, 1978, BRANCO e ROCHA, 1979, VON SPERLING, 2005).

Visando à redução dos impactos ambientais e a melhoria da qualidade de vida, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução N° 357/2005 regulamentou os valores máximos de concentração dos constituintes de águas residuárias para o descarte em corpos de água receptores.

Levando em consideração a classe em que se encontra o corpo d'água receptor, a Tabela II. 1 mostra os valores das concentrações máximas permitidas para o P_{tot} , o qual o efluente tratado deve se enquadrar para que possa ser descartado.

Tabela II. 1: Valores das concentrações máximas permitidas para o P_{tot} em corpos d'água. (CONAMA 357).

Corpo receptor	Classificação do corpo receptor (mg/L,P)			
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Água doce (Ambiente Lêntico)	0,020	0,030	0,050	-
Água doce (Ambiente Intermediário)	0,025	0,050	0,075	-
Água doce (Ambiente Lótico)	0,100	-	0,150	-
Água Salobra	0,124	0,186	-	-
Água Salina	0,062	0,093	-	-

Água Doce: Salinidade menor ou igual a 0,5 ‰

Água Salobra: Salinidade maior que 0,5‰ e menor que 30‰

Água Salina: Salinidade igual ou superior a 30‰

Ambiente Lêntico: água parada ou em movimento lento

Ambiente Lótico: águas continentais moventes

Como visto na Tabela II. 1, os valores das concentrações de fósforo permitidos nos corpos d'águas são bem abaixo dos valores geralmente encontrados em efluentes domésticos (> 20ppm). Sendo assim, o emprego de técnicas para a remoção de fósforo vem se tornando cada vez mais necessário para a adequação do efluente doméstico aos moldes da legislação ambiental.

II. 2 – Tecnologias para remoção de fosfato

Existem algumas tecnologias para remoção de fósforo/fosfato de águas residuárias e que potencialmente podem ser usadas dentro de uma estratégia de sustentabilidade. O desenvolvimento de tecnologias para remoção de fósforo se iniciou em 1950, em resposta à questão da eutrofização e à necessidade de redução dos níveis de fósforo em águas superficiais.

A primeira das tecnologias foi à precipitação química de fósforo, que continua sendo a principal tecnologia até os dias atuais. Em seguida, iniciaram-se os estudos de remoção biológica de fósforo.

II. 2.1 – Remoção físico-químico

A precipitação química compreende a adição de um sal de metal bivalente ou trivalente para precipitação de íons presentes em águas residuais, produzindo precipitados de fosfato que são separados por sedimentação. Os agentes precipitantes mais adequados são o ferro e o alumínio, adicionado na forma de cloretos ou sulfatos. Entretanto os processos que utilizam esses compostos para remoção de fósforo estão sendo pouco utilizados devido ao lodo formado, de baixo valor agregado bem como considerado de baixa qualidade para posterior utilização, devido à presença de Fe e Al. Nos últimos anos, tem-se investigado o efeito de Ca e Mg, tanto na precipitação química de fósforo como na clarificação de efluentes em meio alcalino.

A remoção físico-química é normalmente aplicada quando os padrões de lançamento são mais restritivos. A precipitação do fósforo presente nos efluentes domésticos, por exemplo, envolve a reação dos ortofosfatos solúveis com, coagulantes, produzindo precipitados de fosfato. A remoção do fósforo orgânico e dos polifosfatos requerem reações mais complexas que culminam na sua adsorção aos flocos particulados. A retenção do fósforo insolúvel pode ser feita via sedimentação, flotação ou filtração, sendo então agregado ao lodo primário, secundário e/ou terciário, juntamente com outros contaminantes (FIGUEIREDO, 2009)

O sistema CEPT (Processo físico-químico de remoção) é um exemplo de tratamento primário avançado, em que fósforo e outros elementos são removidos por precipitação química seguido de decantação.

A remoção de fósforo é classificada de acordo com o ponto de aplicação do produto químico na planta de tratamento (SEDLAK, 1991). Como no caso da pré-precipitação, cuja adição do produto químico na etapa primária de tratamento, ocorre a jusante ao decantador, como ilustrado na Figura II. 1.

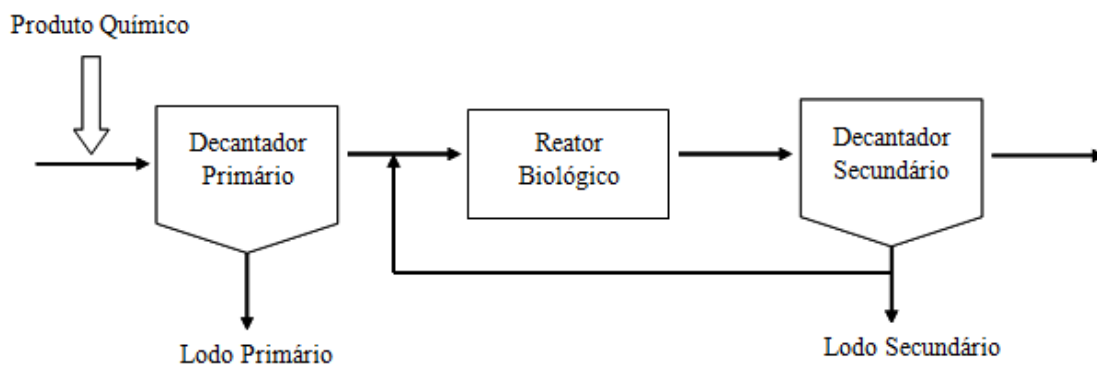


Figura II. 1: Fluxograma mostrando a aplicação de coagulante anterior ao tratamento primário (pré-precipitação) (adaptado de FIGUEIREDO, 2009).

A pré-precipitação associada à unidade de sedimentação para remoção de material particulado caracteriza o processo CEPT. No tratamento primário avançado deve ser dada atenção à eventual elevação do pH, decorrente da aplicação de sais metálicos e da cal, e ao aumento da concentração de sólidos inorgânicos em suspensão que poderão afluir ao processo de lodos ativados, interferindo na sua estabilidade.

Na precipitação simultânea, a adição de produto químico no esgoto afluente ocorre no tanque de aeração e/ou precedendo o decantador secundário. A precipitação simultânea se aplica ao processo de lodos ativados (Figura II. 2). Em outros processos biológicos de tratamento, a coagulação deverá ser implementada apenas no segundo ponto.

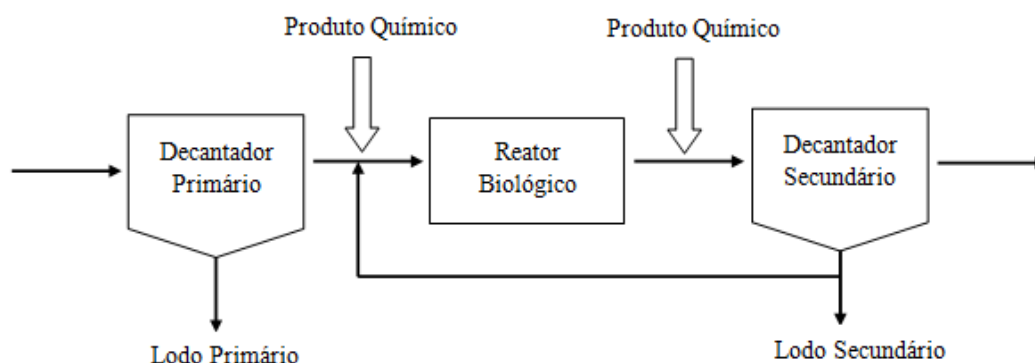


Figura II. 2: Fluxograma mostrando a aplicação simultânea de coagulante no tratamento secundário (precipitação simultânea) (Adaptado de FIGUEIREDO, 2009).

A pós-precipitação contempla a adição de produto químico após o tratamento secundário, sendo os precipitados removidos em unidade adicional para polimento final (decantador, flotador ou filtro), como ilustrado na Figura II. 3. Este tratamento terciário adéqua-se ao pós-tratamento de reatores UASB e de lagoas de estabilização. O polimento final promove, além da redução da concentração de fósforo no efluente tratado, uma remoção complementar de sólidos dissolvidos. O emprego de filtros terciários deve ser considerado quando os requisitos para lançamento de fósforo no corpo receptor são muito restritivos.

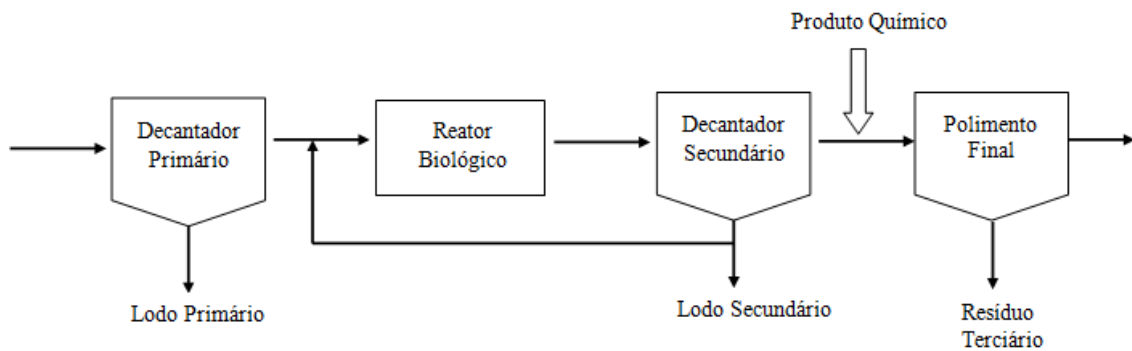


Figura II. 3: Fluxograma mostrando a aplicação de coagulante anterior ao tratamento terciário (pós-precipitação) (adaptado de FIGUEIREDO, 2009).

Além dessas configurações apresentadas, outras podem ser adotadas com objetivo de se obter um melhor desempenho no tratamento físico-químico para remoção de fósforo e outros contaminantes, conforme ilustrado nas Figuras II. 4 e II. 5. Nestes dois exemplos, observa-se a aplicação concomitante de produto químico em dois ou mais pontos da estação de tratamento de esgotos.

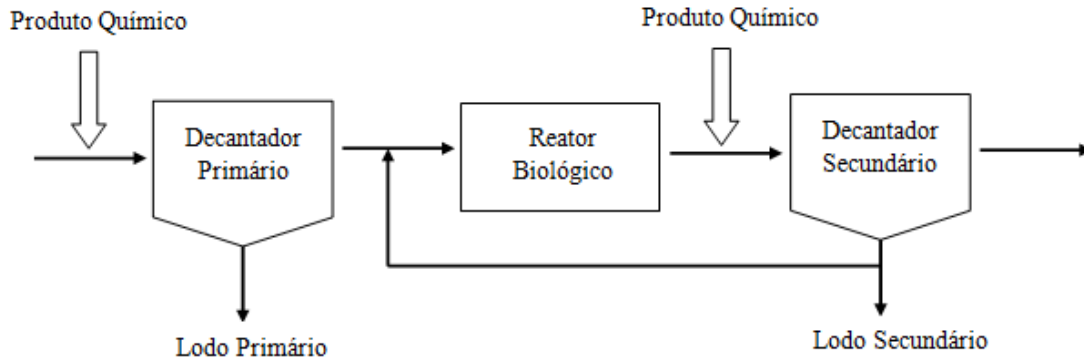


Figura II. 4: Fluxograma mostrando a aplicação simultânea de coagulante anterior às decantações primária e secundária (Adaptado de FIGUEIREDO, 2009).

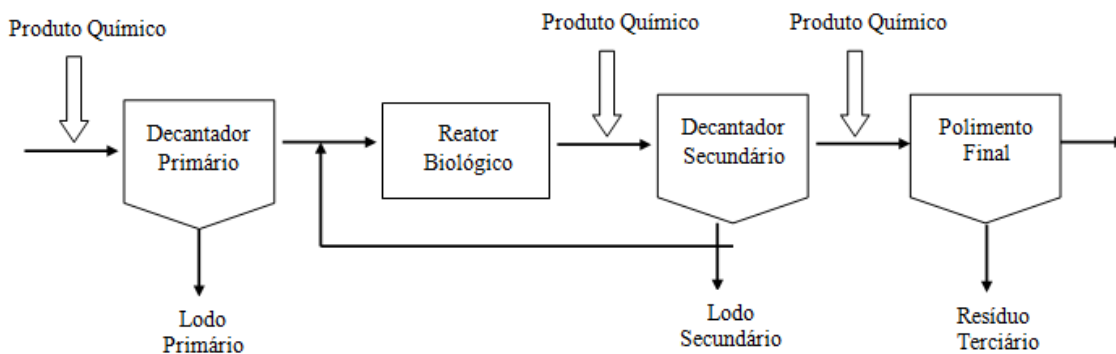


Figura II. 5: Fluxograma mostrando a aplicação simultânea de coagulante anterior às decantações primária, secundária e ao tratamento terciário (Adaptado de FIGUEIREDO, 2009).

Por serem os ortofosfatos mais facilmente removidos por precipitação que os polifosfatos e fósforo orgânico, a remoção físico-química de fósforo se mostra mais eficiente quando aplicada após o tratamento secundário. Nesta etapa, espera-se que os compostos fosfatados já tenham sido convertidos em ortofosfatos (SEDLAK, 1991).

A remoção físico-química do fósforo traz consigo a flexibilidade operacional, permitindo o ajuste de dosagem e definição do ponto de aplicação dos produtos químicos em função da qualidade do efluente a ser descartado, dos requisitos legais e dos custos. Além disso, possibilita a adequação de estações existentes à evolução dos padrões de lançamento de efluentes. No entanto é um processo que apresenta custo

relativamente alto devido aos gastos com produtos químicos e grande volume de lodo gerado (NUNES, 2004).

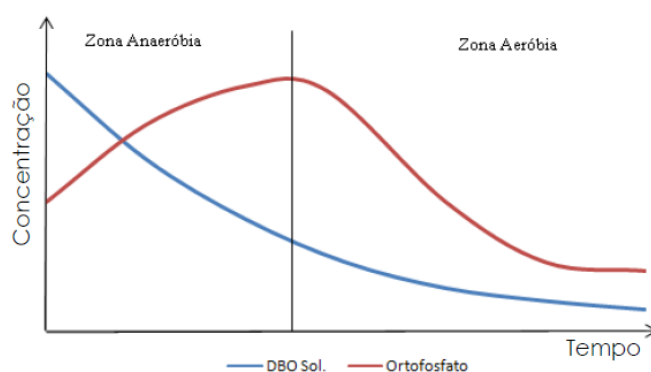
II. 2.2 - Remoção biológica

A tecnologia de remoção biológica é baseada em pesquisas da década de 50. Nesta época, pesquisadores observaram que algumas bactérias heterotróficas presentes na biomassa ativa dos lodos ativados, em condições ótimas para seu crescimento e metabolismo, acumulavam dentro de suas células fosfato solubilizado, na forma de polifosfato. Desta forma, é possível reduzir a concentração de fósforo presente no efluente. (HENRIQUE *et al.*, 2010)

Os processos biológicos demandam obrigatoriamente a incorporação de fósforo à biomassa para a adequada realização dos processos metabólicos. Os requisitos desse nutriente atendem uma relação de $DBO_5:P$ equivalente a 100:1 para processos aeróbios e 350 a 500:1 para os anaeróbios. A etapa biológica convencional de tratamento propicia também a conversão das formas mais complexas de fósforo em ortofosfatos, passíveis de precipitação. Ainda assim, estes mecanismos de assimilação e conversão não são suficientes para adequar a concentração de fósforo aos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela legislação ambiental. Torna-se, então, necessária a remoção complementar de fósforo, sendo usual a implementação de tecnologias que envolvem processos biológicos ou físico-químicos (FIGUEIREDO, 2009)

A remoção biológica do fósforo, processo conhecido como desfosfatação, contempla a incorporação deste constituinte à biomassa suspensa. Para tanto, torna-se necessário fazer uma conjugação de processos anaeróbios e aeróbios. A zona anaeróbia é responsável pela seleção dos organismos acumuladores de fósforo (OAPs), capazes de assimilar substrato e absorver fósforo do meio antes dos outros microrganismos, que realizam os processos metabólicos usuais. O fósforo passa então a incorporar a biomassa, devendo sofrer posterior remoção física juntamente com o lodo excedente do processo aeróbio. Destaca-se que os OAPs requerem alternância entre as condições aeróbias e anaeróbias para que procedam a adequada assimilação de fosfato. Esta sequência de processos biológicos de tratamento é capaz de reduzir suficientemente a concentração de fósforo para níveis estabelecidos pela legislação ambiental (VON SPERLING, 1997, METCALF e EDDY, 1991, FIGUEIREDO, 2009).

Os perfis típicos de DBO e de ortofosfato nas zonas anaeróbias e aeróbias de um sistema de lodos ativados adaptado para remoção de fósforo estão representados na Figura II. 6. Nessa configuração observa-se um decréscimo da concentração de DBO na zona anaeróbia e, de forma inversa, um aumento de fósforo solúvel. Na zona aeróbia, enquanto a DBO solúvel mantém seu padrão de comportamento, em função da continuidade dos processos de degradação da matéria orgânica, a concentração de fósforo diminui substancialmente (VON SPERLING, 1997, FIGUEIREDO, 2009).



Fonte: adaptado de VON SPERLING (1997)

Figura II. 6: Variação das concentrações de DBO solúvel e ortofosfatos nas zonas aeróbias e anaeróbias de uma estação de tratamento de esgoto - ETE de lodos ativados com remoção de fósforo. (FIGUEIREDO, 2009).

Para que, numa única planta de tratamento, seja possível remover nitrogênio e fósforo por via biológica, é necessária uma associação adequada de etapas anaeróbia, anóxica e aeróbia, além da realização de recirculações internas de esgoto e/ou lodo (FIGUEIREDO, 2009).

Essa conjugação de processos para remoção biológica do fósforo implica num controle operacional atento e minucioso, dada à complexidade do fluxo do efluente, do lodo no interior da planta e a qualidade requerida dos efluentes recirculados, para que não ocorram inibições metabólicas em nenhuma das etapas de tratamento. Além disso, quando os padrões de lançamentos são muito restritivos, normalmente a remoção biológica do fósforo deve ser associada a um processo físico-químico, de forma a atender à legislação (FIGUEIREDO, 2009).

II. 3 - Flotação aplicada ao tratamento de efluentes

A flotação é uma técnica de separação seletiva que consiste na introdução de bolhas de ar a uma suspensão aquosa de partículas. Com isso, verifica-se que as partículas aderem às bolhas, formando uma espuma que pode ser removida da solução e separando seus componentes de maneira efetiva.

Por muitos anos a flotação foi utilizada em estações de tratamento de efluentes na etapa primária, cujo objetivo era separação de óleos e graxas. No entanto, a flotação tem se mostrado uma alternativa atraente como pós-tratamento para diversos efluentes, uma vez que essa técnica remove sólidos em suspensão e, quando combinada com agentes coagulantes, pode remover nutrientes, principalmente o fósforo, e parcela da matéria orgânica dissolvida. Além disso, a flotação proporciona a redução dos teores de gases odoríferos, além de elevar o nível de oxigênio dissolvido, o que resulta num efluente de melhor qualidade (REALI *et al.*, 2001).

Com relação ao emprego de decantadores, a flotação apresenta produção de lodo com elevado teor de sólidos na superfície do flotador, unidades compactas e versáteis, e exige dosagens menores de coagulantes com eficiências de remoção semelhantes às operações de decantação/sedimentação (PENETRA, 2003).

A Tabela II. 2 apresenta os usos e os objetivos da flotação como processo unitário, de pré-tratamento ou de pós-tratamento associado a outros métodos.

Tabela II. 2: Resumo dos usos e objetivos da flotação aplicada a diferentes tratamentos de efluente (MATIOLO, 2003).

Uso da flotação	Objetivos
Águas - abastecimento - lazer (lagos, rios e barragens)	- remoção de Fe, Mn, cor, SST e turbidez. - remoção de SST, algas, turbidez, cor, óleos, etc.
Esgotos - pré-tratamento - pós-tratamento	- remoção de gorduras, SST, particulados grosseiros (DBO insolúvel). - remoção de nutrientes (NH ₃ e P), algas, cor, SST e turbidez.
Efluentes Industriais	- remoção de gorduras, SST, particulados grosseiros (DBO insolúvel), fibras. - remoção de nutrientes (NH ₃ e P), algas, cor, SST e turbidez, metais precipitados, óleos (emulsificado ou não), microorganismos, pigmentos, compostos orgânicos e macromoléculas. - reúso ou reaproveitamento de águas de processo.
Processos Industriais	- tratamento de minérios, celulose e papel, reutilização de tintas, plásticos, química analítica, etc.

Os processos de flotação podem ser classificados de acordo com o método de formação de bolhas, isto é, ar disperso, ar dissolvido ou eletroflotação (ZOUBOULIS, 1987, MATIS e MAVROS, 1991, TESSELE *et al.*, 1998).

Na flotação por ar disperso, a geração de bolhas consiste em introduzir o ar ou outro gás diretamente na célula de flotação. Entretanto, em células pequenas, bem como em colunas de flotação, um dispersor é sempre utilizado. O material do dispersor pode ser rígido (cerâmica porosa, aço ou polietileno) ou macio (borracha, filtro, etc.) e a forma pode também variar (placa ou cilíndrica). O tamanho das bolhas vai depender do tamanho dos poros do dispersor (SREENIVASARAO, 1993).

A flotação por ar dissolvido (FAD) é baseada na variação de solubilidade do ar na água e varia de acordo com a pressão do sistema. Inicialmente, a água é saturada com ar em condições de alta pressão. Quando a água é introduzida na célula de flotação, a troca para a pressão atmosférica libera as bolhas de ar (SREENIVASARAO, 1993 e TESSELE *et al.*, 1998). A flotação por ar dissolvido tem sido o método de maior aplicação no setor de saneamento e tratamento de águas, pois utiliza bolhas de dimensões micrométricas (30 – 100 µm), que possibilitam a remoção de partículas coloidais e ultrafinas (< 5 µm).

CAMPOS *et al.* (1996) realizaram estudos preliminares em escala de laboratório, com vistas à avaliação da potencialidade do emprego de pós-tratamento por coagulação/ floculação/flotação de efluente de reator anaeróbio tratando esgotos sanitários, visando à remoção adicional de DQO, DBO, fósforo, nitrogênio, sólidos suspensos e coliformes. Os melhores resultados quanto à remoção de SSV, fósforo, DQO, DBO e turbidez foram obtidos com a aplicação prévia de cal. Entretanto, o uso da cal resultou em dosagens elevadas e pH efluente ao redor de 9,3. Considerando as remoções obtidas e as dosagens empregadas, o melhor resultado foi obtido através da aplicação de 100 mg.L^{-1} de cloreto férrico, associada com 50 mg.L^{-1} de cal. Neste caso, a remoção de DQO e de DBO foram idênticas e iguais a 73%. A remoção de fósforo alcançou 84%, enquanto a de nitrogênio atingiu 49%.

PENETRA (1998) estudou, em escala de laboratório, o emprego da FAD tratando o efluente anaeróbio de um reator UASB. Os ensaios foram realizados utilizando diferentes dosagens de cloreto férrico e de polímeros catiônicos. O autor concluiu que com a dosagem de 65 mg.L^{-1} de FeCl_3 foi possível a recuperação de 96% do fósforo total. O citado autor em 2003 estudou o sistema composto de reator de leito expandido tratando $10 \text{ m}^3/\text{h}$ de esgoto sanitário, seguido de FAD e obteve uma eficiência de remoção de 99,1% de fósforo.

O processo de eletroflotação depende principalmente da geração de gases hidrogênio e oxigênio promovido pela eletrólise da água. As bolhas de gás formadas na superfície dos eletrodos imersos na solução entram em contato com as partículas e, então, o agregado partícula/bolha ascende no líquido para a superfície, onde pode ser facilmente retirado (HOSNY, 1996).

II. 4 – Eletroflotação na recuperação do fosfato.

A eletroflotação é um processo simples que provoca a flutuação de poluentes para a superfície da água, através de minúsculas bolhas de gases hidrogênio e oxigênio ou cloro, gerados pela eletrólise da água num reator eletroquímico.

Alguns estudos têm demonstrado a viabilidade do processo de eletroflotação aplicado ao tratamento de águas e de efluentes industriais (AOUDJ *et al.*, 2015, CASQUEIRA *et al.*, 2006, VU *et al.*, 2014), no entanto, pouco se sabe sobre a eficiência deste no tratamento de efluentes domésticos (principal fonte de fósforo em corpos hídricos) e recuperação/remoção de fosfato.

Um dos estudos encontrados foi o de VLYSSIDES *et al.* (2002), que descreveu o tratamento eletrolítico para esgoto sanitário, a partir de uma célula eletrolítica em escala piloto usando anodo de Ti/Pt e catodo de aço inox 304. Eles observaram que, em pH 9, numa densidade de $0,075 \text{ A/cm}^2$ e uma hora de eletrólise, a DQO foi reduzida em 89%, sólidos suspensos voláteis em 90%, nitrogênio amoniacal em 82% e fósforo total em 98%.

Diversos estudos mostram a viabilidade do processo de eletroflotação aplicada à recuperação de partículas minerais finas e ultrafinas. A aplicação da eletroflotação para a recuperação de finos de minérios tem sido objeto de investigação desde 1946, quando foi inicialmente aplicada no beneficiamento mineral na antiga União Soviética (MIETTINEM *et al.*, 2010).

BHASKAR RAJU e KHANGAONKAR (1982) estudaram a eletroflotação de partículas ultrafinas de calcopirita ($\sim 4\mu\text{m}$) em um tubo de Hallimond modificado, utilizando etilxantato de potássio (coletor), sulfato de sódio (eletrólito suporte) e dois sistemas de eletrodos: platina(anodo)-cobre(catodo) e grafite(anodo)-cobre(catodo). Neste estudo foram variados os tipos de bolhas geradas eletroliticamente, oxigênio ou hidrogênio, a densidade da corrente, o pH da solução e a concentração do coletor. A Figura II. 7 apresenta os principais resultados dos estudos realizados por BHASKAR RAJU e KHANGAONKAR (1982). Os autores concluíram que as pequenas bolhas geradas na eletroflotação são eficientes para a recuperação de partículas ultrafinas de calcopirita. As bolhas de oxigênio geradas a partir do processo eletrolítico promoveram uma maior flotabilidade destes ultrafinos, resultado de uma adesão bolha-partícula mais rápida e eficiente.

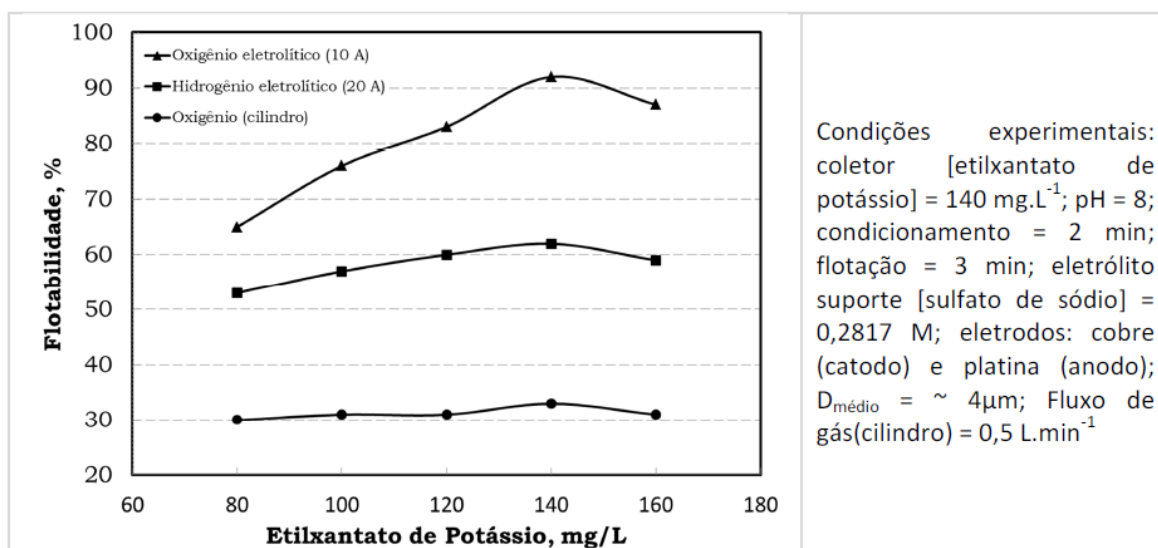


Figura II. 7: Flotabilidade dos ultrafinos de calcopirita nas melhores condições em diferentes sistemas (adaptada de BHASKAR RAJU e KHANGAONKAR, 1982).

Posteriormente, BHASKAR RAJU e KHANGAONKAR (1984) estudaram a eletroflotação de ultrafinos de calcopirita (~ 4μm) em tubo de Hallimond modificado, utilizando eletrodos de platina e de cobre (catodos) e de platina (anodo). Neste estudo variou-se a densidade da corrente, o pH da solução, a concentração do coletor (dietilditiofosfato de sódio), bem como o tipo de bolhas, geradas eletroliticamente (oxigênio ou hidrogênio) e a partir de cilindro de oxigênio puro. A Tabela II. 3 apresenta os principais resultados dos estudos realizados por BHASKAR RAJU e KHANGAONKAR (1984). Observa-se, novamente, que a utilização de bolhas geradas eletroliticamente levou a flotabilidades superiores (~ 81,3%), quando comparadas aos estudos com bolhas geradas a partir de cilindro de oxigênio (~ 39,1 %).

Tabela II. 3: Flotabilidade dos ultrafinos de calcopirita nas melhores condições em diferentes sistemas (adaptada de BHASKAR RAJU e KHANGAONKAR, 1984). Condições experimentais: coletor dietilditiofosfato de sódio = $5,326 \times 10^{-4}$ M; pH 9,0; condicionamento = 2 min; eletrodos: cobre (catodo e platina (anodo); tamanho médio de partícula = $\sim 4 \mu\text{m}$. *fluxo de gás (cilindro) = $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Sistema	Densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Flotabilidade		
		Bolhas de H_2 eletrolítico	Bolhas de O_2 eletrolítico	Bolhas O_2 (cilindro)*
Sem coletor	111	48,14	63,75	-
Com coletor	-	-	-	39,10
	111	-	81,3	-
	147	81,32	-	-

KETKAR *et al.* (1991) estudaram a eletroflotação de partículas finas e ultrafinas de quartzo em um tubo de Hallimond modificado. Os reagentes utilizados foram o sulfato de cobre (ativador), oleato de sódio (coletor) e sulfato de sódio (eletrólito). Neste estudo foram avaliadas a influência dos tamanhos das bolhas de oxigênio e hidrogênio, geradas eletroliticamente, a densidade da corrente (125 a $325 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$), pH (7 a $10,5$), concentração do coletor ($0,2$ a $2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), percentagem de sólidos da polpa ($0,5$ a 5%), tipo de eletrodo (aço inoxidável – catodo – e platina – anodo – em diferentes malhas) e a faixa de tamanho das partículas ($-30+20 \mu\text{m}$, $-20+10 \mu\text{m}$ e $-10+4 \mu\text{m}$) obtidas por decantação. Os estudos com a amostra de quartzo fino ($-30+20 \mu\text{m}$) mostraram que é possível se obter uma recuperação de 94% , utilizando bolhas de hidrogênio, para uma concentração do coletor de $2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em pH $9,0$, percentagem de sólidos de $0,5\%$ e densidade da corrente de $250 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

OLIVEIRA *et al.* (2005) estudaram a aplicação do processo de eletroflotação como coadjuvante no processamento mineral de partículas finas. Os autores concluíram que a utilização de microbolhas geradas eletroliticamente possibilitou um aumento de até 16% na recuperação de finos de cassiterita, a partir de uma alimentação contendo 50% de material $< 12 \mu\text{m}$.

SARKAR *et al.* (2010) estudaram a eletroflotação de ultrafinos de sílica ($\sim 13 \mu\text{m}$) em célula de flotação (Denver) modificada, utilizando eletrodos de aço inoxidável (catodo) e de carbono (anodo). Os autores compararam a flotação com bolhas de hidrogênio geradas eletroliticamente, com as bolhas geradas por difusores na flotação

convencional. Os autores concluíram que, com a utilização das bolhas de hidrogênio no processo de flotação, foi possível obter recuperações dos ultrafinos de sílica da ordem de 95%, enquanto que na flotação convencional utilizando bolhas geradas por difusores a recuperação dos ultrafinos de sílica foi de aproximadamente 75%.

II. 5 – Aspectos teóricos

II 5.1 - Dupla camada elétrica e potencial zeta

Quando as partículas são colocadas em contato com um meio aquoso ocorre um rearranjo de cargas que envolverão tanto os íons da própria rede cristalina quanto os íons presentes em solução, como H^+ e OH^- . Os íons envolvidos no rearranjo são denominados íons determinadores de potencial (IDP) e são responsáveis primariamente pela carga superficial no sólido. A superfície carregada atrai uma “atmosfera” de íons de carga oposta (contra-íons) e repele os íons de mesma carga (co-íons), de acordo com o princípio da eletroneutralidade. Um potencial elétrico na região interfacial surgirá em decorrência desses efeitos de atração e repulsão dos íons na presença de um campo elétrico.

A distribuição dos íons desde a superfície mineral até o seio da solução resulta no aparecimento da dupla camada elétrica, que é constituída pela região da superfície carregada e pela região de íons distribuídos de maneira difusa. Vários modelos para a dupla camada elétrica foram desenvolvidos com base nas interações entre íons em solução e as superfícies.

O primeiro modelo foi desenvolvido por Helmholtz em 1879 e Perrin em 1904 (HUNTER, 1988), e se refere a uma distribuição linear do excesso de cargas de um metal ou eletrodo formando uma superfície carregada (placa) que atrai íons contrários que se posicionam também de forma linear, como se eles formassem um capacitor de placas paralelas (Figura II. 8). O potencial elétrico no metal ou eletrodo Ψ_M cai linearmente até o final da camada de íons atraídos e atinge o valor Ψ_S .

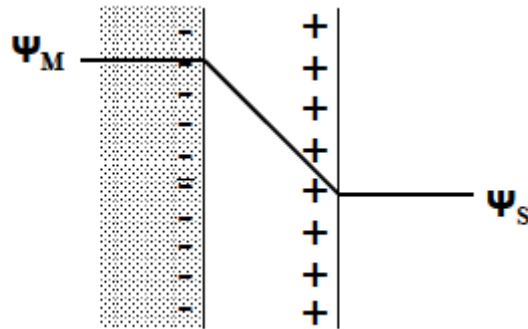


Figura II. 8: Modelo para a dupla camada elétrica de Helmholtz-Perrin.

Como o modelo de Helmholtz era muito simplista e não representava o que acontecia na prática para a maioria dos sistemas, Gouy e Chapman desenvolveram independentemente a teoria da dupla camada difusa no começo do século XX. Nessa teoria a superfície é suposta plana, sólida e impenetrável e com cargas distribuídas de maneira uniforme (Figura II. 9). Os íons na parte difusa são considerados como cargas puntiformes distribuídas de acordo com a distribuição de Boltzmann. O potencial cai exponencialmente de Ψ_M na superfície da partícula até o seio da solução onde, por convenção, o potencial é nulo.

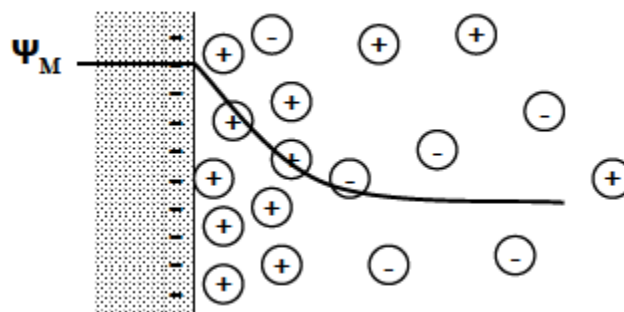


Figura II. 9: Modelo para a dupla camada elétrica de Gouy-Chapman.

Stern combinou os dois modelos mencionados, e considerou as cargas como íons de tamanho finito que poderiam se adsorver por forças de caráter eletrostático. Ele propôs ainda a divisão da dupla camada em duas partes separadas por um plano (plano de Stern), localizado a certa distância da superfície, idêntica ao raio do íon hidratado. O restante dos íons, de carga oposta àquela da superfície estariam distribuídos na região difusa por efeito do equilíbrio entre forças eletrostáticas e da agitação térmica. Dessa forma, o potencial nessa região decresce com o aumento da distância da superfície até

atingir o potencial da solução, considerado nulo. O modelo de Stern-Gouy-Chapmann (HUNTER, 1988, PARKS, 1975, SHAW, 1975a) é ilustrado esquematicamente na Figura II. 10.

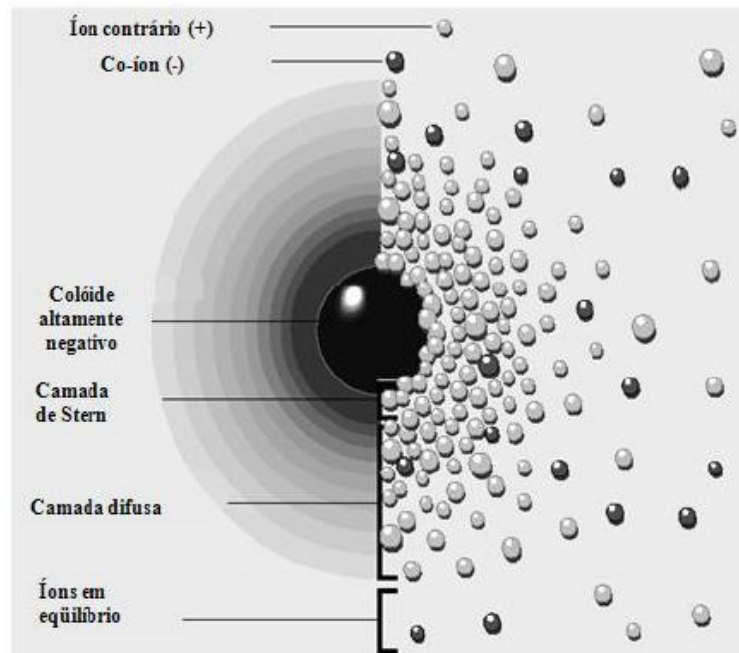


Figura II. 10: Modelo da dupla camada elétrica, segundo Stern (NUNES, 2012).

Grahame contribuiu para o modelo de Stern-Gouy-Chapmann considerando uma subdivisão da camada estacionária de Stern por dois planos: o Plano Interno de Helmholtz (PIH), que passa pelo centro dos contra-íons desidratados e especificamente adsorvidos, e o Plano Externo de Helmholtz (PEH), onde estariam adsorvidos os contra-íons hidratados, coincidindo com o plano de Stern (SHAW, 1975a, MONTE e PERES, 2004). O modelo de Stern-Gouy-Chapmann-Grahame ilustrado na Figura II. 11 é o mais utilizado para descrever a dupla camada elétrica em sistemas minerais e considera a influência de eletrólitos na carga superficial das partículas.

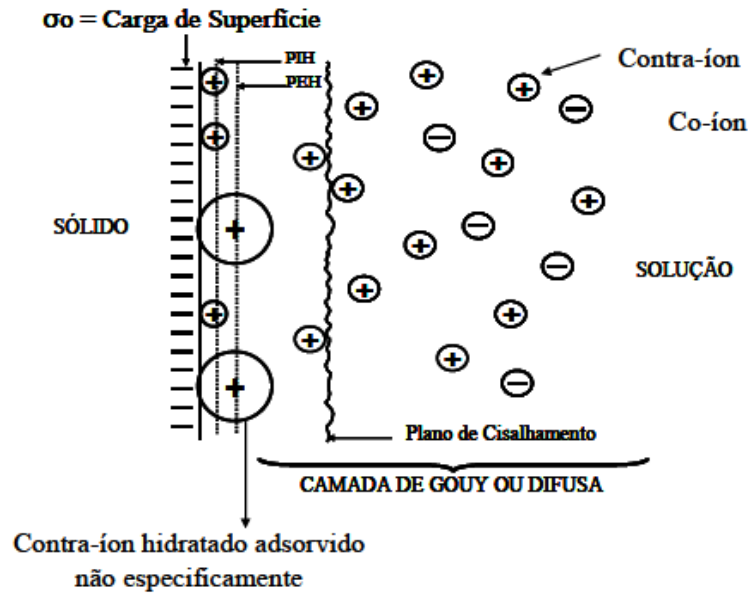


Figura II. 11: Modelo Stern-Gouy-Chapmann-Grahame para a dupla camada elétrica.

Na presença de movimento relativo entre a solução e o sólido eletricamente carregado, surge um plano onde a dupla camada elétrica é rompida. Esse rompimento ocorre devido à diminuição das forças elétricas, responsáveis pela adsorção de contra-íons, com o quadrado da distância da superfície. O plano onde a dupla camada se rompe é denominado plano de cisalhamento e sua importância está relacionada ao fato de que nesse plano é possível medir experimentalmente o potencial eletrocinético, que é denominado potencial zeta (ARAÚJO *et al.*, 1990, FUERSTENAU e PRADIP, 2005).

MONTE e PERES (2004) e ARAÚJO *et al.* (1990) ressaltam a importância do conhecimento do potencial zeta para melhor entendimento dos fenômenos de adsorção, agregação e dispersão no processamento mineral. Conhecendo-se o comportamento eletrocinético de partículas minerais torna-se possível a identificação das espécies iônicas responsáveis pela geração de cargas superficiais e os prováveis mecanismos de adsorção em vários sistemas de flotação.

O potencial zeta dos minerais pode ser medido através de técnicas baseadas em fenômenos eletrocinéticos, que surgem na tentativa de se remover a parte difusa da dupla camada elétrica de uma superfície carregada. São quatro os fenômenos eletrocinéticos:

- Eletroforese: a aplicação de um campo elétrico faz com que partículas carregadas se movimentem em relação a um fluido estacionário.

- Eletrosmose: a aplicação de um campo elétrico faz com que um líquido se movimente em relação a uma superfície carregada estacionária.

- Potencial de escoamento: um campo elétrico é gerado quando o líquido se movimenta em relação a uma superfície carregada.

- Potencial de sedimentação: um campo elétrico é gerado quando partículas se movimentam em relação a um fluido estacionário.

As técnicas baseadas na eletroforese e no potencial de escoamento são as mais empregadas nas medidas de potencial zeta (ARAÚJO *et al.*, 1990).

A técnica de eletroforese consiste em medir a mobilidade eletroforética das partículas carregadas em uma suspensão aquosa (as partículas eletricamente carregadas, suspensas em uma polpa, movimentam-se sob a ação de um campo elétrico aplicado). Na prática, efetuam-se várias medidas da mobilidade eletroforética das partículas dispersas em solução aquosa. O cálculo de ζ com base nessas medidas pode ser feito segundo a equação de Smoluchowski (HUNTER, 1988):

$$\zeta = 12.8 \mu_e \quad (\text{II.1})$$

estando o potencial ζ expresso em mV e a mobilidade μ_e em $\mu\text{m s}^{-1} / \text{V cm}^{-1}$.

As medidas experimentais de potencial zeta são normalmente realizadas em função do pH, da concentração e do tipo de eletrólito e de outros reagentes. Os eletrólitos utilizados são normalmente indiferentes, ou seja, não apresentam nenhuma afinidade com a superfície e teoricamente não adsorvem especificamente. Esses eletrólitos são utilizados com a única finalidade de comprimir a camada difusa e garantir que as espessuras das duplas camadas sejam constantes.

A curva de potencial zeta em função do pH permite a determinação direta do ponto isoelétrico (PIE) de minerais. Nesse caso, o ponto isoelétrico é o logaritmo negativo da atividade dos íons determinadores de potencial (H^+ e OH^-) na presença de eletrólitos indiferentes, para a qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula, ou seja, o potencial é zero.

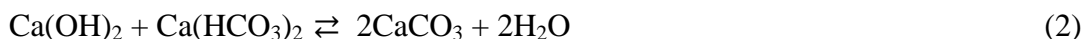
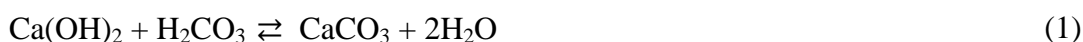
Para os sais solúveis e minerais levemente solúveis, os ânions e cátions da rede cristalina podem ser ou não íons determinadores de potencial, e não se pode determinar um par definido desses íons. Mesmo assim, um valor de pH em que o potencial zeta se anula pode ser encontrado experimentalmente (NUNES, 2012 e PERES, 2007).

II. 5. 2 - Precipitação do fosfato solúvel e geração de cargas nos fosfatos

Para que a flotação do fosfato tenha sucesso, além da presença de microbolhas de ar com distribuição de tamanho adequada, é necessário que se promova a precipitação química do fosfato disperso na água.

A precipitação do fosfato é conseguida pela adição de um metal, o que acarreta a formação dos fosfatos precipitados pouco solúveis. Este metal pode ser o cálcio (Ca^{2+}), o ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) ou o alumínio (Al^{3+}). Os sais normalmente empregados são o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), o aluminato de sódio (NaAlO_2), o cloreto férrico (FeCl_3), o sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), o sulfato ferroso (FeSO_4) e o cloreto ferroso (FeCl_2).

No presente trabalho, a substância utilizada para a precipitação do fosfato foi o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Quando o hidróxido de cálcio é adicionado à solução, o mesmo reagirá com o carbonato do efluente e se precipitará na forma de CaCO_3 , conforme reações a seguir.



Caso o valor de pH do efluente seja maior do que 10, o excesso de íons de cálcio reagirá com o fosfato para precipitar a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) conforme reação a seguir:



A precipitação do fosfato de cálcio tem sido estudada por vários autores sob diferentes condições. Dependendo das condições de precipitação, como temperatura, grau de supersaturação, pH e concentração inicial de reagentes, pode-se obter diferentes fases de fosfatos de cálcio (HOHL *et al.*, 1982, HEUGHEBAERT e NANCOLLAS, 1984, DE ROOIJ *et al.*, 1984, ABBONA *et al.*, 1986, HEUGHEBAERT *et al.*, 1986). Na Tabela II. 4 estão listados os fosfatos de cálcio mais comuns formados a partir da precipitação.

Tabela II. 4: Tipos de fosfatos de cálcio e suas principais características (DOROZHKIN, 2009).

Razão Ca/P	Fosfatos de cálcio	Fórmula química	Solubilidade (g/L) T= 25°C	pH T= 25°C
0,5	Fosfato monocálcico monohidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	~ 18 0,0	0,0- 2,0
0,5	Fosfato monocálcico anidro	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	~ 17	[c]
1,0	Fosfato dicálcico anidro	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	~ 0,048	[c]
1,33	Fosfato octacálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	~ 0,0081	5,5 - 7,0
1,5	α -Fosfato tricálcico	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	~ 0,0025	[a]
1,5	β - Fosfato tricálcico	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	~ 0,0005	[a]
1,2 - 2,2	Fosfato de cálcio amorfo	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n=3-4,5; 15- 20% H_2O	[b]	~ 5 - 12 ^[d]
1,5 - 1,67	Hidroxiapatita deficiente em cálcio	$\text{Ca}_{10x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ^[e] (0<x<1)	~ 0,0094	6,5 - 9,5
6,5 - 9,5	Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	~ 0,0003	9,5 - 12
1,67	Fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	~ 0,0002	7 - 12
2,0	Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	~ 0,0007	[a]

[a] Esses compostos não podem ser precipitados a partir de uma solução aquosa.

[b] Não pode ser medido precisamente.

[c] Estável a temperaturas acima de 100°C.

[d] Sempre metaestável.

[e] Quando x=1 (Ca/P=1,5), a fórmula química é $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$

Minerais semissolúveis como os fosfatos podem ter suas cargas superficiais desenvolvidas por dissolução não estequiométrica, que por sua vez resulta na hidrólise de íons que poderão se readsorver. As interações entre os íons da rede cristalina e os produtos de hidrólise da água também influenciam a carga superficial dos fosfatos, além dos defeitos cristalinos que levam à formação de sítios carregados independentes.

SOMASUNDARAN (1968), SMANI *et al.* (1975) e SOMASUNDARAN *et al.* (1985) discutiram os mecanismos de geração de carga em termos de hidrólise de espécies superficiais e de adsorção de Ca^{2+} e HPO_4^{2-} nas apatitas. Segundo esses autores os íons H^+ , OH^- , HPO_4^{2-} e Ca^{2+} são provavelmente os íons determinadores de potencial das apatitas.

SOMASUNDARAN (1968) realizou medidas de potencial zeta na presença de KNO_3 como eletrólito suporte em função do tempo de condicionamento e do valor de pH. A adição de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e KH_2PO_4 alterou significativamente os valores de potencial zeta da apatita, como pode ser observado na Figura II. 12.

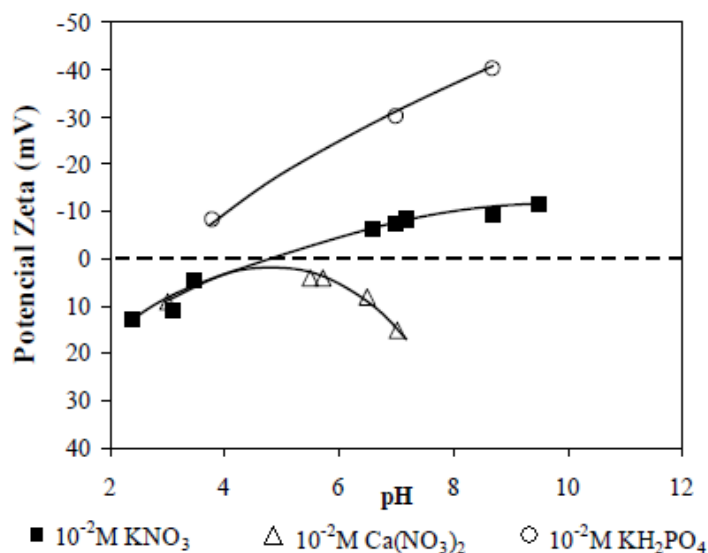


Figura II. 12: Potencial zeta da apatita em função do pH em diferentes soluções (NUNES, 2012; modificado de SOMASUNDARAN, 1968).

Os íons fosfato adicionados foram capazes de inverter a carga superficial da apatita de positiva para negativa abaixo do ponto isoelétrico e torná-la mais negativa acima deste valor. Já os íons cálcio inverteram a carga superficial da apatita para positiva acima do ponto isoelétrico. Essas alterações no valor e sinal do potencial zeta da apatita podem ocorrer devido ao caráter determinante de potencial desses íons, à adsorção destes como co-íons e contra-íons na camada de Stern ou devido às interações químicas e de van der Waals com outros íons na região interfacial.

Interações de natureza química ou eletrostática ou ainda interações de van der Waals com outros íons na região interfacial são os mecanismos possíveis que levariam à adsorção. De acordo com os resultados obtidos, a adsorção dos íons fosfato seria possível em valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, onde a apatita apresenta-se positivamente carregada. Porém, o fato da magnitude negativa do potencial zeta aumentar com a adição de íons fosfato em valores de pH acima do ponto isoelétrico indica a existência de outras interações além das de natureza eletrostática.

Mesmo que a natureza das interações entre esses íons e a superfície da apatita seja indefinida, o fato de que os íons fosfato tornaram a apatita mais negativa ao longo de toda faixa de pH estudada indica que esses íons são realmente determinadores do potencial. Os íons cálcio, que se encontram na forma Ca^{2+} em pH próximo ao ponto isoelétrico, tornam o potencial zeta positivo apenas quando a apatita está negativamente carregada, indicando a adsorção desses cátions. O aumento na magnitude positiva do

potencial zeta pode ser explicado pelo fato de que, em valores de pH mais elevados, a apatita se torna mais negativa, favorecendo a adsorção de íons cálcio divalentes.

De acordo com os estudos de VUCINIC *et al.* (2009), os íons Ca^{2+} , PO_4^{2-} e OH^- são os íons determinantes de potencial das hidroxiapatitas. A carga superficial e o comportamento eletrocinético da hidroxiapatita dependem da redistribuição dos íons determinantes de potencial entre a superfície e a solução, sendo os íons determinantes de potencial de segunda ordem H^+ os responsáveis pelo controle das concentrações de íons e moléculas em superfície e *in bulk*.

A definição das espécies de superfície geradas nos fosfatos é um problema de difícil solução. As estruturas extremamente complexas, contendo diversas substituições e a solubilidade elevada faz com que seja muito difícil a determinação de uma constante para o produto de solubilidade de muitos fosfatos e a determinação exata das espécies superficiais geradas durante o contato do mineral com o meio aquoso. Vários pesquisadores ao longo dos anos têm estudado as propriedades físico-químicas do sistema apatita-água, propondo diversos produtos de solubilidade e diagramas de distribuição de espécies (CHANDER e FUERSTENAU, 1979, SOMASUNDARAN *et al.*, 1985, WU *et al.*, 1991, FA *et al.*, 2003, RODENAS *et al.*, 2005, SKARTSILA e SPANOS, 2007).

SOMASUNDARAM *et al.* (1985) propuseram o diagrama de distribuição de espécies do sistema hidroxiapatita e água. Segundo os autores no diagrama para o sistema fechado, as espécies Ca^{2+} são predominantes até pH 12,5 e dependendo do pH, as espécies $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HPO_4^- e PO_4^{3-} são predominantes.

Para o sistema aberto, conforme mostrado na Figura II. 13, o efeito da atmosfera passa a ser notado a partir de pH 9. Com o aumento do pH, a atividade do Ca^{2+} diminui bruscamente e a atividade das espécies CO_3^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} aumentam drasticamente. A diminuição acentuada da atividade de Ca^{2+} com o aumento da solubilidade do fosfato sobre condições de pH elevado deve-se à precipitação do CaCO_3 . Segundo os autores, a precipitação da calcita pode ocorrer em solução e, em seguida, formar um revestimento sobre a superfície da hidroxiapatita ou pode ocorrer a partir da precipitação de superfície ou várias reações de superfície que ocorrem acima de pH 9.3, convertendo a hidroxiapatita em calcita.

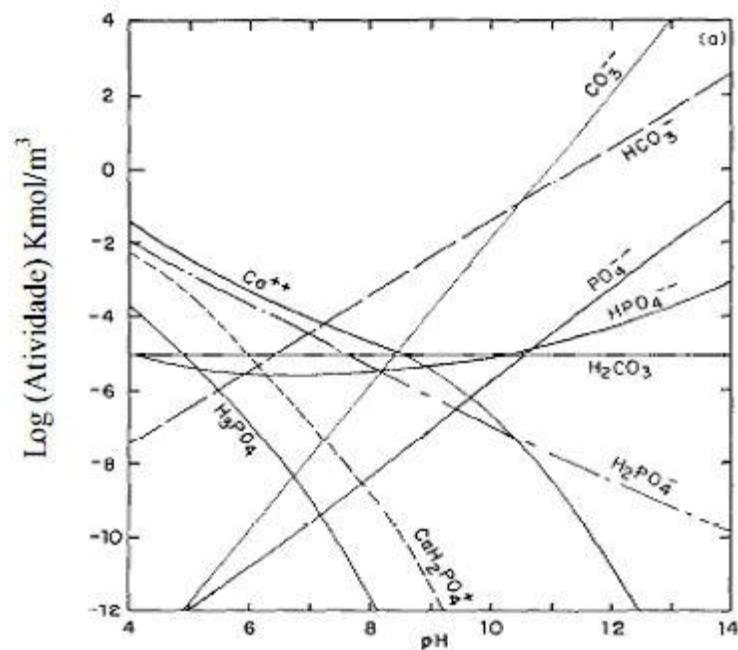


Figura II. 13: Diagrama de espécies para o sistema hidroxiapatita/água (SOMASUNDARAN *et al.*, 1985).

II. 5. 2 – Flotação de sais semissolúveis

Diversos minerais semissolúveis, como os minerais fosfatados, fluorita, calcita, barita, scheelita e celestita, são recuperados usando a técnica de flotação. A flotabilidade efetiva dos minerais depende da adsorção dos coletores sobre a superfície dos minerais, podendo alterar drasticamente propriedades de molhabilidade e hidrofobicidade que são críticas no processo de flotação.

A adsorção consiste da partição seletiva do surfactante na região interfacial como resultado de interações energeticamente favoráveis entre surfactante, superfície do sólido e solução. As forças que governam a adsorção envolvem diversos fatores, entre eles: interações coulômbicas, ligações covalentes, dessolvatação do grupo polar do coletor, dessolvatação da superfície, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e de van der Waals.

A adsorção de reagentes sobre os minerais pode se dar por dois mecanismos principais: atração eletrostática ou quimissorção.

Em sistemas onde partículas minerais e surfactante apresentam cargas elétricas opostas, a interação eletrostática governa o processo de adsorção. No caso dos minerais

semissolúveis como apatita e calcita, a geração de carga se dá pela dissolução preferencial dos íons da rede cristalina, seguida pela hidrólise das espécies dissolvidas no seio da solução e subsequente adsorção dessas espécies na forma de hidroxocomplexos. Na Figura II. 14 é possível observar a formação dos diferentes hidroxocomplexos de cálcio em função do pH e da concentração de Ca.

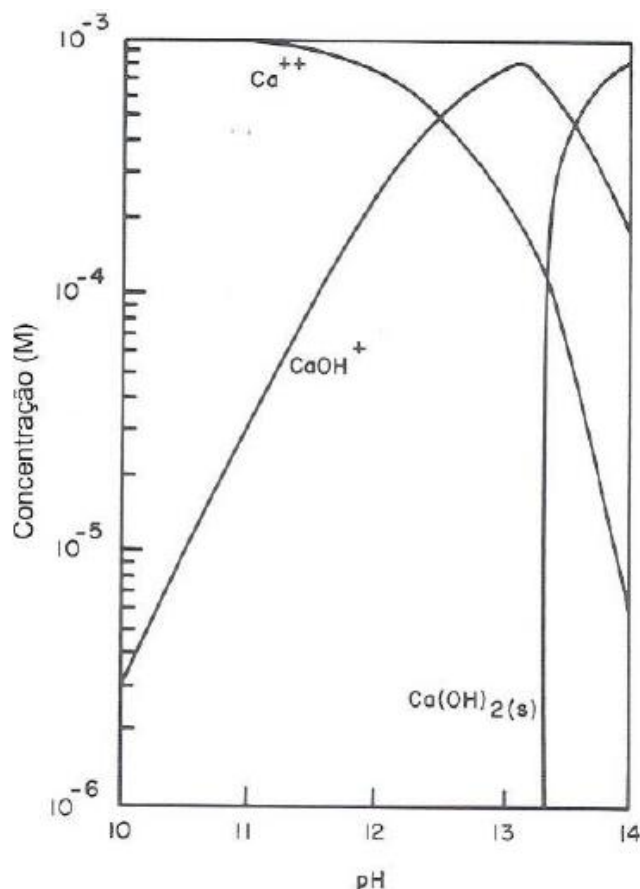


Figura II. 14: Diagrama de espécies para o Ca^{2+} (FUERSTENAU e PALMER, 1976).

Adsorção química ou quimissorção consiste de um mecanismo de adsorção em que estão envolvidas forças químicas da mesma natureza daquelas envolvidas na formação de compostos químicos. A quimissorção está envolvida em sistemas nos quais os íons metálicos da rede cristalina não têm dissolução preferencial e por isso a adsorção é limitada à monocamada de íons do surfactante. Os surfactantes que se adsorvem no mineral através de forças químicas mostram-se mais seletivos para alguns minerais particulares e isso reflete em uma separação mineral, por flotação, mais efetiva. Na quimissorção ocorre uma reação química entre a cabeça polar do surfactante, catiônico ou aniônico, e os sítios superficiais aniônicos ou catiônicos, respectivamente, através de ligações covalentes ou coordenadas, o que resulta na formação de um novo

composto químico. Contudo os surfactantes que tem a propriedade de quimissorção no mineral podem adsorver-se em superfícies carregadas com o mesmo sinal de sua parte polar.

Outros dois mecanismos de interação química entre o surfactante e o mineral podem ocorrer: reação superficial ou precipitação superficial e precipitação em solução.

Em virtude da solubilidade natural que caracteriza os minerais semissolúveis, cátions metálicos de sua rede cristalina (principalmente Ca^{2+}) são liberados para o meio aquoso, reagindo com o coletor a uma distância muito próxima à superfície, formando um sal hidrofóbico (FINKELSTEIN, 1989). À medida que o limite de solubilidade deste sal é atingido, ocorre um aumento na densidade de empacotamento do precipitado superficial, inicialmente bidimensional, resultando em uma substância tridimensional; ou seja, uma “crosta” delgada que poderá recobrir a partícula mineral total ou parcialmente. Tal tipo de interação é denominado “reação de superfície” ou “precipitação superficial”.

A precipitação em solução se caracteriza pela formação de sal coloidal, em solução, através da interação entre os ânions do coletor e cátions metálicos oriundos da água de processo e/ou solubilidade dos minerais. Tal precipitado hidrofóbico se agrega às partículas minerais presentes sejam por coagulação ou por aglomeração (FINKELSTEIN, 1989 e MILLER, 2002).

Torna-se importante ressaltar que os três mecanismos (quimissorção, reação de superfície e precipitação em solução) podem ocorrer ao mesmo tempo para um dado sistema surfactante/mineral e a predominância de um deles determinará o grau de dessorção e o grau de hidrofobicidade da partícula mineral (LEAL FILHO, 1999, MILLER, 2002).

Os estudos reportados por LU *et al.* (1998), FUERSTENAU e RAGHAVAN (2007), MILLER e NALASKOWSKI (2007) evidenciam a ocorrência dos três mecanismos citados acima para o sistema oleato/sais semissolúveis.

As isotermas de adsorção do oleato em apatita, fluorita e calcita em pH 9.5, reportadas por LU *et al.* (1998) e apresentadas na Figura II. 15 mostram a variação da densidade de adsorção de ânions oleato na superfície dos minerais citados em função da concentração de equilíbrio do coletor.

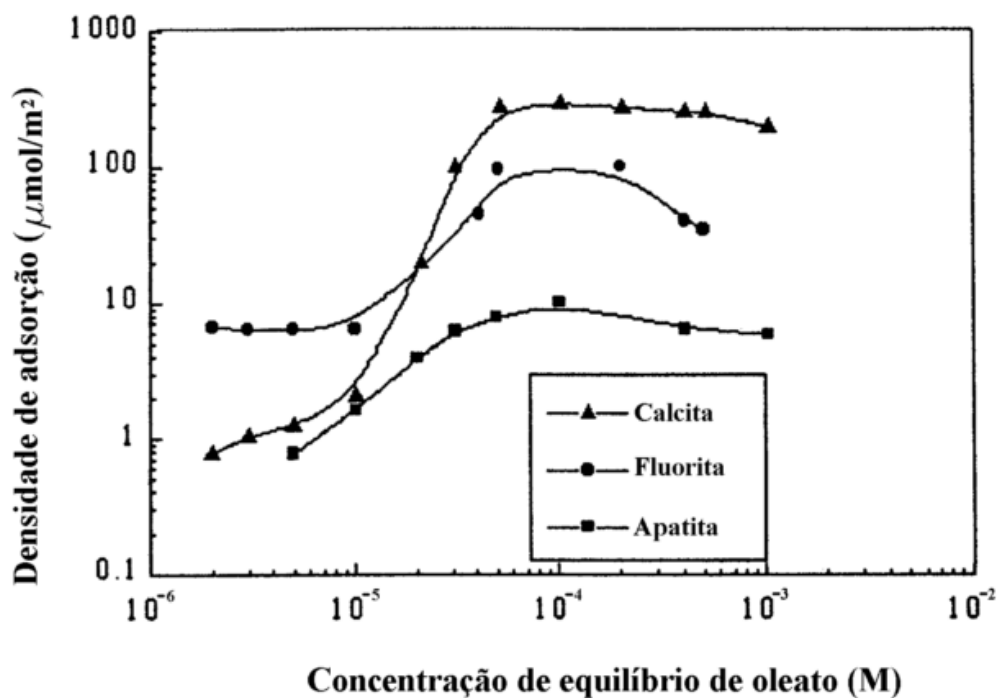


Figura II. 15: Isotermas de adsorção de oleato em apatita, fluorita e calcita em pH = 9,5 e temperatura 20 - 25°C (LU *et al.*, 1998).

Os autores concluíram que em baixa concentração de equilíbrio de oleato ($< 1 \times 10^{-4}$ M), a precipitação de oleato de cálcio não é favorecida e o mecanismo de adsorção predominante é o de quimissorção. De acordo com os autores, a diferença na magnitude da densidade de adsorção de oleato para os três minerais foi atribuída à densidade superficial de sítios cálcio, como pode ser visto na Tabela II. 5. Neste sentido, a fluorita é o mineral que sofre maior adsorção de oleato, seguida pelos minerais calcita e apatita.

Tabela II. 5: Densidade de sítios cálcio superficiais para fluorita, calcita e apatita (Adaptada de LU *et al.*, 1998).

Superfície	Densidade de cálcio
Fluorita (111)	12,9
Calcita (101)	8,24
Apatita (001)	6,57

Em concentrações de equilíbrio mais altas ($> 1 \times 10^{-4} \text{M}$), os mecanismos de precipitação superficial e precipitação em solução com subsequente aglomeração assumem papel predominante. A solubilidade dos minerais passa a controlar a densidade de adsorção e, portanto, calcita ($pK_{ps} = 8,4$) sofre maior adsorção do coletor, seguida pelos minerais fluorita ($pK_{ps} = 10,3$) e apatita ($pK_{ps} = 11,8$).

As isoterma de adsorção do oleato em apatita e calcita, reportadas por FUERSTENAU e RAGHAVAN (2007) são apresentadas nas Figuras II. 16 e II. 17. Na isoterma de adsorção de oleato sobre apatita (Figura II. 16), podem ser observadas 4 regiões distintas. Na região I, onde a concentração de oleato esta abaixo do necessário para precipitação do oleato de cálcio admite-se que ocorra quimissorção. Na região II, assume-se que prevalece a precipitação do dioleato de cálcio e co-adsorção do oleato. Na região III, a precipitação superficial é dominante e ocorre precipitação de oleato de cálcio no seio da solução. A região IV se aproxima do limite de saturação superficial.

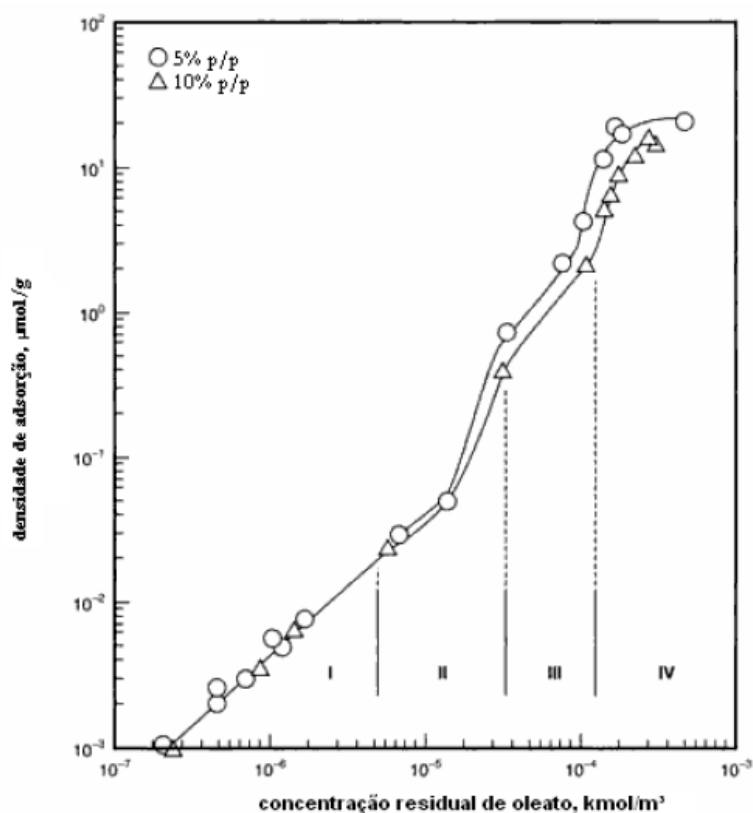


Figura II. 16: Isoterma de adsorção de oleato sobre apatita (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 2007).

Na isoterma de adsorção de oleato sobre calcita em pH 9,6 (Figura II. 17), a mudança de inflexão da curva notada a partir de 3×10^{-5} M de oleato residual e indica que, a partir dessa condição, o oleato de cálcio se deposita na superfície da calcita. Portanto, até a concentração de 3×10^{-5} M de oleato, admite-se que ocorra quimissorção e a partir de 3×10^{-5} M de oleato, admite-se que ocorra precipitação.

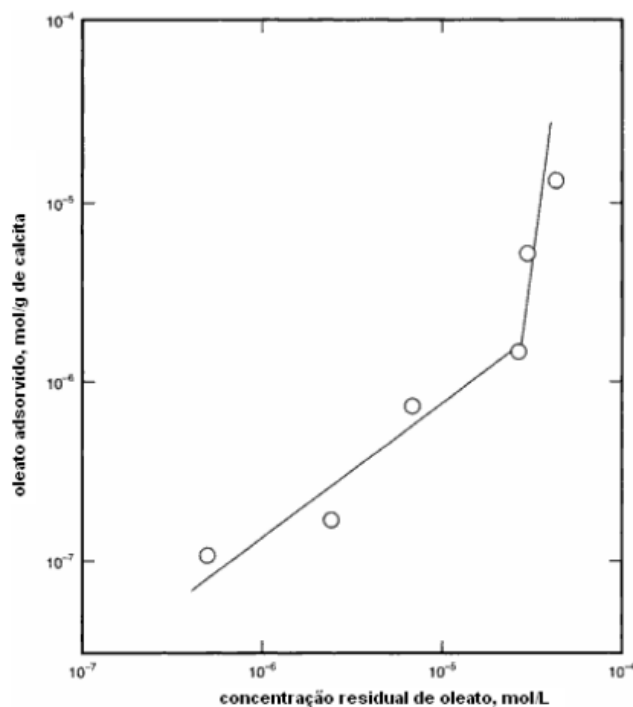


Figura II. 17: Isoterma de adsorção de oleato em calcita em pH 9,6 (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 2007).

As isotermas de adsorção de oleato em apatita, fluorita e calcita em pH 9.5 reportadas por MILLER e NALASKOWSKI (2007) e apresentadas na Figura II. 18 corroboram com os resultados mostrados acima. De acordo com os autores, em geral as isotermas de adsorção do oleato sob os minerais semissolúveis apresentam duas regiões distintas. Em baixa concentração de equilíbrio de oleato ($< 1 \times 10^{-5}$ M região I), o mecanismo de adsorção predominante é o de quimissorção.

Como pode ser visto na Figura II. 18, a fluorita mostra um patamar com densidade de adsorção quase constante, que pode ser entendido como a formação da monocamada de oleato. Para a calcita e apatita, esse patamar é menos pronunciado, mostrando que não há formação de monocamada nesses dois minerais e que, por isso, o ângulo de contato fornecido por eles é menor do que o da fluorita sob as mesmas condições. A região I mostrada na isoterma de adsorção é bastante sensível à quantidade

de íons cálcio dissolvidos e um excesso de íons cálcio poderia impedir a formação da monocamada.

Na região II, observa-se concentração de oleato maior que 10^{-4} M, onde a adsorção excede a monocamada efetiva e a máxima densidade de adsorção encontrada para calcita, fluorita e apatita foi de $300 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, $100 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ e $11 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, respectivamente. Nessa região a adsorção pode ser atribuída à precipitação do dioleato de cálcio na superfície dos minerais ou heterocoagulação (adesão) da espécie dioleato de cálcio coloidal. Em resumo, calcita e apatita formam monocamada incompleta durante a quimissorção na região I e, com isso, cria-se um estado fracamente hidrofóbico nessas superfícies.

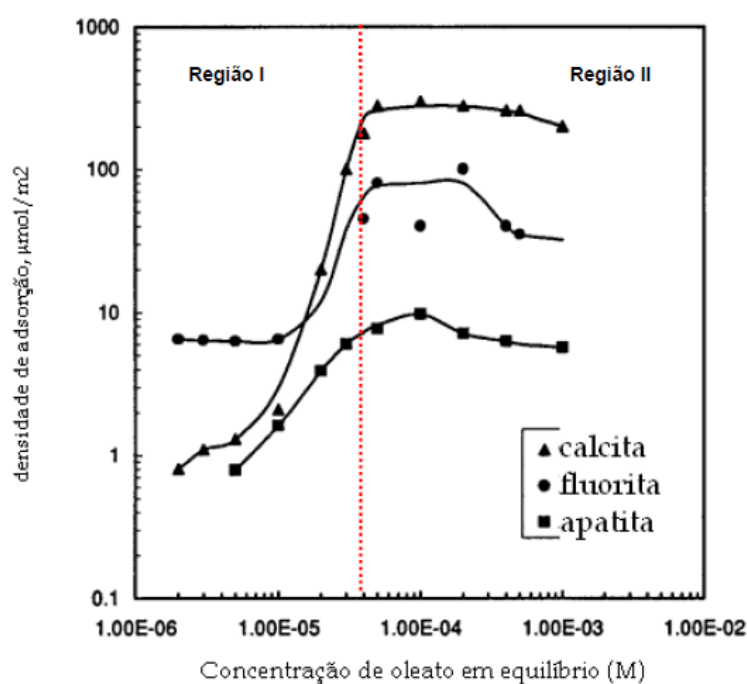


Figura II. 18: Isotermas de adsorção de oleato sobre calcita, fluorita e apatita (MILLER e NALASKOWSKI, 2007).

II. 5. 4 – Reagentes

II. 5. 4. 1 – Coletores catiônicos

Coletores catiônicos são compostos orgânicos que desenvolvem carga positiva em meio aquoso. Em geral, a carga positiva é desenvolvida pelo nitrogênio, que pode formar ligações de hidrogênio com seu par de elétrons não ligantes exibindo um déficit de carga negativa. O grupo funcional amina é o grande representante dessa classe de coletores. Elas podem ser classificadas em primárias, secundárias, terciárias e quaternárias, de acordo com a quantidade de grupos alquila ligados ao átomo de nitrogênio (BULATOVIC, 2007).

As aminas apresentam propriedades de eletrólitos fracos, dissociando-se em solução aquosa, com a predominância da forma molecular ou iônica em função do pH da solução. Como pode ser observado na Figura II. 19, a acidez favorece a forma dissociada, enquanto a alcalinidade favorece a forma molecular. A condição que leva ao equilíbrio, entre as concentrações das duas espécies se situa em pH 10,5. Para valores de pH em torno de 9,5, a concentração do cátion se aproxima de 100%, o mesmo ocorrendo com a forma molecular a partir de valores de pH acima de 11,5.

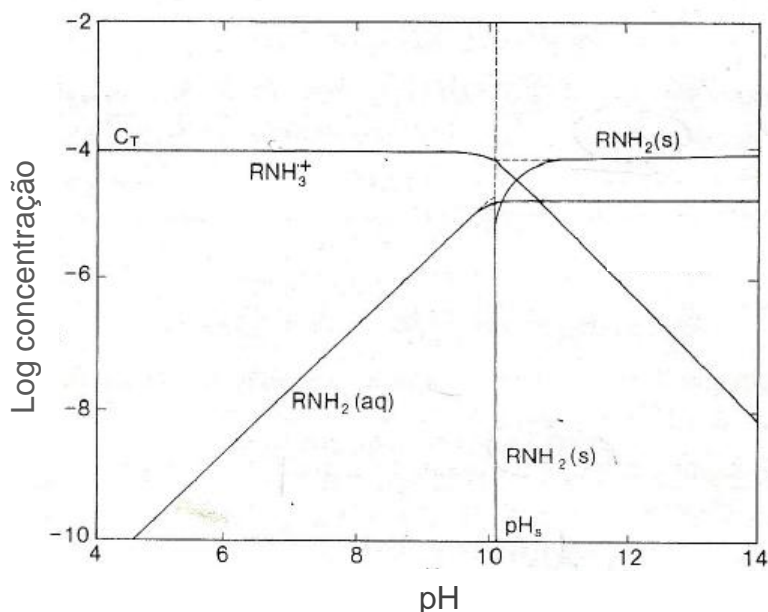


Figura II. 19: Diagrama de distribuição das espécies do dodecilamina em função do pH. Concentração total $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (KING, 1982).

O gráfico da Figura II. 20 elaborado por FUERSTENAU (1957), para o sistema amina/quartzo, mostra a correlação entre recuperação na flotação, ângulo de contato, potencial zeta e cobertura da superfície do quartzo em função do pH, ainda hoje é amplamente empregado para ilustrar a dependência do mecanismo de adsorção das aminas com o pH.

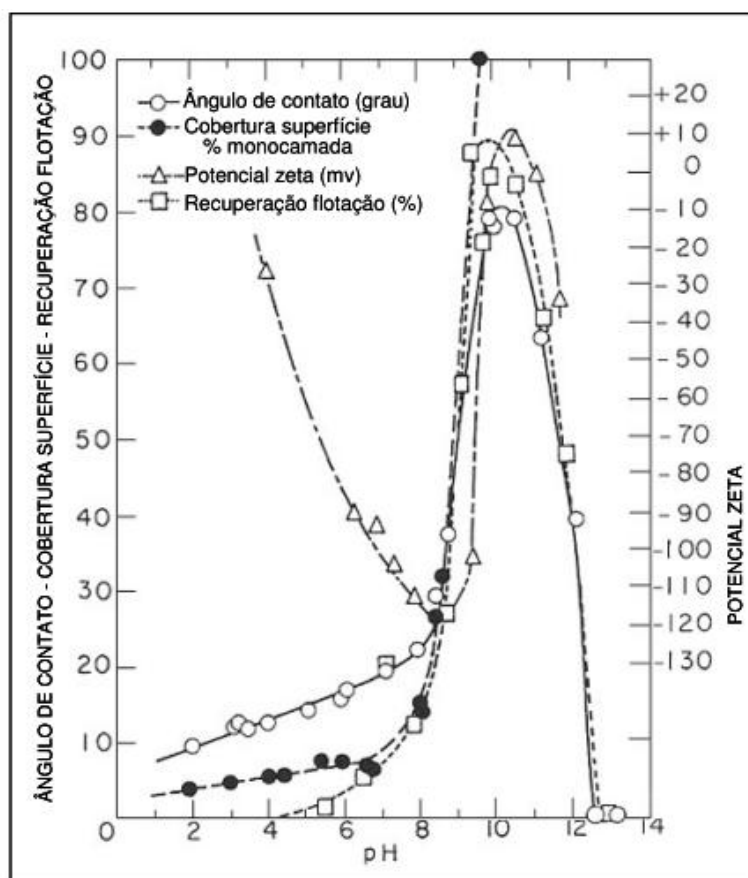


Figura II. 20: Flotação de quartzo com acetato de dodecilamina (ADA), 4×10^{-5} M (FUERSTENAU, 1957).

Os estudos realizados na década de 50 levaram à formulação da teoria ou modelo da hemimicela, em analogia com o processo de formação de micelas em solução.

O aumento da concentração de íons ou moléculas de um surfactante em uma solução aquosa promove a aglomeração do surfactante, pela associação das cadeias hidrocarbônicas, formando agregados denominados micelas. Os grupos polares do surfactante orientam-se em direção à solução, de tal maneira que as cadeias são removidas do contato com a água. A força responsável por esse fenômeno é o decréscimo da energia livre (650-750 cal/mol de CH_2), que ocorre com a retirada dos

grupos CH_2 da água. Desta maneira, o número de íons ou moléculas em uma micela ou a concentração em que a micela se forma depende diretamente do comprimento da cadeia hidrocarbônica do surfactante. As hemimicelas, em analogia com as micelas em solução, são os agregados bidimensionais que se formam na interface sólido/líquido quando ocorre a adsorção (concentração) de um surfactante nessa interface.

A Figura II. 21 representa genericamente a adsorção de aminas em quartzo com base no modelo da hemimicela. O modelo estabelece que a adsorção seja causada pela atração eletrostática entre os cátions de amina e a carga negativa contrária à da superfície.

A região I caracteriza-se por adsorção individual de íons em baixa concentração de reagente. Em faixa de pH ácida, neutra e levemente básica, as aminas estão totalmente ionizadas e a superfície da maioria dos silicatos apresenta carga negativa. A região I é caracterizada por baixa adsorção do reagente, potencial zeta praticamente inalterado, baixa flotabilidade e valores menores de ângulos de contato. As cadeias hidrocarbônicas da amina apresentam orientação desordenada devido à repulsão entre as cabeças polares e a atração entre as cadeias hidrocarbônicas.

Na região II, as hemimicelas são formadas na superfície em concentrações intermediárias de reagente. Ao se aumentar a concentração de amina em solução, a partir de um determinado valor a adsorção aumenta rapidamente gerando uma forte inflexão na curva de adsorção. A concentração de amina na superfície torna-se maior que a concentração micelar crítica (CMC) e ocorre um processo de formação de estruturas bidimensionais.

Na região III, atingindo-se altas concentrações de amina, em condições neutras ou levemente alcalinas, a hidrofobicidade diminui com a formação de uma segunda camada de amina com as cabeças polares orientadas em direção à solução.

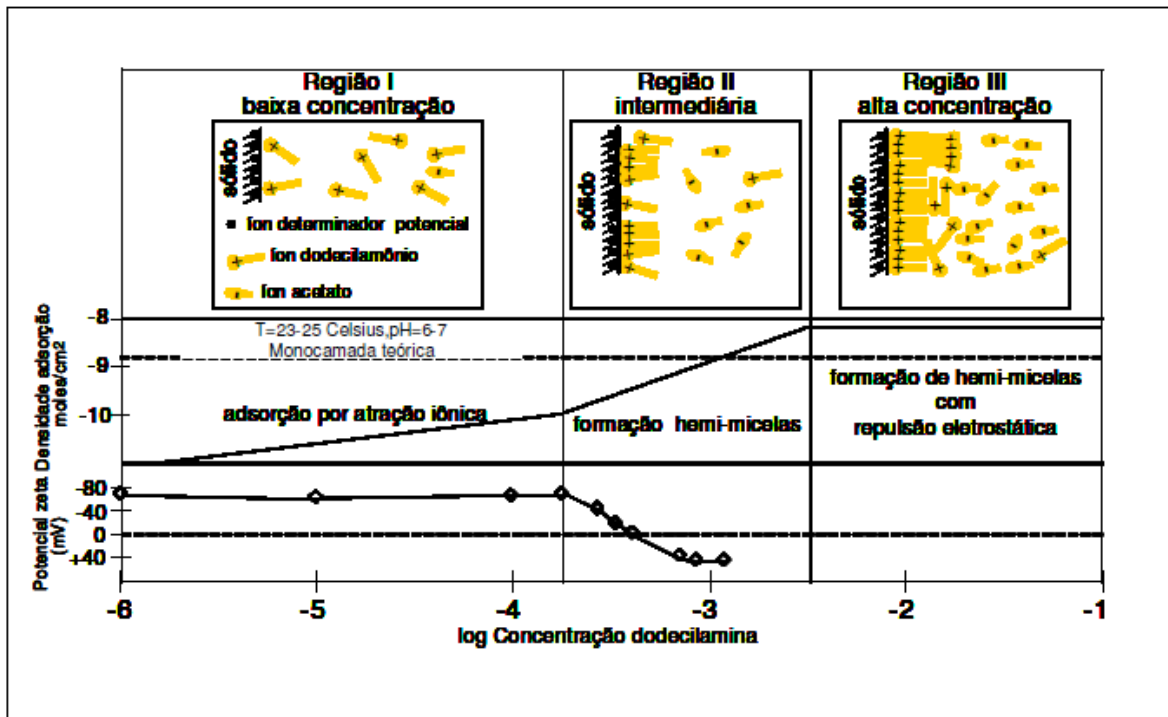


Figura II. 21: Modelo de adsorção de Gaudin-Fuerstenau (Modelo da Hemimicela) (NOVICH E RING, 1985).

A Figura II. 22 apresenta as isotermas de adsorção em função da concentração reduzida para diferentes tipos de amina e valores de pH da solução e resultados de testes de flotação para o quartzo reportadas por NOVICH e RING (1985).

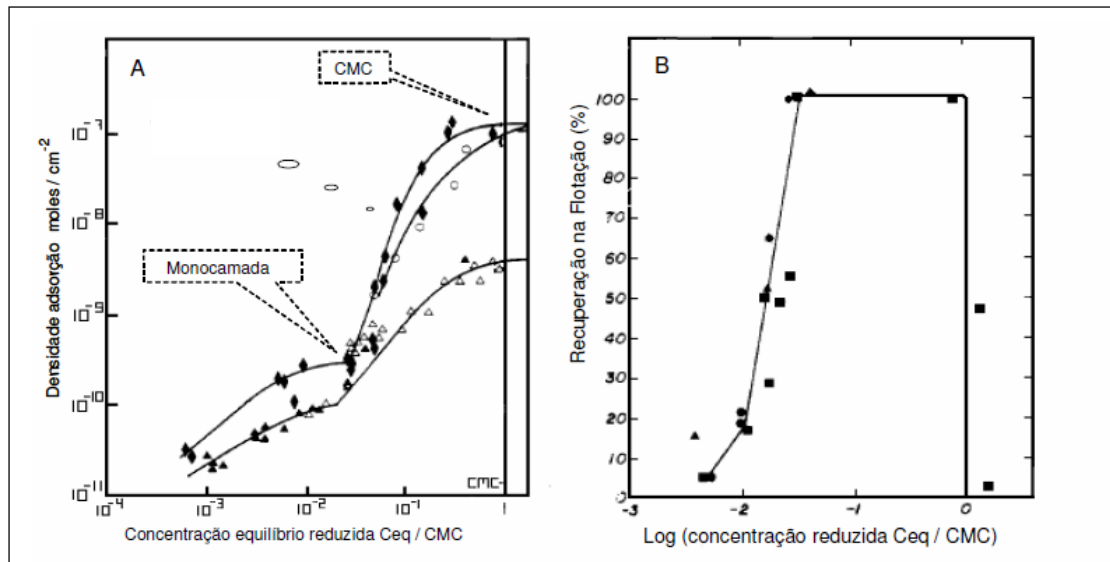


Figura II. 22: (A) Isotherma de adsorção x concentração reduzida, (o) propilamina - pH 11, (♦) hexilamina - pH 6,7/8/10, (Δ) dodecilamina - pH 6,5/7, (▲) dodecilamina - pH 6/11. (B) Flotação com dodecilamina, (▲) pH 6, (●) pH 8, (■) pH 10.

As principais conclusões da investigação de NOVICH e RING foram:

- A adsorção na primeira camada foi de natureza essencialmente eletrostática.
- A área de adsorção da monocamada foi diretamente proporcional ao comprimento e forma da cadeia hidrocarbônica (1,28nm²/molécula para dodecilamina até 0,28 nm²/molécula para propilamina).

- Após a formação da monocamada, a adsorção foi realizada em multicamadas. A saturação da adsorção na “segunda camada” variou de 0,0419 nm²/molécula, C12, para 0,0013nm²/molécula, C3, contra área molecular de alquilaminas de 0,23nm²/molécula;

- A energia livre para a amina que está se adsorvendo é distribuída entre a neutralização da carga superficial, impedimento estérico entre as cadeias hidrocarbônicas e repulsão dos grupos polares. A condição de equilíbrio procura minimizar o impedimento estérico aumentando a área de adsorção por molécula à medida que cresce o comprimento ou o número das cadeias hidrocarbônicas.

SMITH (1963) demonstrou a variação do ângulo de contato na superfície do quartzo em função da concentração de dodecilamina. Os valores maiores de ângulos de contato (86°) foram encontrados na faixa de pH entre 7-8 até 11,5 e valor de 36° na faixa ácida de pH, onde a amina existe apenas como espécie iônica. Esses estudos

justificaram os altos ângulos de contato como produto da coadsorção de amina molecular entre os cátions de amina iônica, diminuindo a repulsão eletrostática entre as cabeças polares, facilitando o processo de formação de hemimicelas.

A hipótese de coadsorção de amina neutra na faixa de pH 7 a 10 é questionada por NOVICH e HING (1985), pois em pH 8 tem-se menos de 0,2% de hidrólise da amina e em pH 9,5 menos de 6%. A correlação entre a flotabilidade do quartzo e a formação de moléculas neutras de amina na região alcalina de pH foi observada por LASKOWSKI *et al.* (1986), através de um estudo de potencial zeta. Segundo o estudo, a espécie molecular de amina se precipita em pH alcalino quando o limite de solubilidade é excedido e forma uma dispersão coloidal. Essas espécies coloidais são caracterizadas por valores de PIE em pH 10,6 a 11,0. LI e BRUYN (1966) mostraram que a reversão de carga do quartzo na presença de dodecilamina ocorria em uma concentração de amina duas vezes menor em soluções básicas, comparativamente com soluções ácidas e coincidia com a precipitação de amina. É interessante notar que no trabalho de FUERSTENAU (1957) o potencial zeta do quartzo, em solução 4×10^{-5} de dodecilamina, foi revertido em torno do pH 10, tornando-se positivo e retorna a valor negativo em pH 11, na mesma faixa de pH em que LASKOWSKI *et al.* (1986) observaram a formação do precipitado de amina.

Ao interpretar as isotermas de adsorção de íons alquilamônio em biotita, fosfato oolítico e calcita, CASES *et al.* (2002) estabeleceram a teoria da condensação bidimensional, “condensation theory”(CT), em superfícies heterogêneas. As premissas da CT são:

- A adsorção do surfactante é devida à formação de uma ligação forte entre a parte polar da molécula e a superfície;
- A formação de regiões com lamelas, da mesma forma que o modelo das hemimicelas, é atribuído a ligações laterais na camada adsorvida;
- A formação das lamelas é delimitada pela heterogeneidade da superfície;
- O tamanho dos agregados lamelares aumenta à medida que a concentração aumenta. A adsorção ocorre inicialmente em domínios homogêneos mais energéticos da superfície seguindo sucessivas transições de fases nos domínios menos energéticos. Quanto menor a área específica de um dado domínio homogêneo, mais energético ele é considerado.
- Os sistemas onde ocorre a condensação bidimensional podem ser considerados sistemas com fortes ligações adsorvato-adsorvente.

A idéia principal da teoria da condensação é que a inflexão na isoterma de adsorção, na concentração crítica de hemimicela, corresponde à condensação 2D do surfactante na interface. A teoria da condensação considera que um aumento na concentração da solução, imediatamente posterior ao ponto de inflexão, leva à formação da dupla camada através da interação cadeia-cadeia gerando um degrau vertical na isoterma de adsorção. Depois desse passo ocorre a saturação 3D na solução.

HANUMANTHA *et al.* (2001) realizaram extenso estudo com ensaios de microflotação, determinação de potencial zeta, espectroscopia no infravermelho e outros para o sistema quartzo e albita e sugeriram um novo mecanismo para a adsorção de amina em silicatos. Esse mecanismo, em pH 6,0 a 7,0, propõe que a amina é inicialmente ligada por ponte de hidrogênio aos grupos silanol na superfície seguindo-se a condensação 2D e posteriormente um precipitado 3D é formado. A figura II. 23 representa o mecanismo proposto pelos autores.

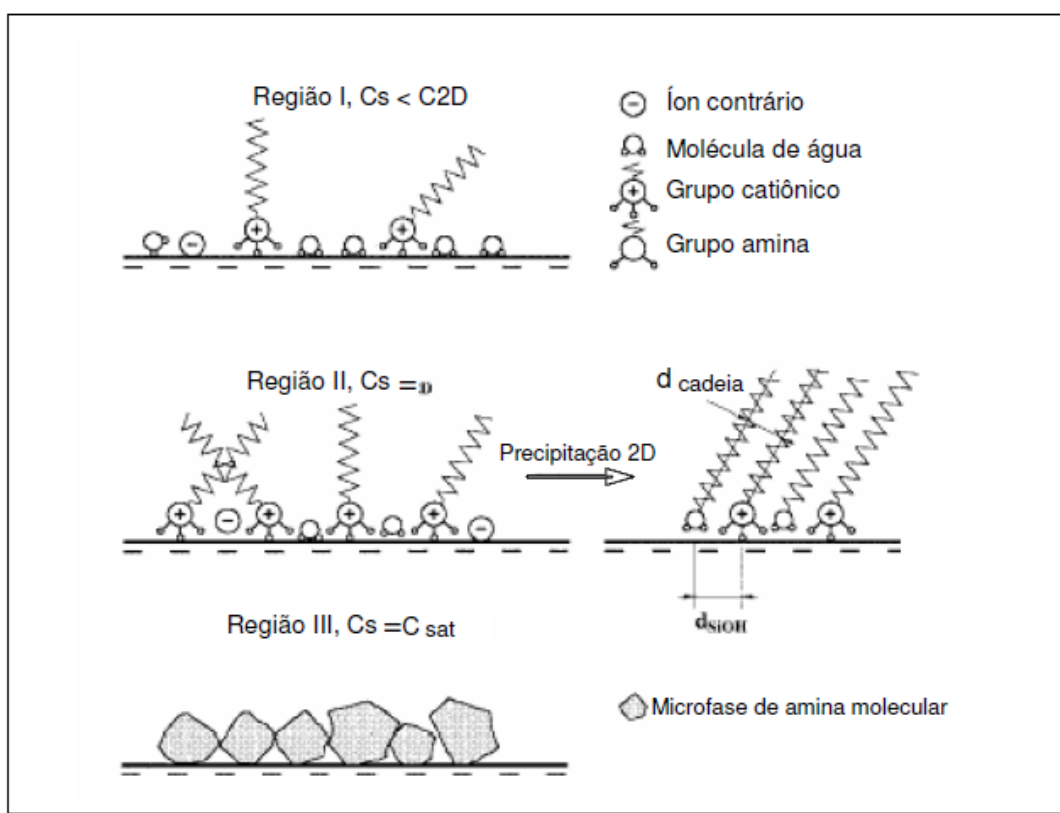


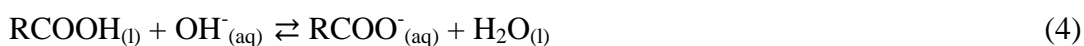
Figura II. 23: Adsorção de acordo com o modelo de precipitação 2D/3D (HANUMANTHA *et al.*, 2001).

Na região I, os grupos silanol da superfície interagem com os grupos polares amônio através de ligações de hidrogênio, enquanto que as cadeias hidrocarbônicas têm orientação caótica. Na região II (2D) o conteúdo da camada adsorvida sofre mudanças qualitativas com a amina molecular ligada pelo H ao grupo silanol e a amina protonada está coordenada com o oxigênio desprotonado do grupo silanol, levando a um forte aumento na adsorção. As cadeias hidrocarbônicas estão bem empacotadas e altamente organizadas em uma célula monoclinica (biaxial) formando um ângulo de cerca de 30° com a superfície. Na região III (3D) ocorre a precipitação da amina em solução e cristaltos da molécula de amina são formados na superfície distribuídos caoticamente em concentração acima da concentração 3D.

II. 5. 4. 2 – Coletores aniônicos

Ácidos graxos de cadeia longa, como oleico, linoleico e esteárico, além de seus sabões, são largamente utilizados como agentes coletores de minerais portadores de cálcio na concentração de fosfatos por flotação (HORTA, 2013, FINKELSTEIN, 1989, HANNA e SOMASUNDARAN, 1976, LEAL FILHO, 1991, MALTESH *et al.*, 1996, PUGH e STENIUS, 1985). Fatores como o grau de insaturação e o tamanho da cadeia carbônica influenciam a ação coletora dos ácidos graxos durante a flotação. Segundo SNOW e ZHANG (2006), os ácidos graxos insaturados apresentaram melhor desempenho em detrimento dos saturados na flotação direta de apatita. No que concerne ao número de carbonos da cadeia, melhor capacidade coletora é obtida pelos ácidos oleico (uma insaturação) e linoleico (duas insaturações), ambos com 18 carbonos. De fato, a maioria dos trabalhos da literatura é dedicada à investigação da adsorção de ácido oleico e seus derivados na superfície dos minerais portadores de cálcio.

O ácido oleico é geralmente utilizado na forma de oleato de sódio que é o produto da saponificação com hidróxido de sódio de acordo com a reação 4.



Onde R é uma cadeia com 17 carbonos, contendo uma insaturação entre os carbonos 9 e 10, como observado na Figura II. 24 que contém a fórmula estrutural do ácido oleico.

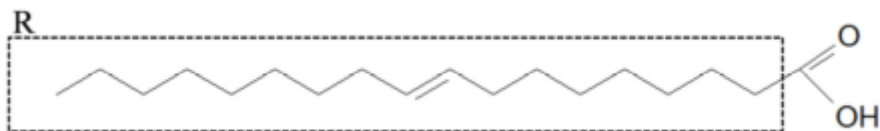


Figura II. 24: Fórmula molecular do ácido oleico com destaque para a cadeia carbônica simplificada por R (HORTA, 2013).

Ácidos graxos como ácido oleico (mais usado como coletor mineral), se dissociam para formar anions em regiões de pH elevado e as moléculas neutras existem em regiões de pH mais baixo. Na região de pH intermediário, os íons e as moléculas neutras podem se combinar para formar um complexo ionomolecular. Com o aumento da concentração do coletor, micelas ou precipitados de coletor podem se formar na solução. As espécies surfactantes também podem formar dímeros num estado pré-micelar.

A Figura II. 25 apresenta o diagrama de especiação do ácido oleico. Observa-se que a precipitação de ácido oleico ocorre em soluções com pH inferior a 7,8, as concentrações de oleato e do dímero aumentam com o pH até o valor de 7,8, a partir do qual ficam constantes. A concentração do complexo ionomolecular também aumenta até pH 7,8 e diminui na faixa alcalina de pH (GUAN, 2009).

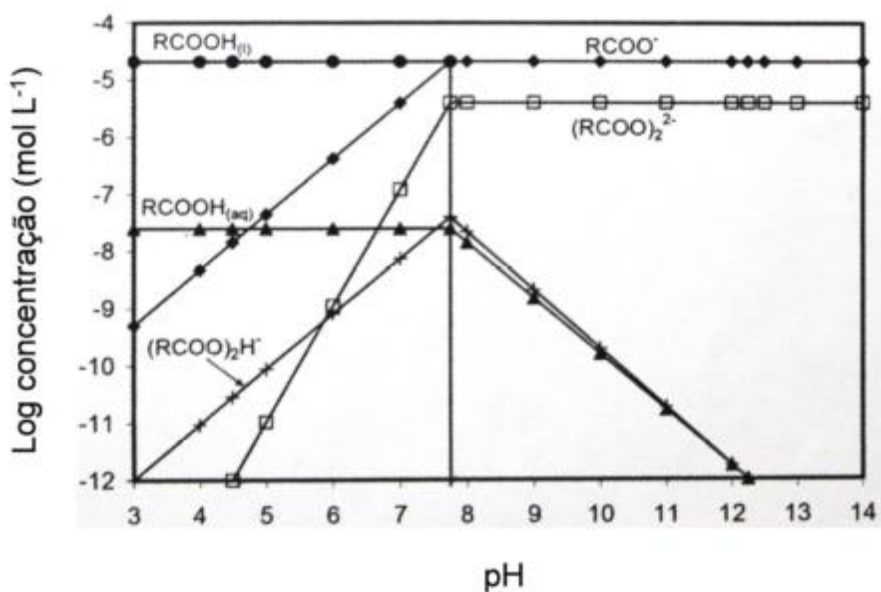


Figura II. 25: Diagrama de distribuição das espécies do ácido oleico em diferentes valores de pH para a concentração de oleato de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (GUAN, 2009).

Uma revisão da literatura aponta três mecanismos para explicar a adsorção de oleato na superfície dos minerais semissolúveis: (1) Quimissorção, (2) Precipitação na superfície e (3) Precipitação no seio da solução seguida de heterocoagulação. Levando em consideração os três mecanismos, a adsorção do ânion oleato na interface apatita/solução se inicia por meio de uma quimissorção (em baixas concentrações de oleato), seguida pela precipitação do oleato de cálcio na interface apatita/solução, que ocorre em concentrações de coletor mais elevadas (FA *et al.*, 2003). Quando a flotação é conduzida em meio aquoso rico em cálcio, também pode ocorrer a precipitação de oleato de cálcio no seio da solução antes do coletor chegar à superfície da apatita. Tal fenômeno contribui para aumento no consumo de coletor e perda de seletividade. Esta última ocorre quando também há interação entre colóides de oleato de cálcio e partículas de ganga (LEAL FILHO, 1999b).

Segundo SOMASUNDARAN e ZHANG (1999), em concentrações inferiores a 1×10^{-4} mol.L⁻¹, a adsorção do ânion oleato na superfície da dolomita e da francolita ocorre por meio de quimissorção. Em concentrações superiores a 1×10^{-4} mol.L⁻¹ os produtos de solubilidade do oleato de cálcio e de magnésio são atingidos na região interfacial, mas não na solução, o que sugere a precipitação de oleato de cálcio e magnésio na superfície dos dois minerais.

MIELCZARSKI *et al.* (1993) observaram que, no caso da hidroxiapatita, a quimissorção forma uma estrutura bem organizada com fortes interações laterais, mesmo em níveis de recobrimento inferiores à monocamada. Em contrapartida, o mecanismo de precipitação na superfície conduz à adsorção de moléculas de oleato de cálcio pouco organizadas estruturalmente. A presença de impurezas (isômeros e homólogos) no sistema reduz ainda mais a organização estrutural das camadas do sal orgânico adsorvido.

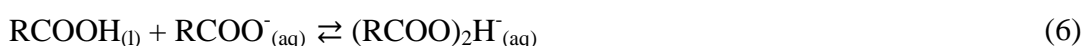
PAIVA *et al.* (2011) investigaram a precipitação de oleato de cálcio na superfície de apatita por meio de Microscopia de Força Atômica. Os autores observaram que quando a apatita foi imersa em solução contendo oleato e elevada concentração de íons Ca²⁺, a superfície do mineral foi recoberta por aglomerados de oleato de cálcio. A presença de tais aglomerados tornou a superfície da apatita mais rugosa e heterogênea. Trata-se, pois, de mais um indicativo do mecanismo predominante na adsorção de oleato em apatita.

FA *et al.* (2003) mediram, por meio de Microscopia de Força Atômica, a força de interação entre esferas coloidais de oleato de cálcio e a superfície dos minerais

calcita e fluorita na faixa de pH entre 5,2 e 10,0. Observou-se a existência de força repulsiva entre colóides de oleato de cálcio e a superfície da calcita, e a ocorrência de força atrativa entre tais colóides hidrofóbicos e a superfície da fluorita. Resultados de microflotação dos minerais com oleato de cálcio na forma coloidal estão de acordo com as forças atrativa e repulsiva observados por MFA, uma vez que a flotabilidade da fluorita foi muito superior à da calcita.

FA *et al.* (2006), consideram que as forças atrativa e repulsiva entre oleato de cálcio versus fluorita ou calcita podem ser explicadas com base em diferenças na organização das moléculas da água existente na interface mineral/solução. Por meio de modelagem molecular, tais autores observaram que o acúmulo de moléculas de água é menor na interface fluorita/solução (três camadas de água) do que na interface calcita/solução (cinco ou seis camadas de água). A mais intensa hidratação da superfície da calcita pode ser responsável pela repulsão observada entre calcita e oleato de cálcio, enquanto o oposto ocorreria para a fluorita.

Vários trabalhos na literatura consideram, ainda, que a ação coletora do oleato é influenciada pelo dímero $(RCOO)_2^{2-}$ e pelo complexo ionomolecular $(RCOO)_2H^-$ formados por meio das reações II. 5 e II. 6, respectivamente (FA *et al.*, 2006, FREE e MILLER, 1996, PUGH e STENIUS, 1985).



De acordo com PUGH e STENIUS (1985), o sucesso da flotação de minerais portadores de cálcio deve-se ao efeito sinérgico de todas as espécies anfifílicas provenientes do oleato, tanto na interface sólido/líquido como na interface líquido/gás.

II. 5. 4. 3 – Coletores anfotéricos

Os surfactantes anfotéricos de cadeia longa tem se mostrado promissores ao uso como coletores na flotação. Essas substâncias são compostos orgânicos heteropolares que possuem pelo menos dois grupos funcionais com cargas opostas (SMITH, 1988).

Quando um surfactante anfotérico é dissolvido em água, em meio ácido, o par de elétrons não ligantes do nitrogênio tem a capacidade de aceitar um próton. A aceitação desse próton promove o aparecimento de uma carga positiva na molécula, ou seja, em

solução ácida, o surfactante é um sal catiônico de amina. Na região isoelétrica, as cargas positiva e negativa são iguais e diz-se que a molécula está na forma zwitteriônica: carga positiva e negativa simultaneamente. A figura II. 26 exemplifica o comportamento zwitteriônico do ácido alquil-2-aminopropionico.

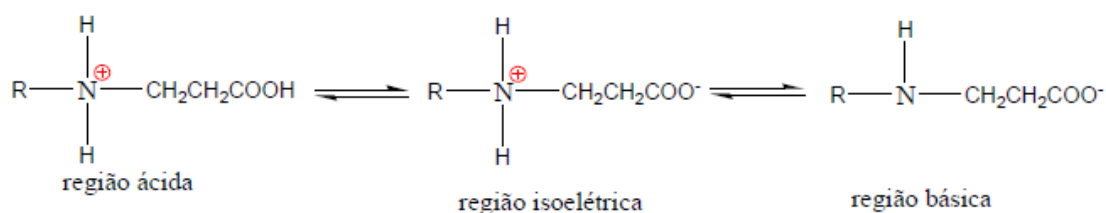


Figura II. 26: Surfactante anfotérico e seu comportamento em meio ácido, neutro e básico (SMITH, 1988).

Uma propriedade importante relacionada ao poder de coleta dos surfactantes anfotéricos, além das propriedades convencionais dos surfactantes catiônicos e aniônicos, são os valores de pKa do grupo catiônico e do aniônico e os valores de ponto isoelétrico.

Próximo ao ponto isoelétrico, os surfactantes anfotéricos exibem um comportamento especial como solubilidade, espumação e molhabilidade mínima. Na função de coletor de partículas minerais, a extensão desse comportamento está relacionada com as interações entre as partes iônicas do surfactante (na forma zwitteriônica ou não) e a carga superficial do sólido, interação entre as cadeias carbônicas e, se houver afinidade química, interação específica entre a superfície mineral e um dos grupos polares do surfactante.

Os sarcosinatos são moléculas de caráter anfotérico nas quais estão presentes, simultaneamente, um grupo amino e um grupo carboxilato. O átomo de nitrogênio constitui o sítio positivo e grupo carboxilato, o sítio negativo da molécula. Quando os dois sítios estão carregados, diz-se que a molécula está na forma zwitteriônica. A Figura II. 27 apresenta o radical sarcosinato.

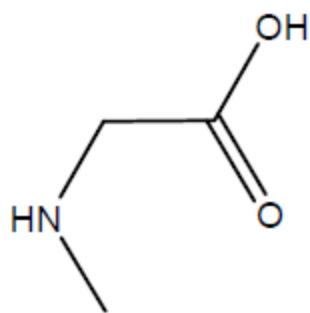


Figura II. 27: Radical sarcosinato (LOPES, 2013).

Os sarcosinatos de cadeia longa podem ser obtidos a partir de ácidos graxos naturais. O comprimento da cadeia carbônica está intimamente relacionado a solubilidade e mudança da tensão interfacial. As Figuras II. 28 e II. 29 mostram as estruturas moleculares das espécies oleilsarcosinato e lauroilsarcosinato, respectivamente. As moléculas diferem pela presença de uma ligação dupla no carbono C9 do oleilsarcosinato e pelo tamanho da cadeia hidrocarbônica que no oleilsarcosinato é constituída de 18 átomos de carbono e no lauroilsarcosinato, de 12 átomos de carbono.

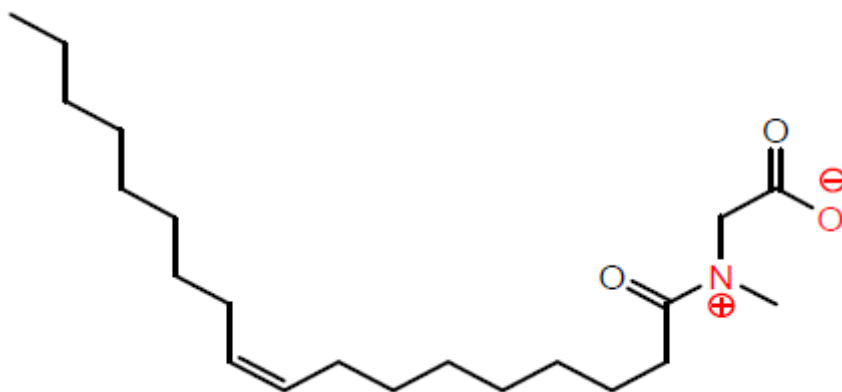


Figura II. 28: Molécula do oleilsarcosinato (LOPES, 2013).

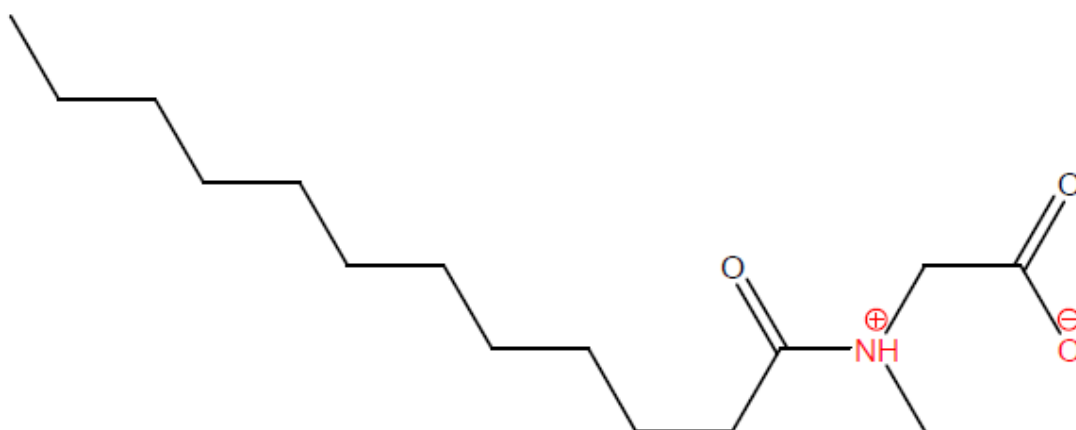


Figura II. 29: Molécula do lauroilsarcosinato (LOPES, 2013).

A Figura II. 30 apresenta o diagrama de espécies para o aminoácido sarcosina ($C_3H_7NO_2$). Observa-se que na faixa ácida de pH a espécie predominante da sarcosina está com o sítio catiônico ativo. Na faixa de pH entre 4 e 8, a espécie predominante da sarcosina está com os dois sítios polares ativos, o grupamento amino (sítio catiônico) e o grupamento carboxila (sítio aniônico), e na faixa alcalina de pH a espécie predominante da sarcosina está com o sítio aniônico ativo.

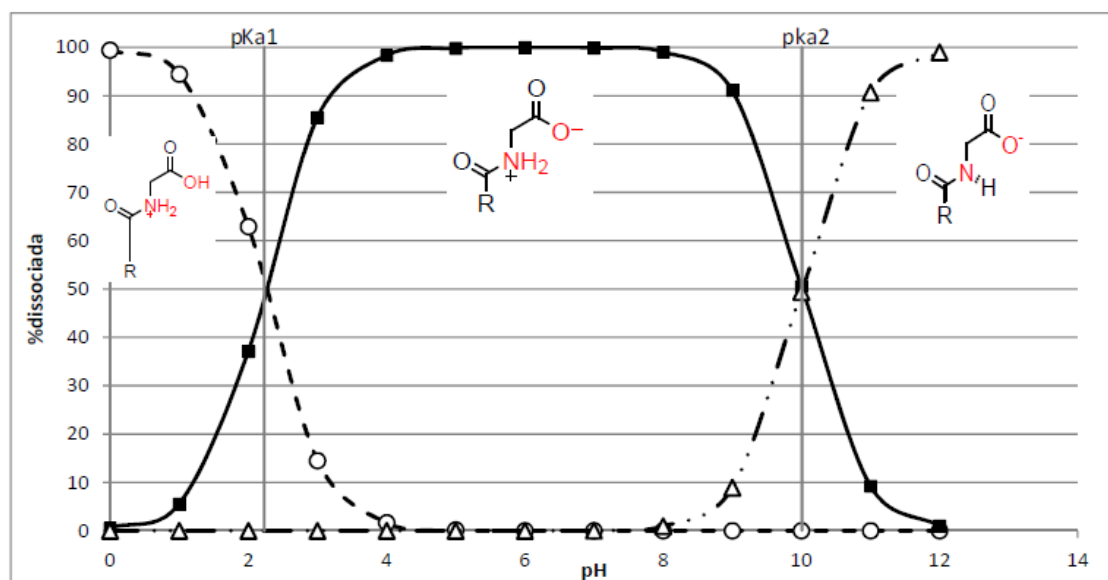


Figura II. 30: Diagrama de distribuição de espécies, baseado em dados termodinâmicos para $C_3H_7NO_2$ (aminoácido sarcosina), (LOPES, 2013).

Tradicionalmente, os sarcosinatos são empregados na indústria farmacêutica, na formulação de xampus, sabonetes e outros produtos de limpeza. Também são usados como inibidores de corrosão.

II. 5. 5 – Mecanismo da flotação

O processo de flotação consiste na captura de partículas sólidas (e/ou líquidas) por bolhas de ar. Segundo SARROT *et al.* (2005), a eficiência de captura bolha-partícula (E_{cap}) pode ser definida como a razão entre o número de partículas capturadas por uma bolha e o número total de partículas existentes no volume deslocado pelo movimento (ascendente) da mesma. Desta forma, a eficiência de captura bolha-partícula equivale à probabilidade de que uma partícula qualquer dentro do volume deslocado pela bolha forme um agregado permanente (estável) com a mesma (RALSTON *et al.*, 2002).

A captura de uma partícula por uma bolha de ar ascendente é modelada comumente como composta de três etapas consecutivas: (a) colisão entre a partícula e a bolha, (b) adesão (*attachment*) da partícula com a bolha e (c) ascensão do agregado e sua respectiva estabilidade (DAÍ *et al.*, 1998a; DAÍ *et al.*, 2000, RALSTON *et al.*, 2002, SARROT *et al.*, 2005). Desta forma, a eficiência de captura (E_{cap}) é dada pelo produto das respectivas eficiências das três etapas, expresso na equação II. 2 (DAÍ *et al.*, 1998a, DAÍ *et al.*, 2000).

$$E_{cap} = E_{col}E_{ad}E_{est} \quad \text{II. 2}$$

Onde E_{col} , E_{ad} e E_{est} são as respectivas eficiências de colisão, adesão e estabilidade bolha-partícula.

A eficiência de colisão (E_{col}) pode ser definida como a razão entre o número de partículas que encontram a superfície de uma bolha (i.e. colidem com a bolha) e o número total de partículas existentes no volume deslocado pelo movimento (ascendente) da mesma. Os principais modelos matemáticos existentes na literatura para a descrição da etapa de colisão entre uma partícula e uma bolha de ar foram revisados por DAÍ *et al.* (2000). De acordo com estes autores, os resultados obtidos pelos modelos distintos são difíceis de serem comparados entre si, já que os mesmos foram estabelecidos com considerações distintas para o sistema bolha-partícula, tais como o regime hidrodinâmico (Stokes, potencial ou intermediário) ao redor da bolha,

movilidade da superfície da bolha, mecanismos de colisão (intercepção, gravitação ou inércia), influência de forças inerciais das partículas e tamanho de bolha ou número de Reynolds.

A eficiência de adesão (*E_{ad}*) pode ser definida como a razão entre o número de partículas que se unem (*attach*) à bolha de ar e o número total de partículas que sofreram colisão com a mesma. A etapa de adesão entre uma partícula e uma bolha pode ser dividida em três subetapas principais: (a) afinamento (*thinning*) do filme líquido (aquoso) existente entre a bolha e a partícula até uma espessura crítica, (b) ruptura do filme líquido e formação de um contato trifásico e (c) expansão da linha de contato trifásico (LCT) formando o agregado bolha-partícula (PHAN *et al.*, 2003). A soma dos tempos correspondentes a cada uma destas subetapas corresponde ao tempo de adesão, comumente chamado de tempo de indução, o qual deve ser menor que o tempo de contato partícula-bolha para que a adesão ocorra (PHAN *et al.*, 2003). De acordo com PHAN *et al.* (2003), o tempo referente à subetapa (a) de afinamento do filme líquido é significativamente maior do que os tempos de ruptura do filme (b) e expansão da LCT (c), sendo estes últimos difíceis de quantificar devido a uma variedade de fatores físico-químicos envolvidos. Segundo os mesmos autores, o processo de adesão entre a bolha e a partícula ocorre quando a partícula se aproxima da superfície da bolha em distâncias da ordem de nanômetros, sendo a velocidade de afinamento do filme líquido (*film thinning*) determinada pelas forças de superfície e hidrodinâmicas atuantes nestas distâncias (DERJAGUIN e DUKHIN, 1993, NGUYEN *et al.*, 1997). Ainda, de acordo com NGUYEN *et al.* (1997), o mecanismo de ruptura deste filme líquido ainda não está totalmente esclarecido, em particular para o caso do filme assimétrico existente entre uma bolha e uma partícula sólida. No entanto, os autores salientam que a probabilidade de ruptura do filme líquido é maior para superfícies hidrofóbicas do que para superfícies hidrofílicas (SCHULZE, 1989).

A estabilidade de um agregado bolha-partícula (expressa pela correspondente eficiência *E_{est}*) é essencialmente um problema termodinâmico da flotação. De acordo com ATA e JAMESON (2005), três condições são essenciais para que uma partícula unida a uma bolha de ar ascenda à superfície do líquido em uma célula de flotação: (a) a massa da partícula deve ser inferior à máxima massa de uma partícula que pode permanecer na interface líquido/ar (da bolha) em um líquido quiescente, a qual depende principalmente do diâmetro da partícula (d_p), tensão superficial do líquido (γ) e ângulo de contato (θ); (b) a força de empuxo atuando na bolha deve exceder a força

gravitacional atuante na partícula (subtraindo-se a sua força de empuxo), i.e. a massa específica do agregado bolha-partícula deve ser inferior à massa específica do líquido (ρ_l). Desta forma, o diâmetro máximo (d_{p_max}) de uma partícula passível de ser flotada por uma bolha de diâmetro d_b é dado (aproximadamente) pela equação II. 3 (ATA e JAMESON, 2005, NGUYEN e SCHULZE, 2003, SCHULZE, 1984).

$$d_{p_max} = \sqrt[3]{\frac{\rho_l}{\rho_p - \rho_l}} d_b \quad \text{II. 3}$$

Onde ρ_p e ρ_l são as massas específicas da partícula e do líquido, respectivamente; (c) o agregado bolha-partícula deve ser estável nas condições de turbulência existentes na célula de flotação (ATA e JAMESON, 2005, RALSTON *et al.*, 2002, SCHUBERT, 2005).

Os fenômenos de captura bolha-partícula descritos anteriormente são também conhecidos por flotação real (*true flotation*) (GEORGE *et al.*, 2004). Entretanto, o arraste hidrodinâmico (*entrainment*) de partículas ocorre frequentemente em células de flotação, quando as partículas são arrastadas para a camada de espuma (ou zona de coleta do material flotado) pela movimentação do líquido na célula (GEORGE *et al.*, 2004). De acordo com GEORGE *et al.* (2004), bolhas de ar geradas em células mecânicas de flotação (com diâmetro típico entre 1 e 3 mm) produzem rastros hidrodinâmicos (*wakes*) na parte traseira de suas trajetórias ascendentes, os quais por sua vez podem arrastar partículas sólidas para a zona de coleta do material flotado. Ainda, quanto maior o diâmetro das bolhas (e conseqüentemente suas velocidades de ascensão), maior será o arraste hidrodinâmico de partículas devido a este fenômeno (GEORGE *et al.*, 2004). O arraste hidrodinâmico possui também efeito significativo na recuperação de partículas finas. Este fato ocorre devido às partículas muito pequenas (com baixa quantidade de movimento) estarem particularmente sujeitas ao movimento representado pelas linhas de fluxo hidrodinâmico e, desta forma, ficarem suscetíveis a um arraste para a zona de coleta do flotado. De acordo com GEORGE *et al.*, (2004), em um sistema particulado polidisperso, micropartículas podem ser recuperadas também em células de flotação pelo aprisionamento (*entrapment*) das mesmas entre agregados (contendo ou não bolhas de ar) de partículas maiores. ATA e JAMESON (2005) estudaram a formação de agregados de bolhas (*bubble clusters*) em uma célula de

flotação convencional (agitação mecânica) de laboratório, consistindo no agrupamento de bolhas por partículas que atuam como pontes estáveis entre as mesmas. De acordo com os autores, este fenômeno (mecanismo) tem sido desprezado na literatura, apesar de poder ocorrer com significativa frequência em células de flotação.

II. 5. 6 - Influência do tamanho da bolha na recuperação de partículas finas

Alguns estudos têm demonstrado que um modo efetivo de melhorar a flotação das partículas finas é reduzir o tamanho das bolhas, o que corresponde a um aumento na área superficial de bolhas e, portanto num aumento da probabilidade de colisão (RAY e RATCLIFF, 1973, AHMED e JAMESON, 1985, DIAZ-PENAFIEL e DOBBY, 1994, et al. 1988). NGUYEN *et al.* (2006) e SARROT *et al.* (2007) reportaram que a recuperação de partículas de diâmetro entre 1 e 10 μm aumentou com a diminuição do tamanho de bolhas, já que ocorreu um aumento significativo da eficiência de colisão entre as bolhas e as partículas. Estudos realizados por HASSANZADEH *et al.* (2016), corroboram esta afirmação, revelando que a eficiência de colisão de partículas ultra finas de calcopirita (1-10 μm) aumentou quando o tamanho da bolha foi reduzido de 0.12 cm para 0.08 cm. No caso da eletroflotação, o tamanho das bolhas é influenciado por uma série de fatores, tais como: pH, densidade da corrente, material dos eletrodos, tipo e concentração do eletrólito suporte.

Com relação ao pH, estudos mostram que bolhas pequenas de hidrogênio são obtidas em pH na faixa neutra ou levemente alcalina, e que bolhas pequenas de oxigênio são obtidas em pH na faixa ácida e crescem com o aumento do valor do pH. (BRANDON e KELSALL, 1985, VENKATACHALAM *et al.*, 1992, CHEN, 2004; BEN MANSOUR *et al.*, 2007, MONTES-ATENAS *et al.*, 2010).

Segundo VENKATACHALAM (1992), em meio alcalino as bolhas de hidrogênio são de aproximadamente 20 μm , enquanto que as bolhas de oxigênio podem ser de até 200 μm .

CHEN (2004) reportou que, para diferentes materiais de eletrodo, pequenas bolhas de hidrogênio são obtidas em pH neutro e pequenas bolhas de oxigênio são obtidas em meio ácido, conforme apresentado na tabela II. 6.

Tabela II. 6: Tamanho de bolhas em diferentes valores de pH e material de eletrodos (Adaptada de CHEN, 2004).

pH	Bolhas de Hidrogênio (μm)			Bolhas de oxigênio (μm)
	Material do Eletrodo			Material do anodo
	Platina	Aço	Carbono	Platina
2	45-90	20-80	18-60	15-30
7	5-30	5-45	5-80	17-50
12	17-45	17-60	17-60	30-70

Com relação à densidade de corrente existem algumas controvérsias na literatura. Alguns estudos reportam que o aumento da densidade de corrente provoca um aumento do tamanho das bolhas de hidrogênio, possivelmente pela coalescência dessas bolhas (JANSSEN e HOOGLAND, 1970; LANDOLT *et al.*, 1970, INAN *et al.*, 2004, BEM MANSOUR *et al.*, 2007, SARKAR *et al.*, 2010). A Tabela II. 7 apresenta o diâmetro médio das bolhas de hidrogênio e oxigênio, obtidos por INAN *et al.* (2004), em função da densidade de corrente.

Tabela II. 7: Diâmetro médio das bolhas de hidrogênio e oxigênio em função da variação da densidade de corrente (adaptada de INAN *et al.*, 2004).

Densidade de corrente (A/m^2)	Bolhas de hidrogênio (μm)	Bolhas de oxigênio (μm)
100	15	45
400	30	60

Por outro lado, VENCZEL (1970) *apud* VENKATACHALAM *et al.* (1992) afirmaram que o aumento da densidade de corrente provocou a diminuição do tamanho das bolhas. Estudos realizados por KETKAR *et al.* (1991), corroboram esta afirmação, onde foi observado que os diâmetros da bolhas de hidrogênio diminuíram com o aumento da densidade de corrente, utilizando diferentes materiais de eletrodo, o que está de acordo com a teoria da nucleação e crescimento de uma nova fase sobre um eletrodo (WALSH e HERRON, 1991). A Tabela II. 8 apresenta os resultados obtidos por KETKAR *et al.* (1991).

Tabela II. 8: Diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio em função da variação da densidade de corrente (adaptada de KETKAR *et al.*, 2004).

Densidade de corrente (A/m ²)	Bolhas de hidrogênio (μm)	Bolhas de oxigênio (μm)
125	34 a 49	48 a 50
375	22 a 37	38 a 42

Segundo os mesmos autores, a eficiência de recuperação de finos de quartzo por flotação está fortemente ligada ao tamanho da bolha que é altamente influenciada pelo pH e pela densidade de corrente. A recuperação do quartzo aumentou linearmente com o aumento do pH e aumento da densidade de corrente, passando de 45% para 60% quando a densidade de corrente passou de 125 para 275 A.m⁻² e o tamanho das bolhas passou de 34 μm para 22 μm.

III – MATERIAS E MÉTODOS

III. 1 Reagentes

- Hidrogeno fosfato de sódio, Na_2HPO_4 - Fonte de fósforo.
- Hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Agente precipitante.
- Cloreto de sódio, NaCl - Eletrólito.
- Flotigam EDA, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)$ - Coletor catiônico.
- Oleato de sódio, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{COONa})$ - Coletor aniônico. O oleato de sódio foi preparado a partir da saponificação do ácido oleico com hidróxido de sódio 0,1 M.
- N-Lauroilsarcosinato de sódio, $(\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{NNaO}_3)$ - Coletor Anfótero.
- Solução de hidróxido de sódio 0,1M - Utilizado para ajuste de pH.
- Solução de ácido clorídrico 0,1M - Utilizado para ajuste de pH.

III. 2 Equipamentos

- Balança Analítica para obtenção de massa com exatidão.
- Medidor de pH HANNA pH 21 pH / mV meter, utilizado para medir o pH.
- Aparelho de *Jar test* para determinação da dosagem ótima do agente precipitante
- Fonte de alimentação da marca Icel, modelo PS 6100.
- Células de eletroflotação – Figuras III. 2 e III. 4.
- Difratorômetro de RX modelo XRD-6000.
- Microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL – JSM 6460.
- Zeta Sizer Nano series (Nano-ZS) – Malvern.
- Analisador de tamanho de partículas da Malvern Instruments modelo Mastersizer 2000.
- Video microscópio digital de marca Proscope modelo HR.

III. 3 - Preparação da amostra

Como fonte de fósforo uma solução sintética de 20 mg.L^{-1} de hidrogeno fosfato de sódio Na_2HPO_4 foi preparada. A concentração inicial foi estabelecida em função da concentração de fosfato de efluentes urbano pós-tratamento biológico. Antes dos ensaios de eletroflotação, o fosfato em solução foi precipitado com hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 . Os ensaios de precipitação foram conduzidos no equipamento *Jar test* cujo objetivo foi avaliar a concentração ótima do agente precipitante. A Figura III. 1 apresenta um esquema do aparelho *Jar test* utilizado nos experimentos de precipitação química.

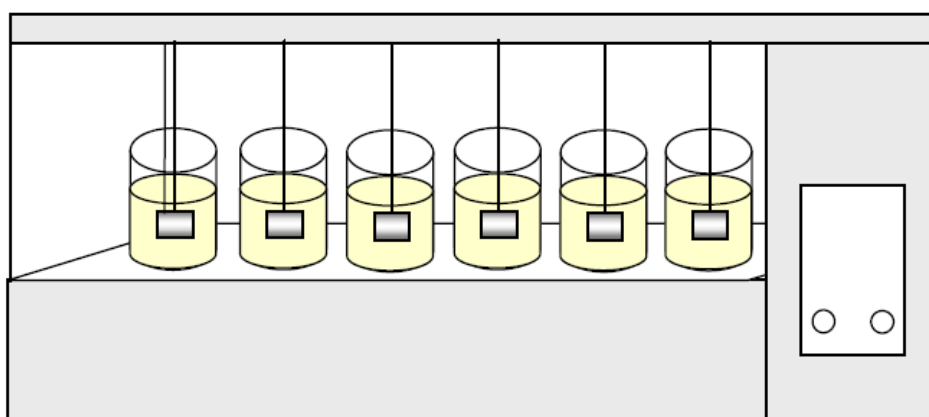


Figura III. 1: Esquema do equipamento de *Jar Test* utilizado nos experimentos de precipitação química.

A solução de fosfato era encaminhada aos copos do equipamento, onde hidróxido de cálcio era adicionado sob agitação de 180 rpm. Após 1 minuto, a agitação era reduzida para 80 rpm para favorecer o crescimento dos flocos e, após 20 minutos, os precipitados de fosfato estavam formados. Parâmetros analisados, como concentração do coletor, pH e concentração do hidróxido de cálcio foram condicionados nesta etapa.

A caracterização e os ensaios de eletroflotação em função da influência da concentração do coletor, pH e tamanho da bolha foram realizados com o precipitado formado a partir de 50 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 .

III. 4 - Caracterização do precipitado de fosfato

A análise do precipitado formado, a partir da solução sintética com 20 mg.L^{-1} de Na_2HPO_4 e 50 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 , foi realizada por difratometria de raio X, usando um difratômetro da Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (2θ), (faixa de varredura de 10° até 80° , com varredura contínua, passo de $0,02^\circ$, velocidade $2^\circ/\text{min}$ e tempo de 0,6s).

A caracterização microestrutural e a determinação da composição do precipitado foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL-JSM 6460, acoplado a um sistema de análise espectroscópica de energia dispersiva (EDS).

A distribuição do tamanho do precipitado de fosfato foi determinada no analisador de tamanho de partículas da Malvern Instruments modelo Mastersizer 2000SM, o qual analisa partículas com diâmetros entre $0,02 \mu\text{m}$ e $2000 \mu\text{m}$. Este método de análise de tamanho de partículas, também conhecido como difração a laser, consiste na medição dos ângulos de difração do raio laser, que são relacionados ao diâmetro da partícula.

III. 5 - Medidas de potencial zeta

O potencial zeta dos precipitados foi determinado no equipamento Zeta sizer Nano series (Nano-ZS) – Malvern, o qual analisa partículas com diâmetro entre 5 nm e $10 \mu\text{m}$. O equipamento Zeta sizer realiza medidas de Potencial Zeta mediante o princípio de eletroforeses com o auxílio da técnica de DLS, que permite medir a velocidade média de movimentação das partículas através do efeito Doppler.

Amostras da solução preparada a partir de 20 mg.L^{-1} de Na_2HPO_4 , 50 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 e $\text{NaCl } 0,1 \text{ M}$ como eletrólito foram analisadas em função da concentração dos coletores testados e do pH. As análises feitas em função da concentração do Ca(OH)_2 foram realizadas com amostras preparadas a partir de 20 mg.L^{-1} de Na_2HPO_4 , concentração de Ca(OH)_2 requerida, $\text{NaCl } 0,1 \text{ M}$ como eletrólito e pH 11. Quando a análise era feita na presença de coletor, as amostras continham 2 mg.L^{-1} de Flotigam EDA, 5 mg.L^{-1} de sarcosinato ou 20 mg.L^{-1} de oleato de sódio. As medidas de potencial zeta foram feitas pontualmente para cada parâmetro estudado.

III. 6 - Ensaios de eletroflotação

Os ensaios de eletroflotação foram conduzidos em uma célula de acrílico de 1L, com eletrodo de aço inox 316 e titânio revestido com óxido de rutênio, como catodo e anodo respectivamente, conforme Figura III. 2.

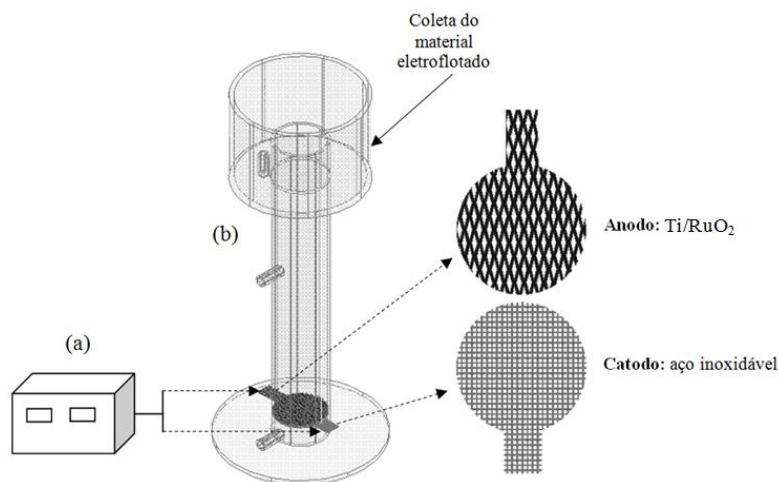


Figura III. 2: Esquema do sistema de eletroflotação: (a) Fonte de corrente contínua; (b) célula de eletroflotação; (c) eletrodos.

Durante os experimentos, a solução com o precipitado de fosfato nas condições de pH, concentração do coletor e concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ requeridas era encaminhada à célula de eletroflotação. Os ensaios foram conduzidos com diferença de potencial da célula de 3.5 V, densidade de corrente de $6.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e solução de 0,1 M de NaCl como eletrólito.

Após vinte minutos de eletroflotação, três amostras da solução residual eram coletadas e encaminhadas para medição da concentração residual do fosfato.

A concentração do fosfato era determinada em um fotômetro de bancada modelo HI 83099, HANNA Instruments. Para a medição da concentração do fosfato, 10 mL da solução residual da célula de eletroflotação eram colocados em uma cubeta, onde eram adicionados 10 gotas de molibdato e um pacote do reagente B, ambos reagentes eram fornecidos pela HANNA, cujos códigos são HI 93717A-0 e HI 93717B-0, respectivamente. Após 5 minutos, o medidor executava a leitura e o resultado era expresso em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fosfato.

Testes de eletroflotação em ciclos de 20 minutos foram realizados. Para este sistema a solução não flotada consistia na alimentação do segundo ciclo e assim

sucessivamente. Em cada ciclo eram adicionados hidróxido de cálcio e coletor, no pH requerido.

III. 7 - Determinação da distribuição do tamanho das bolhas

A distribuição do tamanho das bolhas foi determinada a partir de uma célula em acrílico de 1 L, acoplada ao analisador de tamanho de partículas da Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000SM, conforme ilustrado na Figura III. 3.

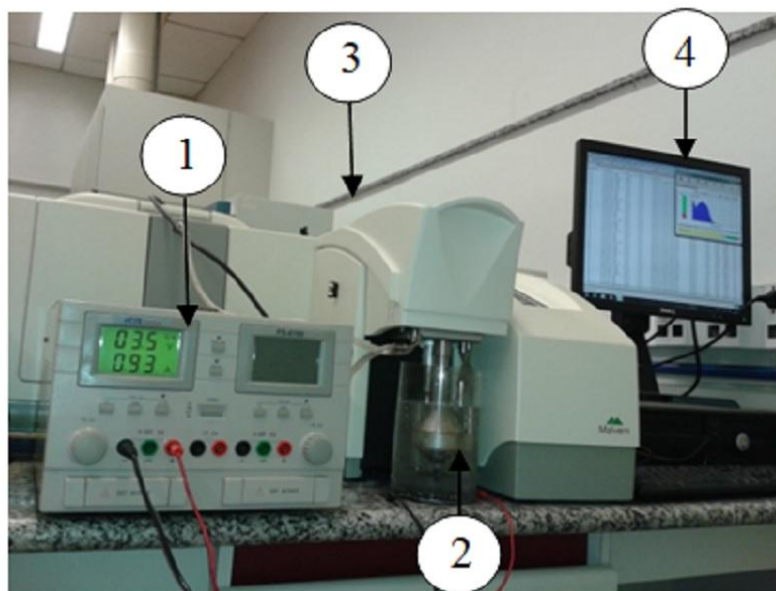


Figura III. 3: Esquema experimental. 1- Fonte de corrente contínua; 2- Célula de eletroflotação; 3- Mastersizer 2000 e 4- Computador.

Quatro células foram projetadas para as medições de tamanho de bolha, todas elas com volume de um litro e anodo de titânio revestido com óxido de rutênio, diferenciando apenas no catodo que eram eletrodos de aço inox 316, porém com diferentes geometrias, forma de placa e tela, e diferentes polimentos nos catodos em forma de placa, feitos com lixa 400, 600 e 1200. A Figura III. 4 ilustra os diferentes reatores utilizados.

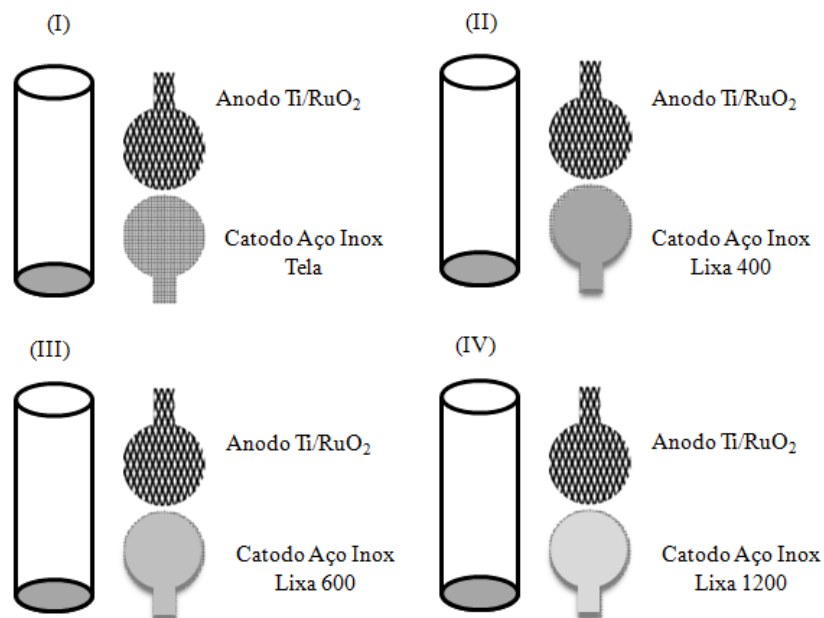


Figura III. 4: Células de eletroflotação utilizadas nos teste para avaliar a influência da geometria e polimento do catodo no tamanho médio das bolhas eletrogeradas.

Quatros reatores diferentes foram projetados com objetivo de avaliar a influência da geometria e polimento do catodo no tamanho médio das bolhas. A influência dos parâmetros pH, densidade de corrente e concentração do coletor foram avaliados no reator com catodo em forma de tela (reator I, Figura III. 4). Em todos os estudos, as medições da distribuição do tamanho das bolhas foram feitas com solução 0,1 M de NaCl no pH e densidade de corrente requeridas.

A influência do pH no tamanho médio das bolhas também foi avaliada usando o método de análise de imagem. Este método baseou-se na captura da imagem digital da bolha empregando um videomicroscópio digital de marca Proscope modelo HR. Esse microscópio permitiu capturar imagens em tempo real, sendo utilizada uma ampliação de 200X. As imagens de 13 megapixels e resolução de 1280 x 1024 foram armazenadas em um programa próprio. Para o processamento das imagens foi utilizado o “software” Image-Pro Plus 6.0. Para a realização dos ensaios de caracterização das bolhas empregando a técnica de captura de imagem, foi montada uma célula de tubo de vidro em forma de U com eletrodos de aço inox 316 em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo, respectivamente. Os testes foram realizados em uma solução 0.1 M de NaCl no pH e densidade de corrente requeridos.

Para avaliar a influência do pH no tamanho médio das bolhas utilizando o método de análise de imagem, foi adotado o diâmetro médio de Sauter (d_s), calculado pela equação III. 1.

$$d_s = \frac{\sum n_i d_{bi}^3}{\sum n_i d_{bi}^2} \quad \text{III.1}$$

Onde d_{bi} é o diâmetro de bolha e n_i é o número de bolhas.

III. 8 – Ensaio Voltamétricos

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados num potenciostato da marca Princeton Applied Research, modelo 273A, acoplado a um microcomputador equipado com o software M270. Utilizou-se uma célula de acrílico de 200 mL, com um eletrodo de trabalho, com área de 1 cm², de aço inox ou Ti/RuO₂ e contra-eletrodo foi de cloreto de prata saturado com cloreto de potássio. Os testes foram realizados em uma solução 0,1 M de NaCl em função do pH, concentração do coletor, geometria e polimento do catodo.

IV- RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV. 1- Caracterização do precipitado de fosfato

A Figura IV. 1 apresenta o difratograma de DRX do precipitado formado a partir de 20 mg.L⁻¹ de Na₂HPO₄ e 50 mg.L⁻¹ de Ca(OH)₂ em pH 11. Observa-se que o precipitado formado é composto por uma mistura de hidroxiapatita e hidroxiapatita não estequiométrica.

A hidroxiapatita é usualmente caracterizada pela razão cálcio/fósforo (Ca/P), podendo existir numa gama de composições, com fórmula química geral, Ca_{10-x}(HPO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)_{2-x}, podendo x apresentar valores entre 0 e 1. Para a HAP estequiométrica, x=0, a razão Ca/P é 1,67 e a fórmula unitária é Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. No outro extremo da série composicional, x=1, a HAP é totalmente deficiente em cálcio, razão molar Ca/P = 1,5 e fórmula Ca₉(HPO₄)(PO₄)₅(OH) (STOIA *et al.*, 2008).

ZAWACKI *et al.* (1990) propuseram dois mecanismos para a precipitação da hidroxiapatita deficiente em cálcio.

- Precipitação do fosfato de cálcio amorfo



- Hidrólise do PO₄³⁻



resultando no produto final Ca₉HPO₄(PO₄)₅(OH) para x=1 e Ca/P=1,5.

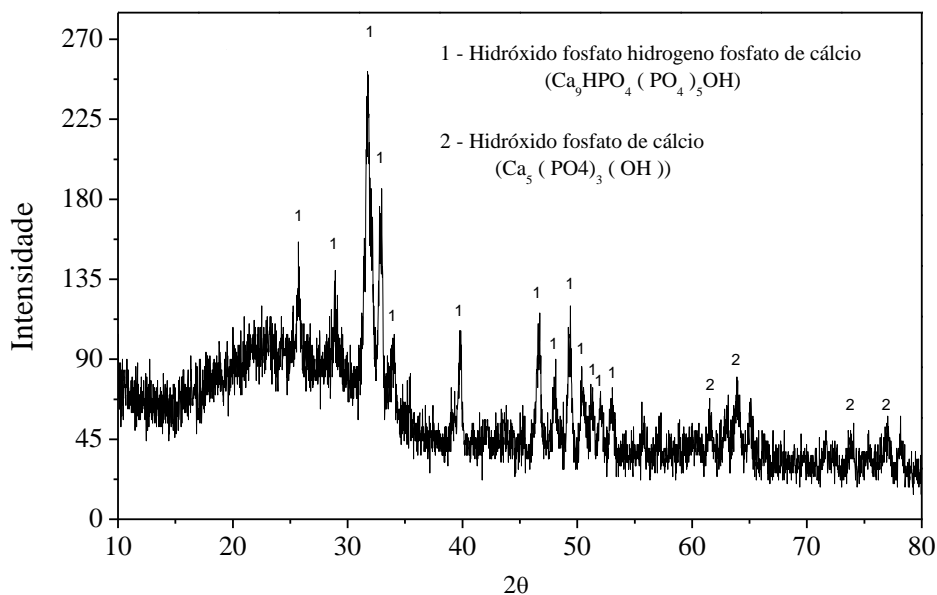


Figura IV. 1: Difratoograma de raios-X do precipitado formado a partir da solução contendo 20 mg.L^{-1} de Na_2HPO_4 e 50 mg.L^{-1} de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em pH 11.

A Figura IV. 2 apresenta as micrografias de MEV e respectivos espectros de EDS do precipitado formado. Observa-se a presença de fósforo e cálcio, o que confirma a caracterização do precipitado mostrado pelo espectro do DRX. A presença de sódio se deve ao reagente utilizado como fonte de fósforo (Na_2HPO_4), o Au é devido à necessidade de utilizar um metal para melhorar a imagem da micrografia de MEV, o C pode ser da pastilha e o oxigênio do precipitado formado.

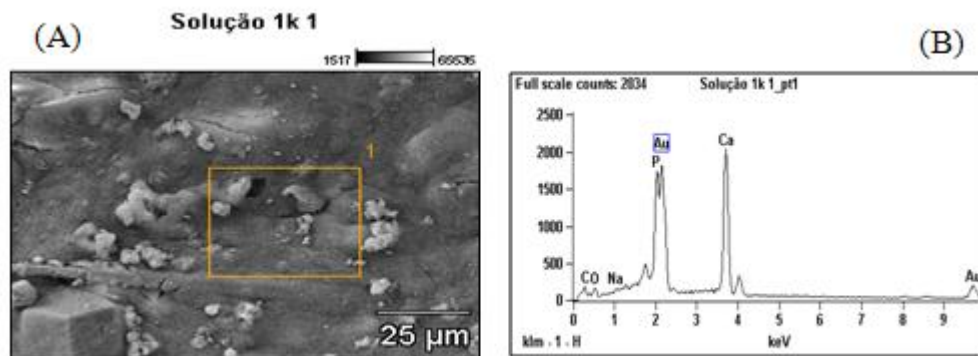


Figura IV. 2: (A) Micrografias obtidas por MEV e (B) espectros de EDS do precipitado formado a partir da solução contendo 20 mg.L^{-1} de Na_2HPO_4 e 50 mg.L^{-1} de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em pH 11.

A Figura IV. 3 apresenta a distribuição granulométrica dos precipitados formados. Os resultados estão apresentados na forma de curva acumulativa e de curva de frequência. A curva acumulativa, representada em forma de S no gráfico, corresponde ao resultado acumulado abaixo de um dado diâmetro e a curva de frequência, representada no gráfico pela curva com um pico, corresponde à derivação da curva acumulativa.

Observa-se que o precipitado formado é composto por micro-partículas, sendo que 10 % dos precipitados possuem diâmetro abaixo de $3 \mu\text{m}$, 50% dos precipitados possuem diâmetro abaixo de $5 \mu\text{m}$ e 90% dos precipitados possuem diâmetro abaixo de $8 \mu\text{m}$. Esta granulometria justifica o uso da eletroflotação para recuperação do fosfato, uma vez que esta técnica produz bolhas menores do que as produzidas em processos de flotação convencional ou mesmo pelas produzidas em processo de flotação por ar dissolvido (FAD).

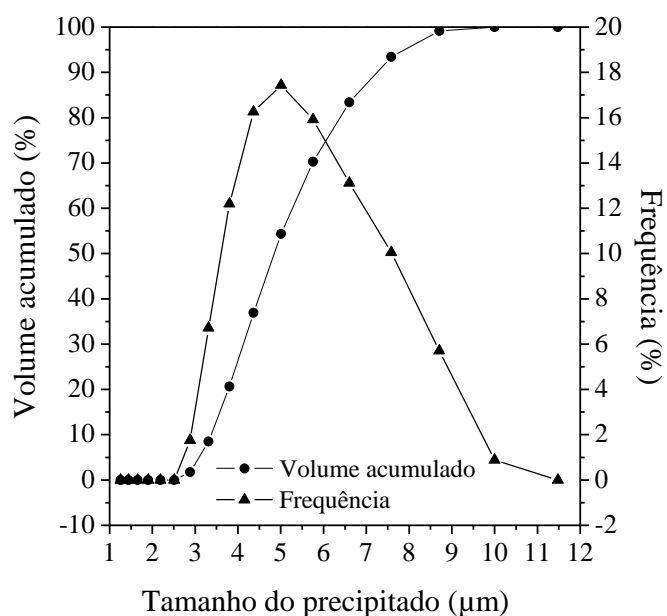


Figura IV. 3: Distribuição do tamanho do precipitado formado a partir da solução contendo 20 mg.L^{-1} de Na_2HPO_4 e 50 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 em pH 11.

IV. 2 - Estudos Eletrocinéticos

IV. 2. 1- Medidas de potencial zeta do precipitado

IV. 2. 1. 1- Influência do pH

A Figura IV. 4 apresenta o potencial zeta do precipitado de hidroxiapatita em função do pH. Observa-se que o potencial do precipitado apresenta-se negativo em toda faixa de pH estudada. Este comportamento se deve à predominância de espécies com carga negativa na camada de Stern da dupla camada elétrica da hidroxiapatita (VUCINIC *et al.*, 2009).

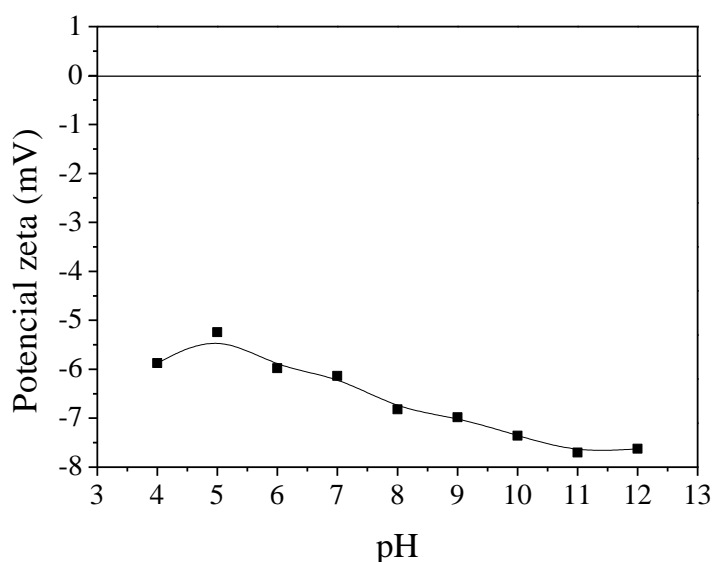


Figura IV. 4: Influência do pH no potencial zeta do precipitado. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11.

A hidroxiapatita é um sólido moderadamente solúvel e com complexo mecanismo de dissolução, como mostram as reações de (3) a (9):



De acordo com RODENAS *et al.* (2005) e BENGTTSSON *et al.* (2009) o mecanismo de dissolução da hidroxiapatita envolve uma combinação de reações de superfície e reações em solução.

VUCINIC *et al.* (2009) avaliaram as propriedades eletrocinéticas da hidroxiapatita e concluíram que os íons de superfície Ca²⁺, PO₄³⁻ e OH⁻ são as espécies envolvidas nas reações de superfícies e em solução determinando as propriedades de superfície da hidroxiapatita. Durante essas reações e dependendo das condições da solução, alguns sítios diferentes podem ser formados na superfície do mineral, conforme as reações abaixo.





A redistribuição das cargas de superfície da hidroxiapatita dependerá em primeira ordem dos íons determinantes do potencial Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- , enquanto o H^+ , íon determinante do potencial de segunda ordem, regulam a concentração das espécies iônicas e moleculares na superfície e em solução.

As reações ácido-base (reações de protonação e desprotonação) determinam a interface hidroxiapatita/solução. Elas afetam as concentrações de $\equiv \text{OH}_2^+$, $\equiv \text{OH}$ e $\equiv \text{CaOH}$ (ou $\equiv \text{CaOH}_2^+$), assim como os sítios de superfície das reações (5) e (6).

Segundo os estudos de WU *et al.* (1991), as reações de protonação e desprotonação apresentadas a seguir também são responsáveis pelas propriedades de superfície da hidroxiapatita em solução:



Baseado nas considerações acima, pode-se concluir que até pH 7, os valores do potencial zeta do precipitado tornaram-se mais negativos devido à diminuição da adsorção dos íons hidrogênio e $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ presentes em solução sobre os sítios ativos ($\equiv \text{PO}_4^{2-}$ e $\equiv \text{HPO}_4^-$ ou ($\equiv \text{PO}^-$, reação 8)) presentes no plano de Helmholtz na dupla camada elétrica da hidroxiapatita (SKARTSILA e SPANOS, 2007).

Na faixa de pH entre 7 e 9, o aumento nos valores negativos do potencial zeta do precipitado está atribuído à adsorção dos íons hidroxilas e íons HPO_4^{2-} sobre o sítios de superfície $\equiv \text{Ca}^+$ (reação 5) e $\equiv \text{HPO}_4\text{Ca}^+$ (reação 7) formando novos centros de superfície: $\equiv \text{CaOH}$, $\equiv \text{CaHPO}_4^-$, $\equiv \text{HPO}_4\text{CaOH}$ e $\equiv \text{HPO}_4\text{CaHPO}_4^-$.

Acima de pH 9, os íons HCO_3^- e CO_3^{2-} também estão presentes na superfície da hidroxiapatita, podendo adsorver-se nos sítios positivos da superfície da hidroxiapatita resultando em $\equiv \text{CaHCO}_3$, $\equiv \text{CaCO}_3^-$, $\equiv \text{HPO}_4\text{CaHCO}_3$ e $\equiv \text{HPO}_4\text{CaCO}_3^-$ justificando o aumento nos valores negativos do potencial zeta do precipitado. Em valores elevados de pH, a nucleação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 na superfície do precipitado também pode ser

possível. Devido aos diferentes termos de entropia na solução e na superfície, a formação de espécies na superfície pode ocorrer em valores de pH mais baixos que o pH da solução.

IV. 2.1.2- Influência da concentração do hidróxido de cálcio

A Figura IV. 5 apresenta o potencial zeta do precipitado em diferentes concentrações de hidróxido de cálcio em pH 11. Observa-se que o aumento da concentração do Ca(OH)_2 causou uma redução nos valores de potencial zeta do precipitado, ocorrendo, ainda, uma reversão do potencial zeta de negativo pra positivo na presença de 125 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 . De acordo com o diagrama de distribuição das espécies para o cátion Ca^{2+} reportada por FUERSTENAU e PALMER (1976) (Figura II. 14), para pH igual a 11, as principais espécies catiônicas presentes em solução são o cátion Ca^{2+} e o hidroxicomplexo CaOH^+ . Logo, a redução, em termos de valores absolutos, e reversão nos valores de potencial zeta pode estar atribuído à adsorção específica das espécies Ca^{2+} e CaOH^+ na superfície dos precipitados. Outro fator a ser considerado é a formação de carbonato de cálcio ao invés da formação da hidroxiapatita com o aumento da concentração de Ca(OH)_2 ou a formação do hidróxido de cálcio na superfície do precipitado, visto que em pH acima de 11, a presença de carbonato aumenta drasticamente em sistemas abertos (presença CO_2 atmosférico). A presença dessa espécie também pode contribuir para redução dos valores de potencial zeta do precipitado (ATESOK *et al.*, 1988). Este comportamento também ocorreu nas apatitas provenientes de Salitre MG nos estudos de OLIVEIRA e PERES (2010) e nas apatitas provenientes do complexo Alcalino Carbonalítico de Catalão GO nos estudos de BARROS (2005).

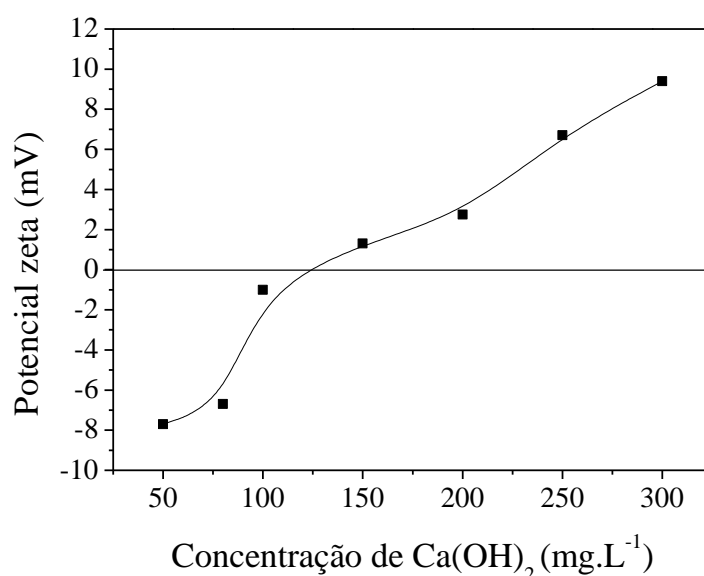


Figura IV. 5: Influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11.

IV. 2. 2 - Medidas de potencial zeta do precipitado na presença do coletor catiônico - Flotigam EDA

IV. 2. 2. 1 - Influência da concentração do Flotigam EDA

A Figura IV. 6 apresenta a influência da concentração do Flotigam EDA no potencial zeta do precipitado em pH 11. Observa-se que na ausência de Flotigam EDA, o potencial zeta do precipitado é de -7.7 mV. Na presença do coletor, o potencial zeta do precipitado tornou-se menos negativo em toda faixa de concentração testada, assumindo valores menos negativos à medida que a concentração do Flotigam EDA aumentou. Este resultado sugere adsorção da amina sobre a superfície do precipitado.

A adsorção da amina sobre o precipitado é causada pela atração eletrostática entre os cátions da amina e a carga negativa contrária da superfície do precipitado. A faixa menos concentrada do Flotigam EDA (2-10 mg.L⁻¹) é caracterizada pela adsorção individual dos íons. Os íons amônio sofrem fisissorção na interface precipitado-água por estar muito abaixo da concentração micelar crítica (CMC). Estes íons são

eletrostaticamente mantidos na camada de Stern como contra-íons individuais comportando-se como um eletrólito indiferente.

Na presença 20 mg.L^{-1} de Flotigam EDA um aumento acentuado nos valores de potencial zeta pode ser observado, acredita-se que neste ponto pode estar a concentração de hemimicelas crítica (CHC) do Flotigam EDA. Dado um valor crítico da concentração total da amina na dupla camada, referida como CHC, a repulsão eletrostática entre grupos de cabeça carregados positivamente se torna menor do que a força resultante da remoção das cadeias de hidrocarbonetos da água. Isto envolve uma redução da energia livre do sistema e formação de agregados bidimensionais chamados hemimicelas (VIDYADHAR *et al.*, 2001). Portanto a partir de 20 mg.L^{-1} a adsorção da amina sobre o precipitado é caracterizada pela formação de hemimicelas. Entende-se que os grupos da cabeça das hemimicelas estão orientados para a superfície do precipitado e as caudas de hidrocarbonetos estão orientadas para solução contribuindo para o aumento da adsorção da amina. LASKOWSKI *et al.* (1986) atribuiu o aumento da adsorção da amina em valores de pH elevados à coadsorção da amina na forma de íons e na forma molecular, o que permite a formação de hemimicelas.

Na faixa mais concentrada de Flotigam EDA ($>100 \text{ mg.L}^{-1}$), a adsorção passa a ser caracterizada pela formação de hemimicelas com repulsão eletrostática, há a formação de uma segunda camada de amina com as cabeças polares orientadas em direção à solução.

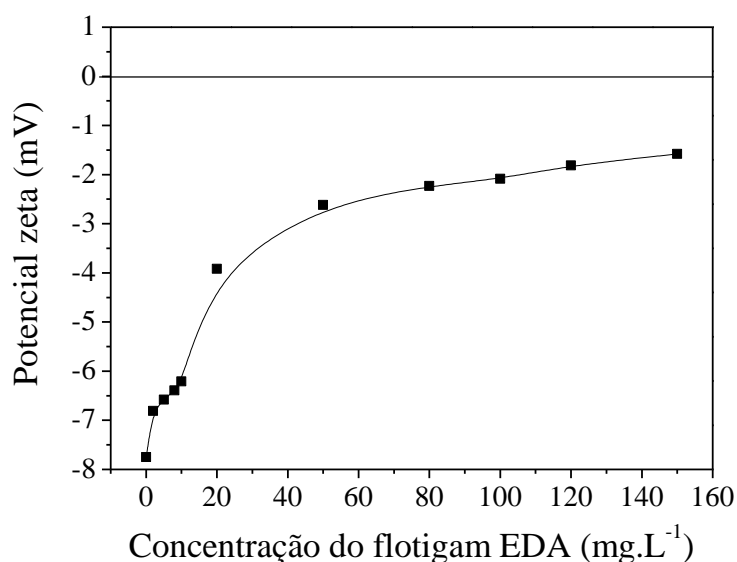


Figura IV. 6: Influência da concentração do Flotigam EDA no potencial zeta do precipitado. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11.

IV. 2. 2. 2 - Influência do pH

A Figura IV. 7 apresenta a influência do pH no potencial zeta do precipitado na presença de diferentes concentrações de Flotigam EDA. Observa-se que para todas as concentrações de Flotigam EDA testadas, o potencial zeta do precipitado tornou-se menos negativo em toda a faixa de pH, o que sugere adsorção por interação eletrostática do coletor sobre a superfície do precipitado.

A dissociação da amina pode ser descrita pelo equilíbrio:



Na faixa de pH ácida e pH 7 as aminas apresentam-se completamente dissociadas. A formação de espécies moleculares aumenta conforme o pH aumenta. Em pH 10,6 a proporção da espécie dissociada e molecular é aproximadamente 50%. Acima deste valor de pH a concentração da amina na forma molecular se aproxima de 100% (KING, 1982).

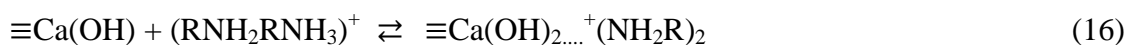
A adsorção da amina sobre o precipitado pode ser resultado de ligações de hidrogênio entre sítios da superfície do precipitado e a espécie dissociada da amina

assim como proposto por CHERNYHOVA *et al.* (2000) para interação entre amina e quartzo.



Como resultado desta adsorção, a carga da superfície do precipitado torna-se menos negativa, como mostrado na Figura IV. 7.

As aminas também podem sofrer reações adicionais intramoleculares em meio aquoso, formando complexos ionomoleculares $(\text{RNH}_2\text{RNH}_3)^+$ a partir da associação entre íon amina, amina molecular e a dimerização do íon amina $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$. Estas espécies de superfícies são altamente ativas e certamente participam das reações de adsorção da amina sobre o precipitado. As equações de equilíbrio são:



Até pH 11 as reações de (13) a (17) podem descrever a adsorção da amina sobre o precipitado (NUNES *et al.*, 2011, LEJA *et al.*, 2001). A partir de pH 11, a diminuição nos valores do potencial zeta do precipitado pode ser explicada pela adsorção de espécies moleculares $(\text{RNH}_{2(\text{aq})})$ junto com espécies dissociadas, mesmo a baixas concentrações nesta faixa de pH.

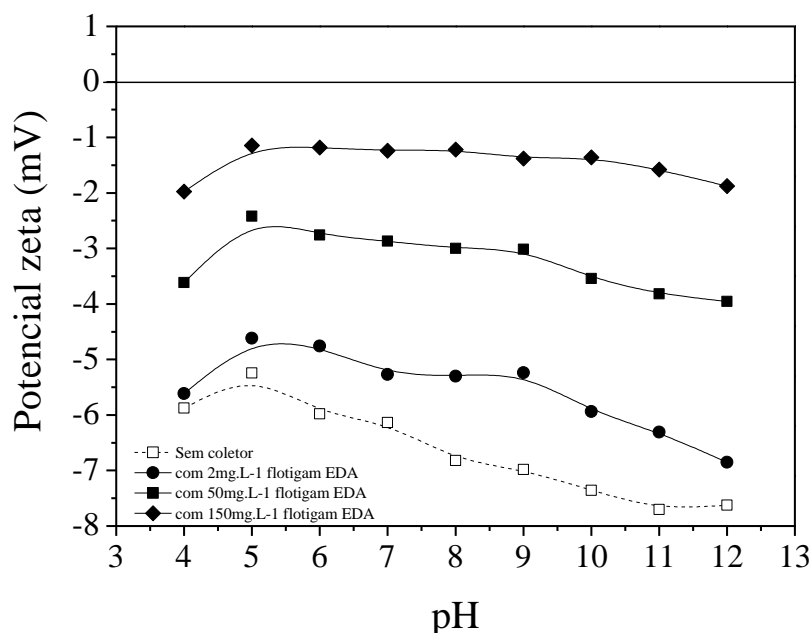


Figura IV. 7: Influência do pH no potencial zeta do precipitado na presença de 2 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ e 150mg.L⁻¹ de Flotigam EDA. Eletrólito indiferente: 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

IV. 2. 2. 3 - Influência da concentração do hidróxido de cálcio

A Figura IV. 8 apresenta a influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado na presença de diferentes concentrações de Flotigam EDA. Observa-se que o valor do potencial zeta do precipitado na presença do coletor se torna mais próximo do valor do potencial zeta do precipitado na ausência do coletor à medida que a concentração do hidróxido de cálcio aumenta, o que sugere que para todas as concentrações testadas a adsorção do coletor diminuiu com o aumento da concentração do hidróxido de cálcio. Este resultado se deve ao aumento da concentração dos íons Ca²⁺ e CaOH⁺ que competem com a amina pelos sítios negativos da superfície do mineral, reduzindo a adsorção do coletor na superfície do precipitado.

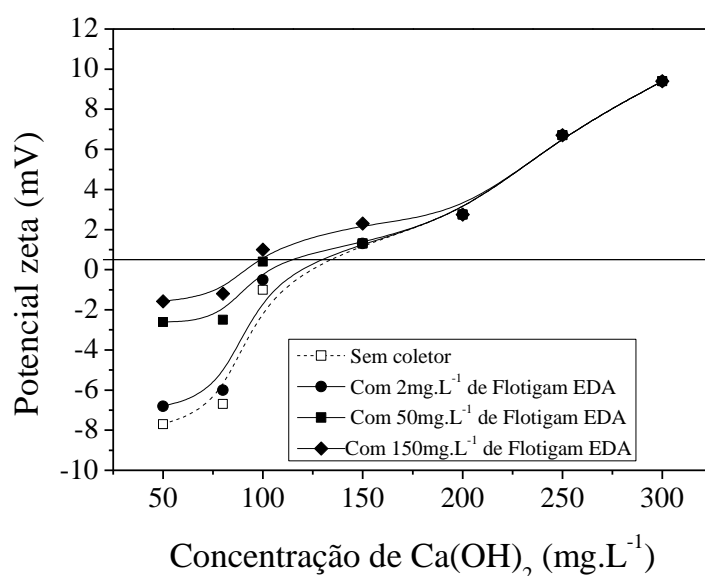


Figura IV. 8: Influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado na presença de 2 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ e 150 mg.L⁻¹ de Flotigam EDA e pH 11. Eletrólito indiferente: 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

IV. 2. 3 Medidas de potencial zeta do precipitado na presença do coletor aniônico – Oleato de Sódio

IV. 2. 3. 1 - Influência da concentração do oleato de sódio

A Figura IV. 9 apresenta a influência da concentração do oleato de sódio no potencial zeta do precipitado em pH 11. Observa-se que os valores de potencial zeta do precipitado se tornam mais negativo na presença do oleato. À medida que a concentração do oleato aumentou, o precipitado apresentou valores de potencial zeta mais negativos, passando de -7.7 mV na ausência do oleato, para -37 mV na presença de 150 mg.L⁻¹ de oleato. Este resultado sugere adsorção do oleato na superfície do precipitado, a qual foi observada para toda faixa de concentração estudada.

O aumento no valor negativo do potencial zeta do precipitado em pH 11, pode ser explicado pela adsorção dos íons e dímeros do oleato (Ol⁻ e Ol₂²⁻) nos sítios positivos da superfície do precipitado.

De acordo com a isoterma de adsorção do oleato em apatita reportada por LU *et al.* (1998), em baixas concentrações de equilíbrio de oleato (2-20 mg.L⁻¹), a adsorção do oleato foi atribuída ao mecanismo de quimissorção, interação química entre o coletor e os sítios metálicos (cálcio) superficiais da rede cristalina do precipitado.

Em concentrações de equilíbrio mais altas (> 50 mg.L⁻¹), a adsorção do oleato foi atribuída aos mecanismos de precipitação superficial e precipitação em solução com subsequente aglomeração. A interação entre os íons dissociados do oleato com os cátions do precipitado levam à formação de sais insolúveis na superfície do precipitado. Esta interação pode ser representada pela reação específica entre cátions (Ca⁺ e CaOH⁺) da superfície do precipitado com grupos aniônicos (OI⁻) do coletor, formando oleato de cálcio na superfície, de acordo com a reação (18).

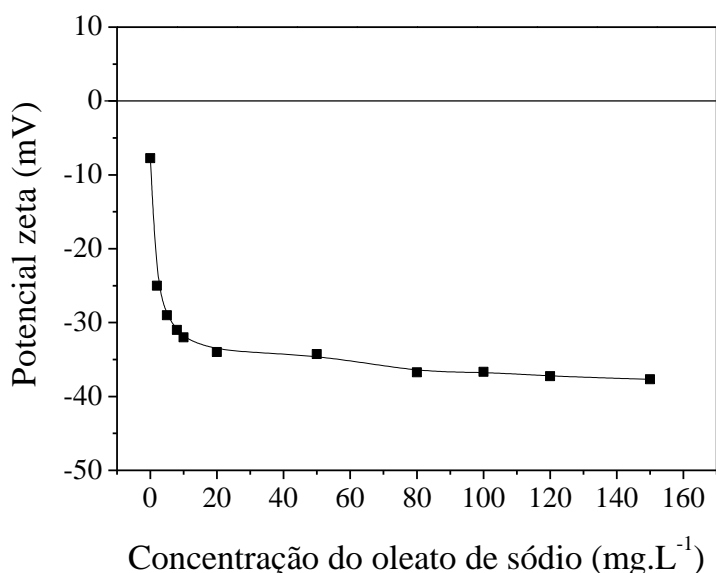


Figura IV. 9: Influência da concentração do oleato de sódio no potencial zeta do precipitado. Eletrólito indiferente: 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11.

Para que ocorra a precipitação do oleato de cálcio, é necessário que a concentração de cálcio em solução multiplicada pelo quadrado da concentração do íon oleato seja maior que o produto de solubilidade do oleato de cálcio, conforme equação abaixo:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{OI}]^2 > 2,51 \times 10^{-16} \quad (19)$$

A Tabela IV. 1 apresenta a previsão da precipitação do oleato de cálcio em solução a partir de uma concentração hipotética de cálcio de $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Observa-se que a precipitação do oleato de cálcio na interface precipitado/solução ocorre a partir da concentração de 50 mg.L^{-1} . Portanto, na faixa de concentração mais baixa do coletor ($2\text{-}20 \text{ mg.L}^{-1}$), a interação oleato/precipitado deve ocorrer predominantemente através do mecanismo de quimissorção, e na faixa de concentração mais alta do oleato ($50\text{-}150 \text{ mg.L}^{-1}$), a interação oleato/precipitado deve ocorrer predominantemente através do mecanismo de precipitação na superfície.

Tabela IV. 1: Previsão de precipitação do oleato de cálcio em solução a partir de uma concentração hipotética de cálcio de $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

Concentração Oleato (mg.L ⁻¹)	Concentração Oleato (mol.L ⁻¹)	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OI}]^2$	Previsão de Precipitação $[\text{Ca}^{2+}] [\text{OI}]^2 > 2,51 \times 10^{-16}$
2	$6,5 \times 10^{-6}$	$2,10 \times 10^{-18}$	Não ocorre precipitação
5	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-17}$	Não ocorre precipitação
8	$2,6 \times 10^{-5}$	$3,38 \times 10^{-17}$	Não ocorre precipitação
10	$3,2 \times 10^{-5}$	$5,12 \times 10^{-17}$	Não ocorre precipitação
20	$6,5 \times 10^{-5}$	$2,10 \times 10^{-16}$	Não ocorre precipitação
50	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,28 \times 10^{-15}$	Ocorre precipitação
80	$2,6 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-15}$	Ocorre precipitação
100	$3,2 \times 10^{-4}$	$5,12 \times 10^{-15}$	Ocorre precipitação
120	$3,9 \times 10^{-4}$	$7,61 \times 10^{-15}$	Ocorre precipitação
150	$4,9 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-14}$	Ocorre precipitação

IV. 2. 3. 2 - Influência do pH

A Figura IV. 10 apresenta a influência do pH no potencial zeta do precipitado na ausência e presença de 20 mg.L⁻¹ oleato de sódio. Observa-se que o potencial zeta do precipitado, na presença do oleato, se torna mais negativo em toda faixa de pH estudada, ficando mais negativo à medida que o pH aumenta. Este resultado sugere adsorção do oleato sobre o precipitado em toda faixa de pH estudada.

De acordo com o diagrama de distribuição de espécies do oleato reportado por SOMASUNDARAM *et al.* (1999) e GUAN (2009) (Figura II. 25), abaixo de pH 5, a espécie predominante está na forma molecular (HOI). Entre pH 5-9, os íons OI⁻ e o complexo H(OI)₂⁻ são as espécies predominantes e, acima de pH 9, os íons OI⁻ e os dímeros OI₂²⁻ são as espécies predominantes. Portanto, na faixa de pH entre 4 e 6, o potencial zeta torna-se mais negativo devido à adsorção de íons OI⁻ e moléculas neutras nos sítios positivos da superfície do precipitado ($\equiv\text{Ca}^+$, $\equiv\text{HPO}_4\text{Ca}^+$ e $\equiv\text{OH}_2^+$). Na faixa de pH entre 7 e 9, o potencial zeta torna-se mais negativo devido à adsorção dos íons OI⁻ e do complexo H(OI)₂⁻; já acima de pH 9 este comportamento é devido à adsorção dos íons OI⁻ e dos dímeros OI₂²⁻.

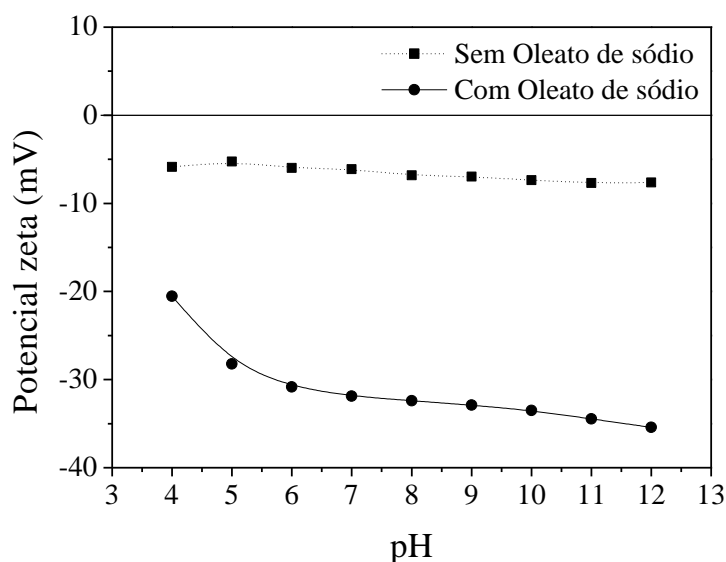


Figura IV. 10: Influência do pH no potencial zeta do precipitado na ausência e presença de 20 mg.L⁻¹ de oleato de sódio. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

IV. 2. 3. 3 - Influência da concentração do hidróxido de cálcio

A Figura IV. 11 apresenta a influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado, na ausência e presença de 20 mg.L⁻¹ de oleato de sódio em pH 11. Observa-se que, com o aumento da concentração do hidróxido de cálcio, o potencial zeta do precipitado na presença de oleato se torna mais negativo. Este resultado sugere que a adsorção do oleato de sódio aumenta com o aumento da concentração de Ca(OH)₂. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da concentração dos íons Ca²⁺ e CaOH⁺ na superfície do precipitado ativando a adsorção dos íons oleato. O aumento da adsorção de íons oleato na superfície de minerais na presença de íons cálcio foi reportado por BIBAWY e YOUSEF (1985) e SIS e CHANDER (2003) e HORTA *et al.* (2015).

Outro fator a ser considerado é a possível formação da calcita na superfície do precipitado com o aumento da concentração do hidróxido de cálcio, o que justificaria uma maior adsorção do coletor.

Segundo as isotermas de adsorção de oleato em apatita, calcita e fluorita, reportadas por LU *et al.* (1998), em baixa concentração de equilíbrio de oleato a densidade de adsorção do oleato para os três minerais foi atribuída à densidade superficial dos sítios de cálcio. Para uma concentração de equilíbrio mais elevada, a solubilidade dos minerais passa a controlar a densidade de adsorção e, portanto a adsorção do oleato sobre a calcita é maior do que sobre a apatita.

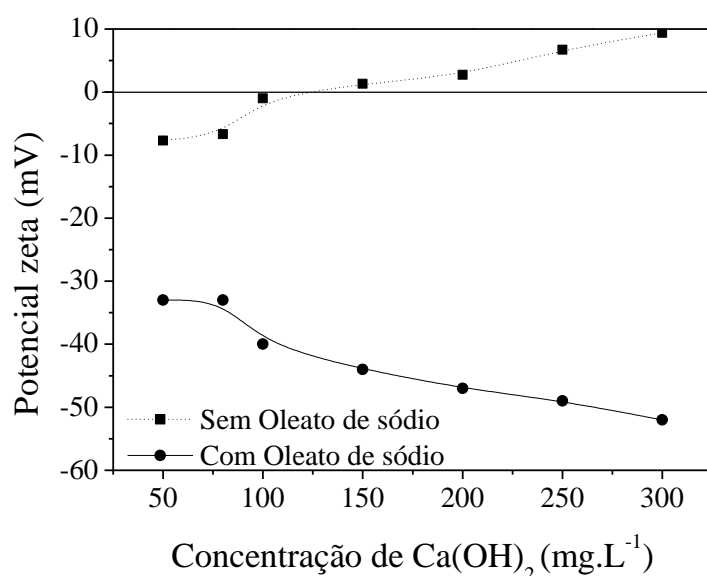


Figura IV. 11: Influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado na ausência e presença de 20 mg.L^{-1} de oleato de sódio e pH 11. Eletrólito indiferente $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

IV. 2. 4 - Medidas de potencial zeta do precipitado na presença do coletor anfótero – Sarcosinato

IV. 2. 4. 1 - Influência da concentração do Sarcosinato

A Figura IV. 12 apresenta a influência da concentração do sarcosinato no potencial zeta do precipitado em pH 11. Observa-se que o potencial zeta do precipitado tornou-se mais negativo na presença do sarcosinato, ficando mais negativo à medida que a concentração do sarcosinato aumenta, passando de $-7,7 \text{ mV}$ para $-17,3 \text{ mV}$ na ausência e presença de 150 mg.L^{-1} de sarcosinato, respectivamente. Este resultado sugere adsorção do sarcosinato na superfície do precipitado. De acordo com o diagrama de espécies do aminoácido sarcosina (Figura II. 30) em pH 11, as moléculas do sarcosinato estão com o grupamento carboxila (sítio aniônico) ativado, portanto o aumento do valor negativo do potencial zeta do precipitado pode ser atribuído a interação química entre o sítio aniônico ativado do sarcosinato com os sítios metálicos de Ca da superfície do precipitado. Acredita-se que o comportamento dos coletores

anfóteros em meio alcalino seja semelhante ao comportamento do oleato de sódio no mesmo meio.

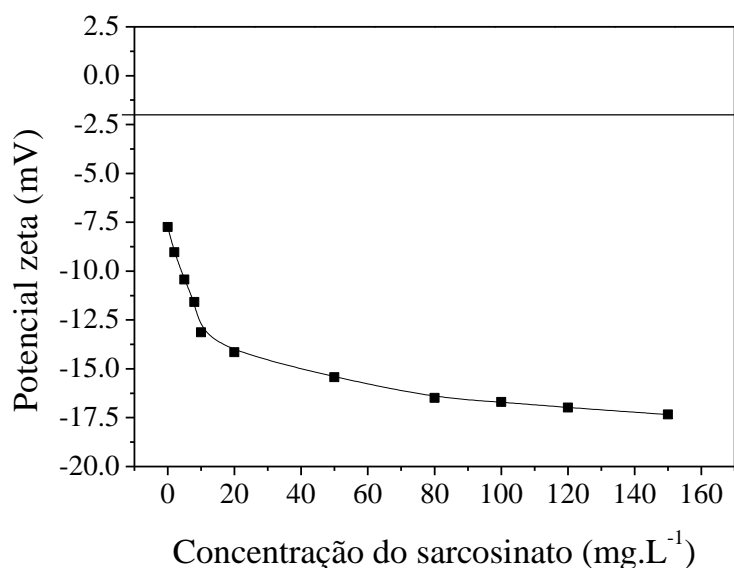


Figura IV. 12: Influência da concentração do sarcosinato no potencial zeta do precipitado. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11.

IV. 2. 4. 2 - Influência do pH

A Figura IV. 13 apresenta a influência do pH no potencial zeta do precipitado na ausência e presença de 5 mg.L⁻¹ de sarcosinato. Observa-se que o potencial zeta do precipitado na presença do sarcosinato torna-se mais negativo à medida que o pH aumenta. Este resultado sugere ainda que a adsorção do sarcosinato sobre o precipitado ocorre em toda faixa de pH estudada. De acordo com o diagrama de distribuição de espécie do aminoácido sarcosina apresentado na (Figura II. 30), na faixa de pH entre 4 e 8, as moléculas do sarcosinato, provavelmente, estão com os dois sítios polares ativados: o grupamento amino (sítio catiônico) e o grupamento carboxila (sítio aniônico). A partir de pH 8, a espécie coletora, com sítio aniônico ativado, passa a ser predominante. Portanto, o precipitado exibe carga superficial mais negativa, em toda faixa de pH, devido à interação específica entre os grupamentos ativos do sarcosinato e sítios ativos de cálcio da superfície do precipitado, sobretudo em pH > 8, onde o sítio aniônico do sarcosinato predomina no meio aquoso.

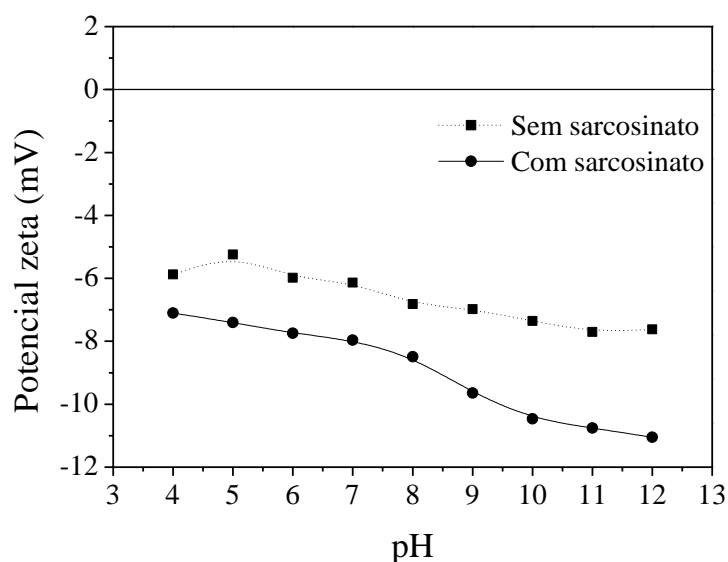


Figura IV. 13: Influência do pH no potencial zeta do precipitado na ausência e presença de 5mg.L^{-1} de sarcosinato . Eletrólito indiferente $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

IV. 2. 4. 3 - Influência da concentração do hidróxido de cálcio

A Figura IV. 14 apresenta a influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado, na ausência e presença de 5 mg.L^{-1} de sarcosinato em pH 11. Observa-se que o potencial zeta do precipitado na presença do sarcosinato torna-se mais negativo em toda faixa de concentração de hidróxido de cálcio testada. Com o aumento da concentração de hidróxido de cálcio, maior é a diferença entre os valores do potencial zeta do precipitado na ausência do sarcosinato e do precipitado na presença do sarcosinato. Este resultado sugere que o aumento da concentração de hidróxido de cálcio aumenta a adsorção do coletor sobre a superfície do precipitado, muito provavelmente devido ao aumento da concentração dos íons Ca^{2+} e CaOH^+ na superfície do precipitado, ativando a adsorção do grupamento carboxila do sarcosinato.

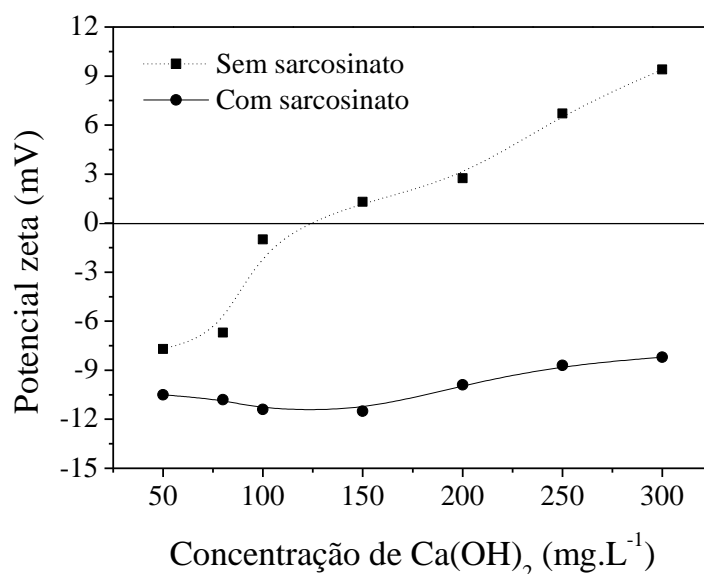


Figura IV. 14: Influência da concentração do hidróxido de cálcio no potencial zeta do precipitado na ausência e presença de 5 mg.L⁻¹ de sarcosinato. Eletrólito indiferente 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl em pH 11.

IV. 3 - Eletroflotação do fosfato na ausência e presença de coletor

IV. 3. 1 – Eletroflotação na ausência do coletor

A recuperação do fosfato através da eletroflotação do precipitado na ausência de coletor foi avaliada a partir dos parâmetros pH e concentração de hidróxido de cálcio. A Figura IV. 15 apresenta a recuperação do fosfato em função do pH. Observa-se que na faixa de pH entre 4 e 8, a recuperação do fosfato foi em torno de 20%; já a partir de pH 9, a recuperação do fosfato aumentou com o aumento do pH, atingindo 50% de recuperação em pH 12. Este aumento na recuperação do fosfato pode estar atribuído à estabilidade da hidroxiapatita em valores elevados de pH. Os estudos de SOMASUNDARAN *et al.* (1985) confirmam que a solubilidade da hidroxiapatita diminui com o aumento do pH, o que pode contribuir para o aumento na recuperação do fosfato.

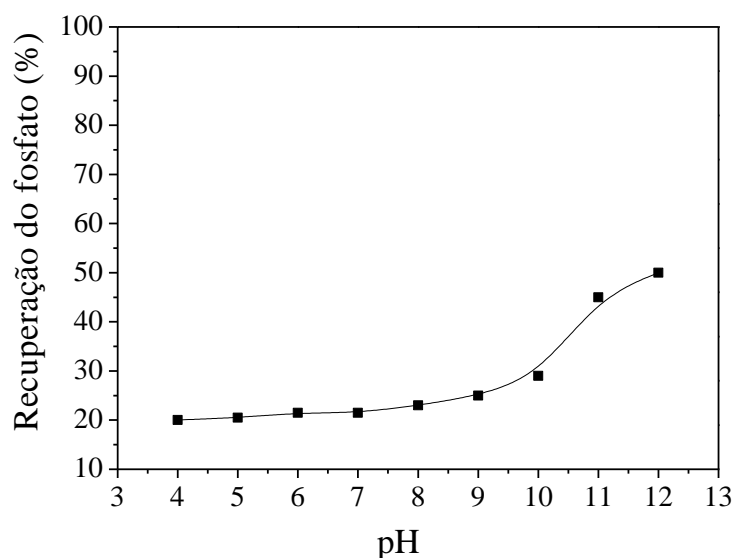


Figura IV. 15: Recuperação do fosfato em função do pH após 20min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25\text{mA}/\text{cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de $3,5\text{V}$ em solução de $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl .

Como observado na etapa de caracterização, os precipitados formados são uma mistura de hidroxiapatitas (espécies moderadamente solúveis e hidrofílicas) com diâmetro médio em torno de $5,5\ \mu\text{m}$. Devido a estas características do precipitado, supõe-se que a recuperação do fosfato através da eletroflotação em toda faixa de pH estudada se deve ao mecanismo de arraste hidrodinâmico. As partículas são arrastadas para a camada de espuma (ou zona de coleta do material flotado) pela movimentação do líquido na célula de eletroflotação. De acordo com GEORGE *et al.* (2004), as bolhas de ar geradas em células mecânicas de flotação produzem rastros hidrodinâmicos (*wakes*) na parte traseira de suas trajetórias ascendentes, os quais por sua vez podem arrastar partículas sólidas para a zona de coleta do material flotado. Ainda, quanto maior o diâmetro das bolhas (e conseqüentemente suas velocidades de ascensão), maiores serão os rastros hidrodinâmicos e também o arraste hidrodinâmico de partículas devido a este fenômeno.

Segundo os mesmos autores, o arraste hidrodinâmico possui também importância significativa na recuperação de partículas finas. Este fato ocorre devido ao fato das partículas muito pequenas (com baixa quantidade de movimento) estarem particularmente sujeitas ao movimento representado pelas linhas de fluxo

hidrodinâmico e, desta forma, ficarem suscetíveis a um arraste para a zona de coleta do flotado. WARREN (1984) afirmou que partículas menores que 10 μm são mais prováveis de serem recuperadas pelo arraste hidrodinâmico do que pela flotação real.

A Figura IV. 16 apresenta a recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio em pH 11. Observa-se que a recuperação do fosfato aumentou à medida que a concentração do hidróxido de cálcio aumentou, passando de 50% para 83,5% de recuperação do fosfato, quando a concentração do Ca(OH)_2 passou de 50 mg.L^{-1} para 300 mg.L^{-1} . Este resultado pode ser atribuído ao aumento da precipitação do fosfato com o aumento da concentração do Ca(OH)_2 , podendo, neste caso, formar um mineral de fosfato de cálcio menos solúvel, em valores elevados de pH do que a hidroxiapatita. De acordo com alguns estudos, a precipitação do fosfato em soluções aquosas é significativamente aumentada com concentrações de Ca(OH)_2 maiores do que 50 mg.L^{-1} e valores de pH maiores do que 8 (FERGUSON *et al.*, 1973, JENKINS *et al.*, 1971, ARVIN, 1983, DIAZ *et al.*, 1994). JENKINS *et al.* (1971) reportaram que uma concentração de 80 mg.L^{-1} e pH maior do que 8 foi necessário para precipitação de 80% do fosfato presente em soluções aquosas. DIAZ *et al.* (1994) reportaram que a precipitação efetiva do fosfato requer concentração de cálcio maior do que 100 mg.L^{-1} e pH 8; no entanto, valores de pH maiores do que 9 podem ser necessários para a formação de um mineral de fosfato de cálcio mais estável. De acordo com a isoterma de solubilidade para o mineral fosfato de cálcio reportada pelos mesmos autores, fosfato dicálcico dihidratado e calcita são espécies formadas na presença de concentração de cálcio acima de 50 mg.L^{-1} e pH acima de 9. Essas espécies são menos solúveis do que a hidroxiapatita, portanto, mais estáveis, o que pode contribuir para o aumento da recuperação do fosfato através do mecanismo de arraste hidrodinâmico.

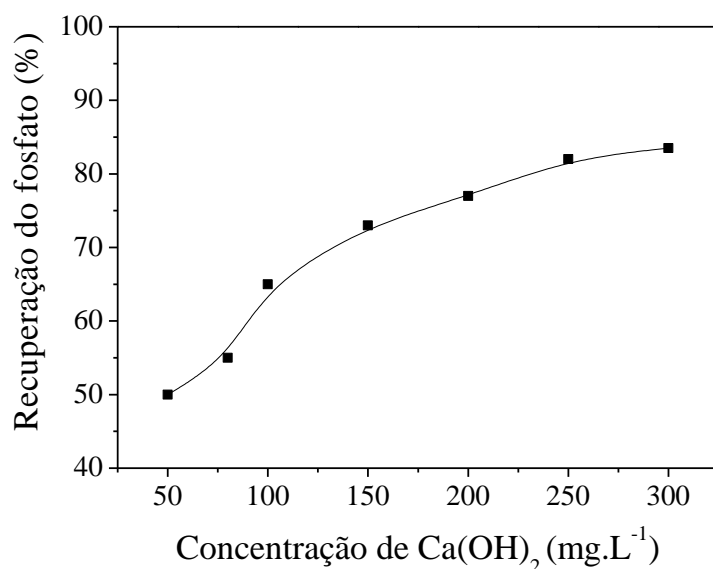


Figura IV. 16: Recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm² e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5V em solução de 0,1mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11.

IV. 3. 2 – Eletroflotação na presença do coletor catiônico – Flotigam EDA

A recuperação do fosfato através da eletroflotação do precipitado na presença de coletor catiônico foi avaliada a partir dos parâmetros concentração do coletor e do hidróxido de cálcio e pH.

A Figura IV. 17 apresenta a recuperação do fosfato em função da concentração do Flotigam EDA em pH 11. Observa-se que a recuperação do fosfato aumentou na presença de 2 mg.L⁻¹ Flotigam EDA, passando de 50% de recuperação na ausência do coletor para 70% de recuperação. A recuperação do fosfato diminuiu à medida que a concentração do coletor aumentou, reduzindo a recuperação de 70% para 59% quando a concentração do Flotigam passou de 2 mg.L⁻¹ para 150 mg.L⁻¹.

O aumento na recuperação do fosfato na presença do Flotigam EDA foi atribuído à adsorção do coletor na superfície do precipitado. Como observado na Figura IV. 6, em pH 11, as espécies dissociadas e as espécies moleculares do Flotigam EDA se adsorvem por interação eletrostática em sítios superficiais negativos do precipitado, tornando-o hidrofóbico, portanto mais flotável. À medida que a concentração do

coletor aumenta, a hidrofobicidade do precipitado diminui com a formação de uma segunda camada de amina, a qual expõe a parte polar da sua molécula para a solução, o que justifica a redução na recuperação do fosfato.

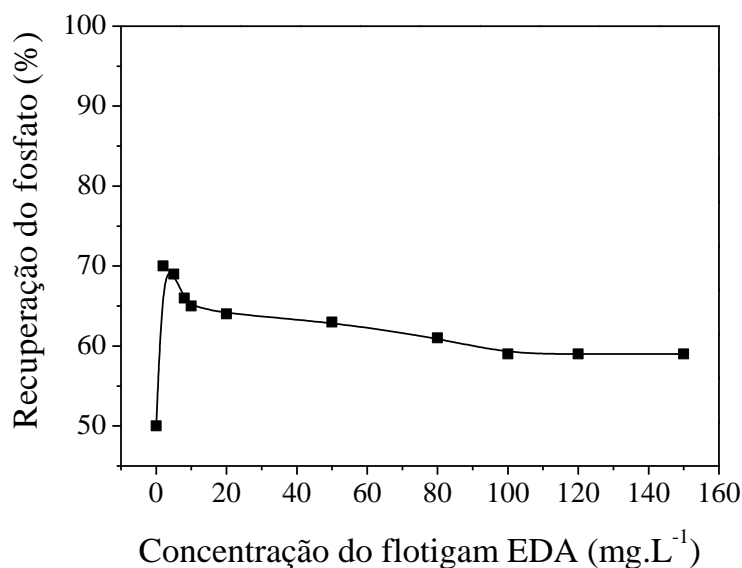


Figura IV. 17: Recuperação do fosfato em função da concentração do Flotigam EDA após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm² e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5V em solução de 0,1mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11.

A Figura IV. 18 apresenta a recuperação do fosfato em função do pH na ausência e na presença de 2 mg.L⁻¹ do Flotigam EDA. Observa-se que, na presença do Flotigam EDA, a recuperação do fosfato aumentou para toda faixa de pH estudada. O aumento na recuperação do fosfato deve-se ao aumento da flotabilidade do precipitado na presença do Flotigam EDA em toda faixa de pH. Como observado na Figura IV. 7, até pH 10,6, o aumento na recuperação do fosfato está atribuído a adsorção de espécies dissociadas do Flotigam EDA (RNH_3^+ , $(\text{RNH}_2\text{RNH}_3)^+$ e $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$) em sítios superficiais negativos, através de ligações de hidrogênio, tornando a superfície do precipitado hidrofóbica, portanto mais flotável. A partir de pH 10,6, o aumento na recuperação do fosfato pode ser atribuída a adsorção de espécies moleculares (RNH_2) e também de espécies dissociadas. Como a concentração das espécies dissociadas é baixa nesta faixa de pH, supõe-se que o precipitado formado necessite de pequenas quantidades destas espécies para se tornar suficientemente hidrofóbica, justificando a recuperação de 76,5% do fosfato.

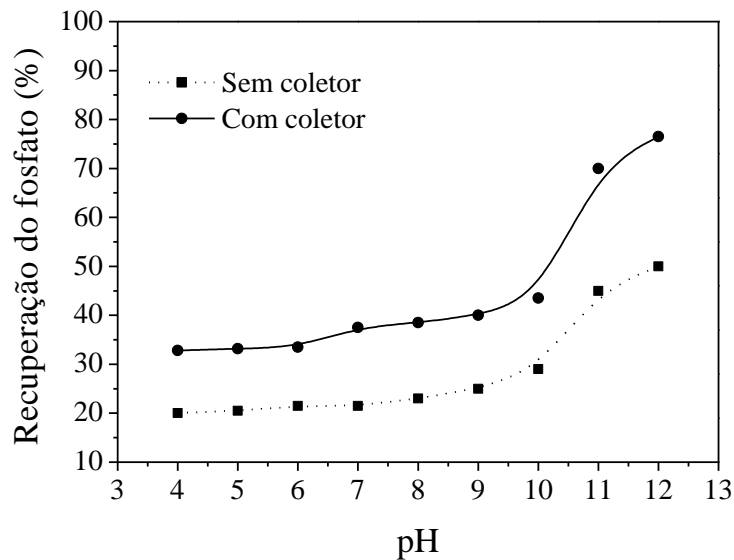


Figura IV. 18: Recuperação do fosfato em função do pH na presença de 2 mg.L^{-1} de Flotigam EDA após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25 \text{ mA/cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de $3,5 \text{ V}$ em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

A Figura IV. 19 apresenta a recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio na ausência e na presença de 2 mg.L^{-1} de Flotigam EDA em pH 11. Observa-se que a recuperação do fosfato na presença do coletor aumentou apenas na faixa de concentração entre 50 e 150 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 .

Como observado na Figura IV. 8 o aumento da concentração de cálcio diminui a adsorção do Flotigam EDA na superfície do precipitado. Desta forma, à medida que a concentração do Ca(OH)_2 aumenta, a flotabilidade do precipitado, na presença do Flotigam aproxima-se da flotabilidade do precipitado na ausência do coletor. Assim, o uso do Flotigam EDA para maior recuperação do fosfato em elevadas concentrações de cálcio não se justifica.

Diversos autores têm chamado a atenção para a importância da presença de cátions inorgânicos na flotação com amina (SCOTT e SMITH, 1993, DEMIR *et. al.*, 2001). SIRKECI (2000) estudou a separação pirita/calcopirita com uma tioetilaminahexil e observou uma redução na flotação de ambos os minerais quando o Ca(OH)_2 foi usado como regulador de pH. O efeito foi atribuído à adsorção do Ca^{2+} na superfície dos minerais. SCOTT e SMITH (1993) mostraram que o íon Ca^{2+} é um forte

competidor da amina pelos sítios da superfície mineral. Um efeito depressor importante foi observado na presença de 10^{-1} M de CaCl_2 . EL-SALMANY *et al.* (1993) observaram um efeito negativo dos íons Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} na flotação de feldspato.

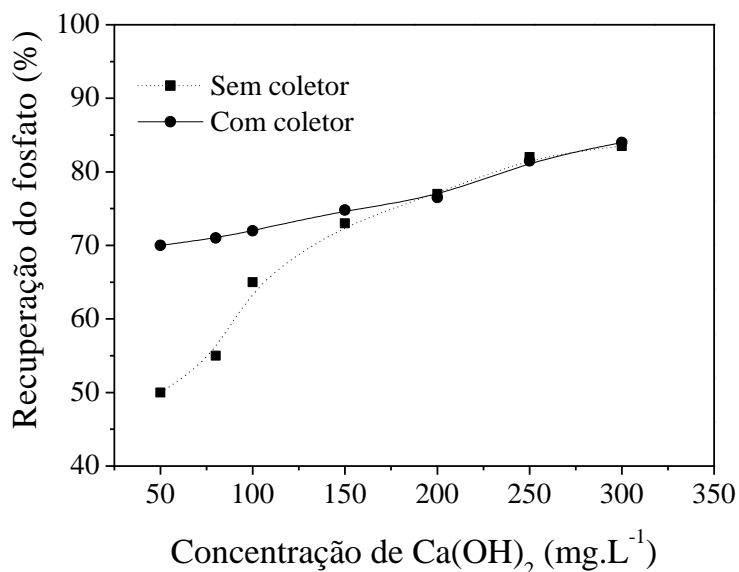


Figura IV. 19: Recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio na ausência e na presença de 2 mg.L^{-1} de Flotigam EDA após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25 \text{ mA/cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de $3,5 \text{ V}$, solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl e $\text{pH } 11$.

IV. 3. 3 – Eletroflotação na presença do coletor aniônico – Oleato de sódio

A recuperação do fosfato através da eletroflotação do precipitado na presença de coletor aniônico foi avaliada em função dos parâmetros concentração do coletor, pH e concentração de hidróxido de cálcio.

A Figura IV. 20 apresenta a recuperação do fosfato em função da concentração do oleato de sódio em $\text{pH } 11$. Observa-se que a recuperação do fosfato aumenta na faixa entre 2 e 20 mg.L^{-1} de oleato. A partir de 20 mg.L^{-1} , a recuperação do fosfato diminui à medida que a concentração do oleato aumenta, aproximando-se do valor de recuperação do fosfato encontrado na ausência do coletor.

O aumento na recuperação do fosfato na presença do oleato está atribuído à adsorção de íons oleato sobre a superfície dos precipitados. Como observado na Figura IV. 9, na faixa menos concentrada do oleato ($2\text{-}20 \text{ mg.L}^{-1}$), a adsorção deve-se ao

mecanismo de quimissorção. Este tipo de interação química trata-se de uma adsorção específica e, portanto, de difícil dessorção. Por ser uma interação direta coletor/sítio interfacial, espera-se que ocorra em monocamada. Entende-se que os grupos polares do coletor estão orientados para a superfície do precipitado e as cadeias hidrocarbônicas estão orientadas para a solução, formando hemimicelas e tornando a superfície do precipitado hidrofóbica e, portanto, mais flotável, justificando elevada recuperação de 90% do fosfato na presença de 20 mg.L⁻¹ de oleato.

A partir da concentração de 20 mg.L⁻¹ a adsorção do oleato passa a ser função da sua precipitação, neste tipo de mecanismo a adsorção é fraca, já que o sal coloidal agrega-se à superfície do precipitado por forças atrativas de van der Waals e, portanto, de fácil dessorção, o que justifica a redução na flotabilidade do precipitado, e consequentemente, a diminuição na recuperação do fosfato, chegando a valores próximos ao encontrado para recuperação do fosfato na ausência do coletor. Além disso, vários estudos (ANTII e FORSSBERG, 1989, HANUMANTHA RAO *et al.*, 1990, HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991) reportaram que em pH 11 as isotermas de adsorção do oleato na superfície da apatita indicaram formação de uma bicamada de oleato na superfície da apatita, antes da precipitação do oleato de cálcio na solução. A formação de uma bicamada superficial está relacionada com a redução na recuperação da flotação, devido ao fato de que a segunda camada do coletor é formada da ligação entre as duas cadeias de hidrocarbonetos do reagente, deixando a cabeça polar do coletor em contato com a solução, o que torna a superfície do mineral novamente hidrofílica e, portanto, menos flotável.

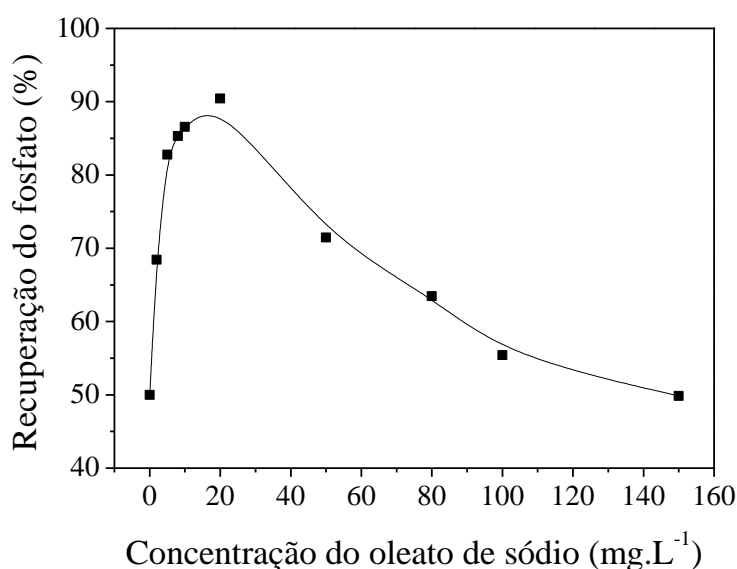


Figura IV. 20: Recuperação do fosfato em função da concentração do oleato de sódio após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm² e diferença de tensão aplicada a célula de 3,5 V em solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11.

A Figura IV. 21 apresenta a recuperação do fosfato em função do pH na ausência e na presença de 20 mg.L⁻¹ de oleato de sódio. Observa-se que a recuperação do fosfato aumentou, na presença do oleato, em toda faixa de pH estudada. Assim como na ausência do coletor, a recuperação do fosfato na presença do coletor aumentou à medida que o pH foi aumentado. Este aumento na recuperação do fosfato na presença do oleato pode ser atribuído ao aumento da flotabilidade do precipitado devido à adsorção do oleato na superfície do precipitado em toda faixa de pH estudada. Na faixa de pH entre 4 e 6, o aumento na recuperação do fosfato se deve à quimissorção dos íons e moléculas do oleato orientados para o precipitado e com as cadeias hidrocarbônicas orientadas para a solução, formando hemimicelas e tornando a superfície hidrofóbica. Na faixa de pH entre 7 e 9, o aumento na recuperação do fosfato pode ser atribuído à formação de hemimicelas pela coadsorção de espécies iônicas da solução, uma vez que nesse pH o íon oleato (OI⁻) e o complexo H(OI)₂⁻ estão presentes. A partir de pH 10, o aumento na recuperação do fosfato deve-se a adsorção dos íons oleato e dímeros, assim como OH⁻ na superfície do precipitado. Acredita-se que a elevada recuperação do fosfato acima do pH 10, atingindo 93% de recuperação em pH 12, pode ser justificada pela formação do hidroxí-complexo de cálcio, CaOH⁺, que se adsorve no precipitado carregado

negativamente formando um filme em largos trechos da superfície com sítios reativos para adsorção do coletor. Este comportamento também foi observado por BARROS (2005) que mostrou este fato para as apatitas primária e secundária, originárias do depósito de Salitre em Patrocínio/MG, e por GUIMARÃES (1997) que também observou a flotabilidade em várias apatitas do depósito Alcalino Carbonatítico do Barreiro, Araxá-MG, com sabão de óleo de arroz, composto por ácidos graxos, dentre eles, o ácido oleico.

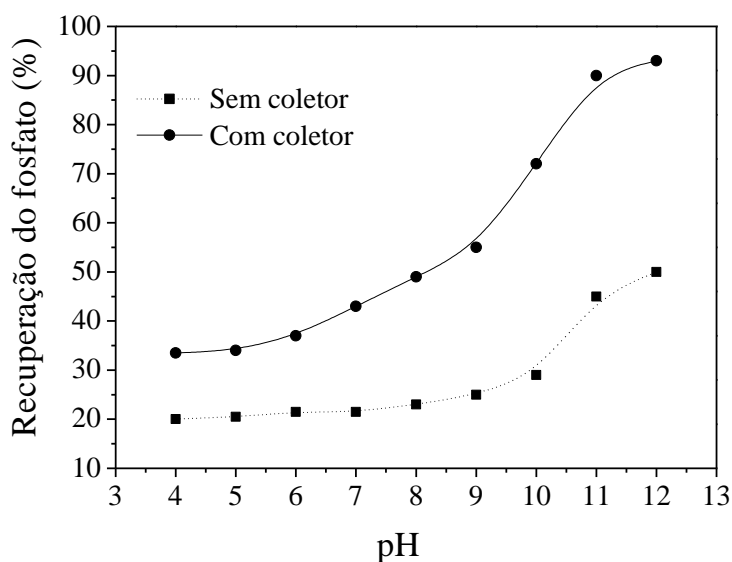


Figura IV. 21: Recuperação do fosfato em função do pH na ausência e na presença de 20 mg.L^{-1} de oleato após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25 \text{ mA/cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de $3,5 \text{ V}$, solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

A Figura IV. 22 apresenta a recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio na ausência e na presença de 20 mg.L^{-1} de oleato em pH 11. Observa-se que, na presença do oleato, a recuperação do fosfato aumentou em toda faixa de concentração de Ca(OH)_2 testada. Assim como observado para recuperação do fosfato na ausência do coletor, na presença do coletor a recuperação do fosfato aumentou à medida que a concentração do Ca(OH)_2 foi aumentada, passando de 90% para 100% de recuperação quando a concentração de Ca(OH)_2 passou de 50 para 300 mg.L^{-1} . Este aumento na recuperação pode ser atribuído ao aumento da adsorção dos íons e dímeros oleato na superfície do precipitado, visto que, com o aumento da

concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mais sítios Ca^{2+} e CaOH^+ estão disponíveis na superfície do precipitado para adsorção do oleato, conforme discutido na Figura IV. 11. OLIVEIRA e PERES (2010) mostraram que a presença de cálcio em meio alcalino pode influenciar significativamente o comportamento da flotação de minérios fosfáticos. Segundo os autores, o hidróxi-complexo CaOH^+ se adsorvem especificamente na superfície dos minerais ativando a adsorção do oleato e aumentando a recuperação na flotação.

Levando em consideração que com o aumento da concentração do hidróxido de cálcio, espécies mais estáveis, como a calcita, podem estar sendo formadas, o aumento da recuperação do fosfato também pode ser atribuído à maior adsorção do oleato na superfície da calcita do que na superfície da hidroxiapatita.

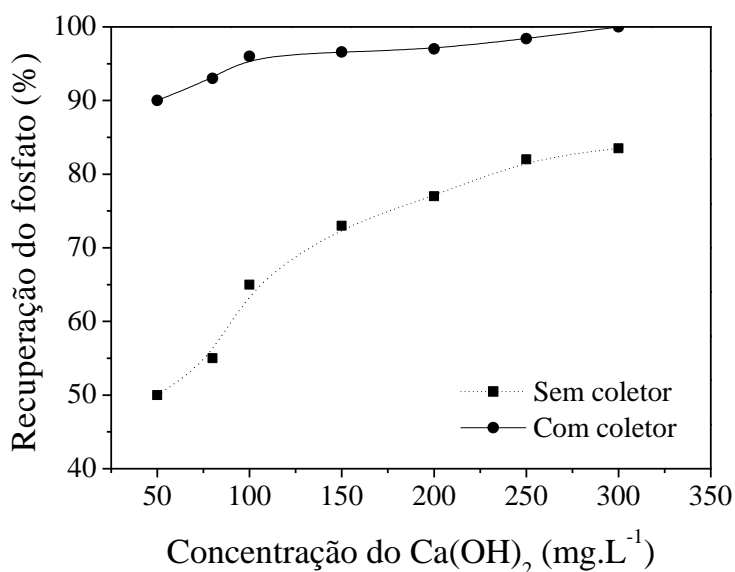


Figura IV. 22: Recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio na ausência e na presença de 20 mg.L^{-1} de oleato após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente $6,25 \text{ mA/cm}^2$ e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl e pH 11.

IV. 3. 4 – Eletroflotação na presença de coletor anfótero – Sarcosinato

A recuperação do fosfato através da eletroflotação do precipitado na presença de coletor anfótero foi avaliada a partir dos parâmetros concentração do coletor, pH e concentração de hidróxido de cálcio.

A Figura IV. 23 apresenta a recuperação do fosfato em função da concentração do sarcosinato em pH 11. Observa-se que, na presença do sarcosinato, o comportamento da recuperação foi muito parecido com o comportamento da recuperação do fosfato na presença do oleato. A recuperação do fosfato aumentou na faixa menos concentrada do coletor (2-10 mg.L⁻¹) e, a partir de 10 mg.L⁻¹, a recuperação do fosfato diminuiu à medida que a concentração do sarcosinato foi aumentado, aproximando-se do valor de recuperação do fosfato encontrado na ausência do coletor. A maior recuperação foi obtida nas concentrações de 5, 8 e 10 mg.L⁻¹, quando a recuperação passou de 50%, na ausência do coletor, para 80% na presença do mesmo. Esse aumento na recuperação pode ser atribuído ao aumento da flotabilidade do precipitado devido à adsorção do sítio aniônico ativo do sarcosinato na superfície do precipitado. Acredita-se que na faixa menos concentrada do sarcosinato, a interação química entre o coletor e o precipitado seja de uma adsorção específica e, portanto, de difícil dessorção. Já com aumento da concentração, acredita-se que um sal insolúvel possa estar sendo formado, o qual se agrega à superfície do precipitado a partir de uma adsorção mais fraca e, portanto, de fácil dessorção, diminuindo a flotabilidade do precipitado e conseqüentemente a recuperação do fosfato.

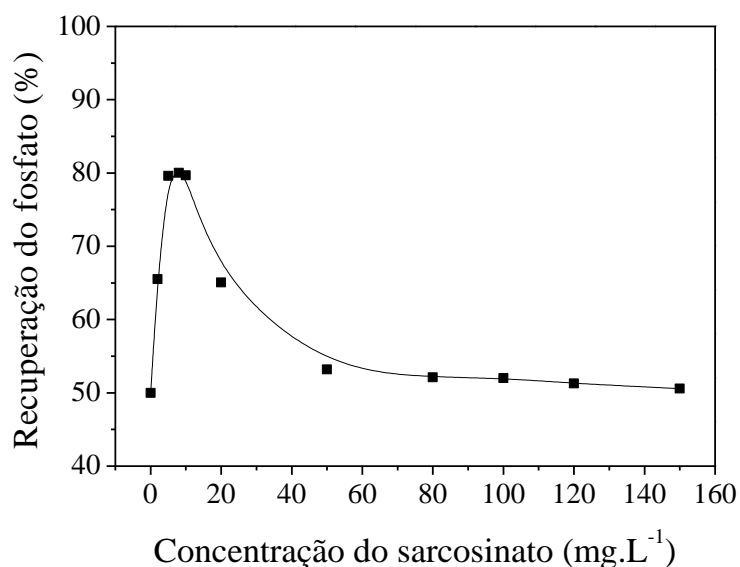


Figura IV. 23: Recuperação do fosfato em função da concentração do sarcosinato após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm² e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11.

A Figura IV. 24 apresenta a recuperação do fosfato em função do pH na ausência e presença de 5 mg.L⁻¹ de sarcosinato. Observa-se que a recuperação de fosfato aumentou em toda faixa de pH estudada na presença do sarcosinato. Assim como na ausência do coletor, a recuperação do fosfato na presença do sarcosinato aumentou à medida que o pH foi aumentado, passando de 40% para 86% de recuperação quando o pH foi elevado de 4 para 12. O aumento na recuperação do fosfato na presença do sarcosinato pode ser atribuído ao aumento da flotabilidade da partícula devido à adsorção dos grupamentos ativos do sarcosinato sobre os sítios ativos positivos do precipitado, em toda faixa de pH, como observado na Figura IV. 13. Nota-se que os maiores valores de recuperação do fosfato ocorrem acima de pH 8, região onde o grupamento carboxila (sítio aniônico ativo) do sarcosinato é predominante, provocando maior flotabilidade. O melhor resultado, 86%, foi obtido em pH 12, acredita-se que este resultado possa ser atribuído à presença do hidroxí-complexo CaOH⁺ na superfície do precipitado, podendo ativar a adsorção do coletor e aumentar a flotabilidade do precipitado e a recuperação do fosfato.

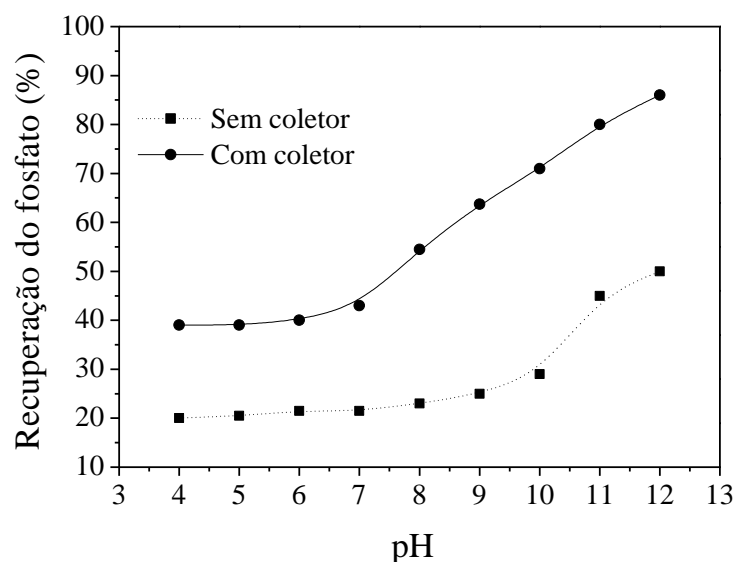


Figura IV. 24: Recuperação do fosfato em função do pH na ausência e presença de 5 mg.L⁻¹ de sarcosinato após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm² e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

A Figura IV. 25 apresenta a recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio na ausência e presença de 5 mg.L⁻¹ de sarcosinato em pH 11. Observa-se que a recuperação do fosfato na presença do sarcosinato aumentou em toda faixa de concentração do Ca(OH)₂ testada. Assim como observado na ausência do coletor, a recuperação do fosfato na presença do sarcosinato aumentou à medida que a concentração do Ca(OH)₂ foi aumentada, passando de 80% para 96% de recuperação quando a concentração de Ca(OH)₂ passou de 50 para 300 mg.L⁻¹. Este aumento na recuperação do fosfato pode ser atribuído ao aumento da adsorção do grupamento carboxila (sítio aniônico ativo) na superfície do precipitado, visto que com o aumento da concentração do Ca(OH)₂ mais sítios Ca²⁺ e CaOH⁺ estão disponíveis na superfície do precipitado para adsorção do coletor, conforme apresentado na Figura IV. 14.

O uso do sarcosinato como coletor possibilitou maior recuperação de fosfato quando comparado com o uso do Flotigam EDA. Este comportamento pode ser atribuído à melhor adsorção do anion ativo do sarcosinato sobre a superfície do precipitado. Já quando comparado com o uso do oleato de sódio como coletor, a recuperação de fosfato foi menor com o uso do sarcosinato como coletor. Segundo os

estudos de HIRVA e TIKKA (2002), o anion sarcosina é capaz de formar quelatos tridentados através do oxigênio do carboxilato e o oxigênio da carbonila, enquanto que o oleato só pode formar complexos bidentados. O fato de formar uma ligação tridentada faz com que o sarcosinato necessite de mais espaço na superfície do mineral do que o íon oleato. Esse fato resulta em uma menor cobertura da superfície das partículas minerais pelo sarcosinato, o que resulta em menor flotabilidade e, conseqüentemente, menor recuperação do fosfato em relação ao oleato.

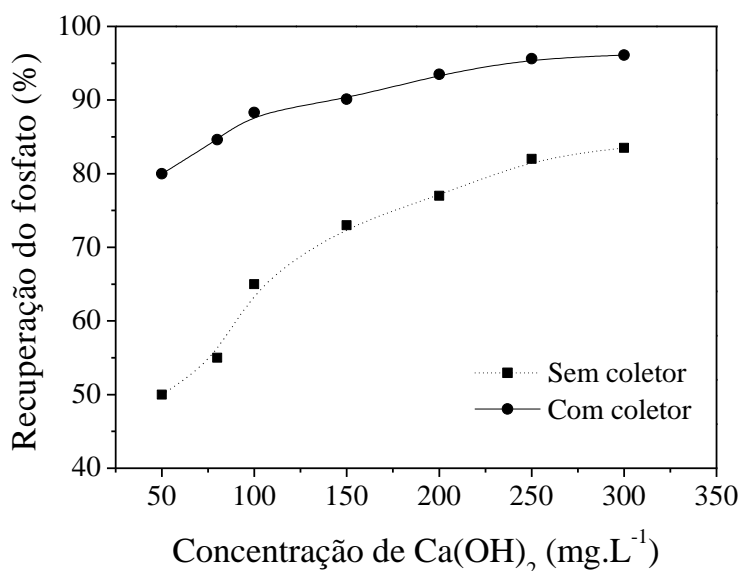


Figura IV. 25: Recuperação do fosfato em função da concentração do hidróxido de cálcio na ausência e presença de 5 mg.L⁻¹ de sarcosinato após 20 min de eletroflotação com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm² e diferença de tensão aplicada na célula de 3,5 V em solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl a pH 11.

IV. 4 - Sistema de ciclos de eletroflotação

A Figura IV. 26 apresenta a recuperação do fosfato em função do número de ciclos de eletroflotação em série, na ausência e presença dos diferentes coletores testados. Observa-se que, na ausência do coletor, a recuperação do fosfato aumenta com o número de ciclos de eletroflotação, atingindo 100% de recuperação após seis ciclos. Na presença do Flotigam EDA o comportamento foi semelhante, a recuperação do fosfato aumentou com o número de ciclos, atingindo recuperação de 100% após 5 ciclos de eletroflotação. O mesmo comportamento é observado na presença do sarcosinato, no

entanto, com apenas três ciclos de eletroflotação foi possível recuperação de 100% do fosfato. Na presença do oleato, o sistema de reciclos de eletroflotação não contribuiu para o aumento na recuperação do fosfato, quatro ciclos foram testados e a recuperação manteve-se em torno de 90%. Este comportamento pode estar atribuído à sensibilidade do oleato a concentração de cátions em solução, enquanto, o sarcosinato interagiu preferencialmente com os cátions de superfície. Outro fator a ser considerado é a cinética de flotação, na presença do oleato a cinética é mais rápida do que a cinética na presença do sarcosinato e do flotigam EDA.

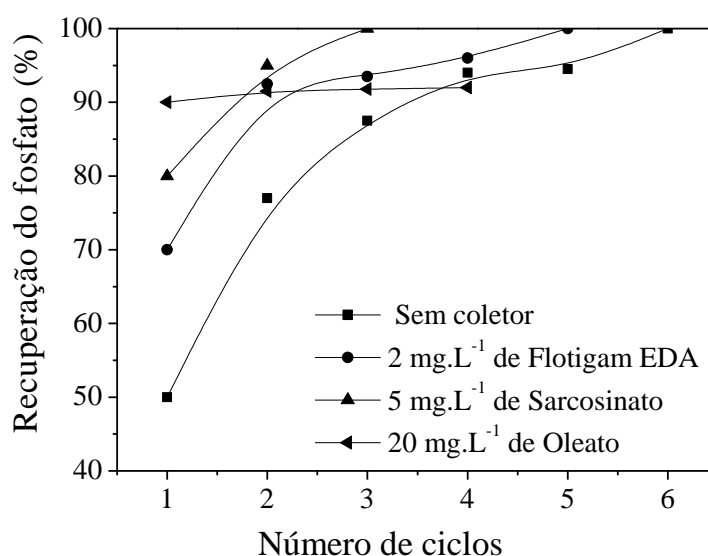


Figura IV. 26: Recuperação do fosfato em função de ciclos em série de eletroflotação na ausência e presença de 2 mg.L⁻¹ de Flotigam EDA, 5 mg.L⁻¹ de Sarcosinato e 20 mg.L⁻¹ de oleato . Ciclos de 20 min de eletroflotação na presença de 50 mg.L⁻¹ de Ca(OH)₂ com uma densidade de corrente 6,25 mA/cm² e diferença de tensão aplicada a célula de 3,5 V em solução de 0,1mol.L⁻¹ de NaCl e pH 11.

IV. 5 - Estudos Eletroquímicos

IV. 5. 1 – Determinação e avaliação de parâmetros que influenciam no tamanho das bolhas geradas na célula de eletroflotação

A Figura IV. 27 apresenta o diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas na célula de eletroflotação com eletrodos de aço inox 316, em forma de tela e

titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo, respectivamente, e solução em pH 11. Observa-se que o tamanho médio das bolhas geradas está em torno de 40 μm . Este resultado está de acordo com os resultados reportados por VENKATACHALAM *et al.* (1992), BURNS *et al.* (1997), CHEN (2004) e GONZALES *et al.* (2013).

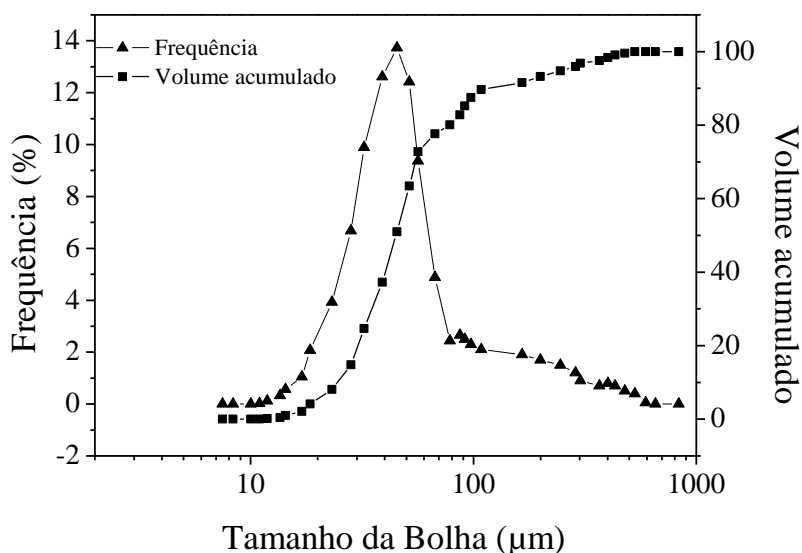


Figura IV. 27: Diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas por eletrodos de aço inox 316 em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo respectivamente. Densidade de corrente de $14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, solução de NaCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH 11, método de análise difração a laser.

Alguns estudos têm reportado que os parâmetros pH, densidade de corrente, material, geometria e polimento do eletrodo, bem como tipo e concentração do eletrólito suporte influenciam diretamente o tamanho das bolhas geradas por eletroflotação (KETKAR *et al.*, 1991, VENKATACHALAM, 1992, CHEN, 2004, BEN MANSOUR *et al.*, 2007, SARKAR *et al.*, 2010). No presente estudo, parâmetros como pH, densidade de corrente, geometria e polimento do eletrodo foram avaliados.

IV. 5. 1. 1 – Influência do pH no tamanho de bolha

A Figura IV. 28 apresenta o diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas na célula de eletroflotação, com eletrodos de aço inox 316, em forma de tela e

titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo, respectivamente, em diferentes valores de pH. Observa-se que, com o aumento do pH, o tamanho médio das bolhas apresenta valores menores. Para pH 4 e pH 6, o diâmetro médio das bolhas (d_{50}) está em torno de 50 μm , em pH 8 o (d_{50}) das bolhas está em torno 40 μm , e em pH 10 e em 12, o (d_{50}) das bolhas atinge valores em torno de 35 μm

Alguns estudos mostram que pequenas bolhas de hidrogênio são obtidas em pH neutro ou levemente alcalino, e que o tamanho das bolhas de oxigênio de menor diâmetro são obtidas em pH levemente ácido e crescem com o aumento do valor do pH (BRANDON e KELSALL, 1985, VENKATACHALAM *et al.*, 1992, BEN MANSOUR *et al.*, 2007, MONTES-ATENAS *et al.*, 2010).

De acordo com VENKATACHALAM *et al.* (1992) a variação do tamanho das bolhas segue uma tendência oposta ao excesso de íons, isto é, em meio alcalino, em que a concentração dos íons OH^- é maior, as bolhas de ar de hidrogênio são menores em comparação às de oxigênio. O inverso é verdadeiro em meio ácido, maiores concentrações de íons H^+ , menores as bolhas de oxigênio. Segundo os autores, em meio alcalino as bolhas de hidrogênio são de aproximadamente 20 μm , enquanto que as bolhas de oxigênio podem ser de até 200 μm .

Como o método utilizado, difração a laser, mede o diâmetro médio das bolhas geradas tanto no catodo quanto no anodo (hidrogênio, oxigênio e eventualmente cloro), medições utilizando o método de imagem foram realizadas a fim de compreender melhor o comportamento do tamanho das bolhas de hidrogênio e oxigênio em função do pH separadamente.

A Figura IV. 29 apresenta o diâmetro médio de Sauter das bolhas de hidrogênio (A) e oxigênio (B) em função do pH, pelo método de análise de imagem. Observa-se que à medida que o pH aumenta, o diâmetro médio de Sauter das bolhas de hidrogênio apresenta uma leve redução nos valores, passando de 35 μm para 32.5 μm , e o diâmetro médio de Sauter das bolhas de oxigênio aumenta, passando de 32 μm para 46 μm , quando o pH passa de 2 para 12. Este comportamento está em concordância com os estudos de VENKATACHALAM *et al.* (1992), que diz que a variação do tamanho das bolhas segue uma tendência oposta ao excesso de íons H^+ e OH^- .

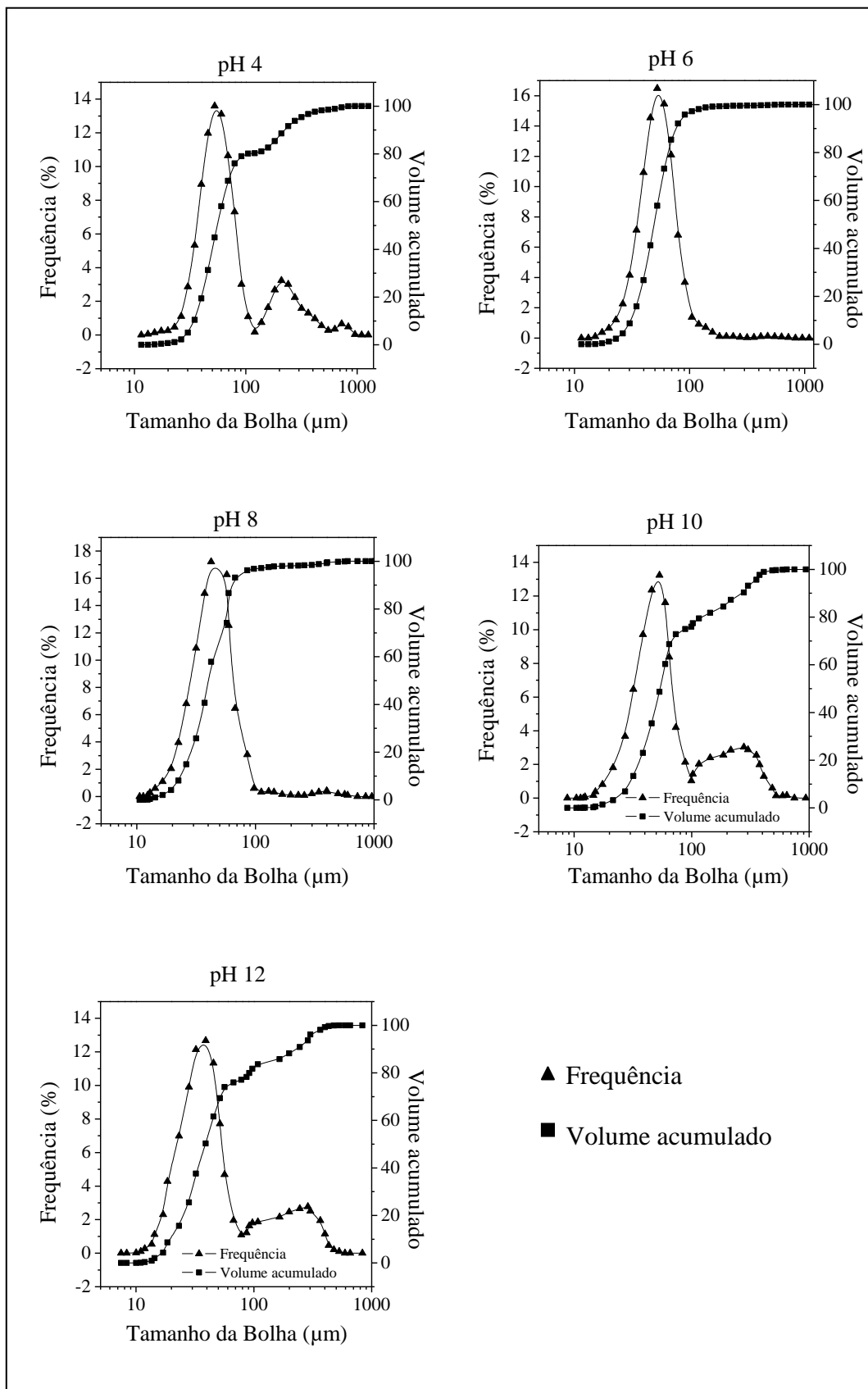


Figura IV. 28: Diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas por eletrodos de aço inox 316 em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo

e anodo respectivamente em diferentes de pH. Densidade de corrente de 14 mA.cm^{-2} , solução de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Método de análise difração a laser.

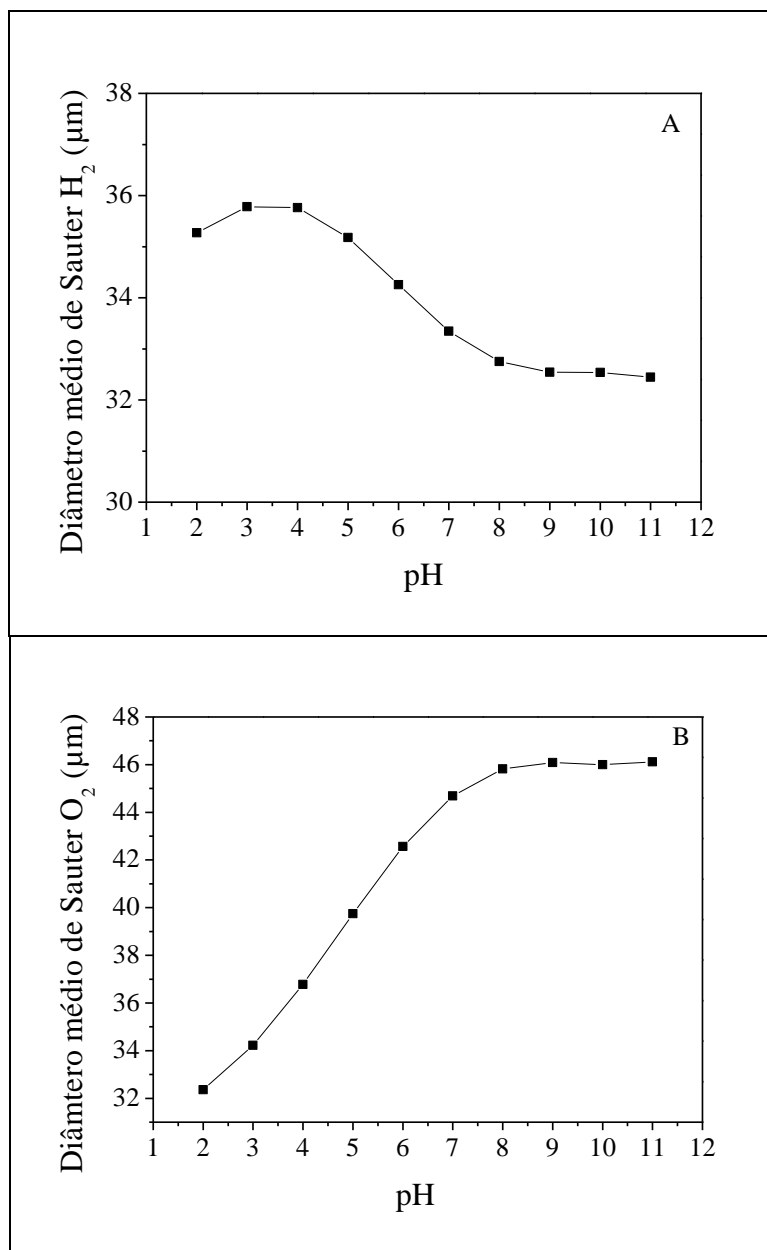


Figura IV. 29: Diâmetro médio de Sauter das bolhas de hidrogênio (A) e oxigênio (B) geradas por eletrodos de aço inox 316 em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo, respectivamente, em diferentes pH. Densidade de corrente de 14 mA.cm^{-2} , solução de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Método análise de imagem.

Comparando os dois métodos, observa-se que o diâmetro médio das bolhas apresenta-se em torno de 30-50 μm , no entanto o comportamento observado utilizando o método de difração a laser foi similar ao observado pelo método de análise de imagem para as bolhas de hidrogênio, ou seja, à medida que o pH aumentou o diâmetro médio das bolhas diminuiu. Este comportamento pode estar atribuído ao número de bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas. A Figura IV. 30 apresenta a imagem das bolhas de hidrogênio no catodo (A) e das bolhas de oxigênio no anodo (B).

Observa-se que o número de bolhas de H_2 geradas é maior que o número de bolhas de O_2 geradas, o que pode influenciar na medida do diâmetro médio das bolhas utilizando o método de difração a laser, visto que neste método a medição é feita com as bolhas em solução.

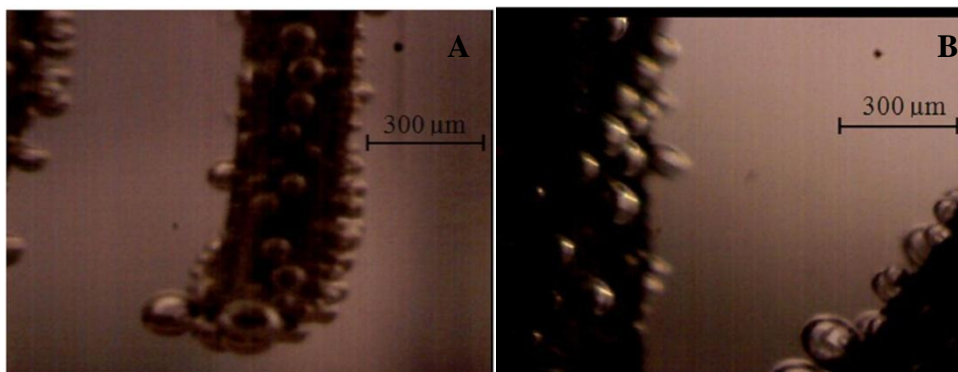


Figura IV. 30: Imagem das bolhas de hidrogênio geradas no catodo de aço inox 310 em forma de tela (A) e das bolhas de oxigênio geradas no anodo de titânio revestido com oxido de rutênio (B). Densidade de corrente de 14 mA.cm^{-2} , solução de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 11.

IV. 5. 1. 2 – Influência da densidade de corrente no tamanho de bolha

A Figura IV. 31 apresenta o diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas na célula de eletroflotação com eletrodos de aço inox 316, em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo, respectivamente, em diferentes valores de densidade de corrente. Observa-se que as curvas de distribuição do tamanho das bolhas deslocam-se para esquerda, à medida que a densidade de corrente é aumentada, indicando menor tamanho médio das bolhas com o aumento da densidade de corrente.

O tamanho médio das bolhas (d_{50}) diminuiu para valores em torno de 30 μm quando a densidade de corrente passou de 14 $\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ para 23 e 40 $\text{mA}\cdot\text{cm}^2$, atingindo valores menores do que 30 μm para densidade de corrente de 60 e 77 $\text{mA}\cdot\text{cm}^2$.

Este resultado corrobora com os resultados de KETKAR *et al.* (1991), VENKATACHALAM *et al.* (1992), SARKAR *et al.* (2010) e GONZALES *et al.* (2013) que concluíram que o aumento da densidade de corrente provoca a diminuição do tamanho das bolhas.

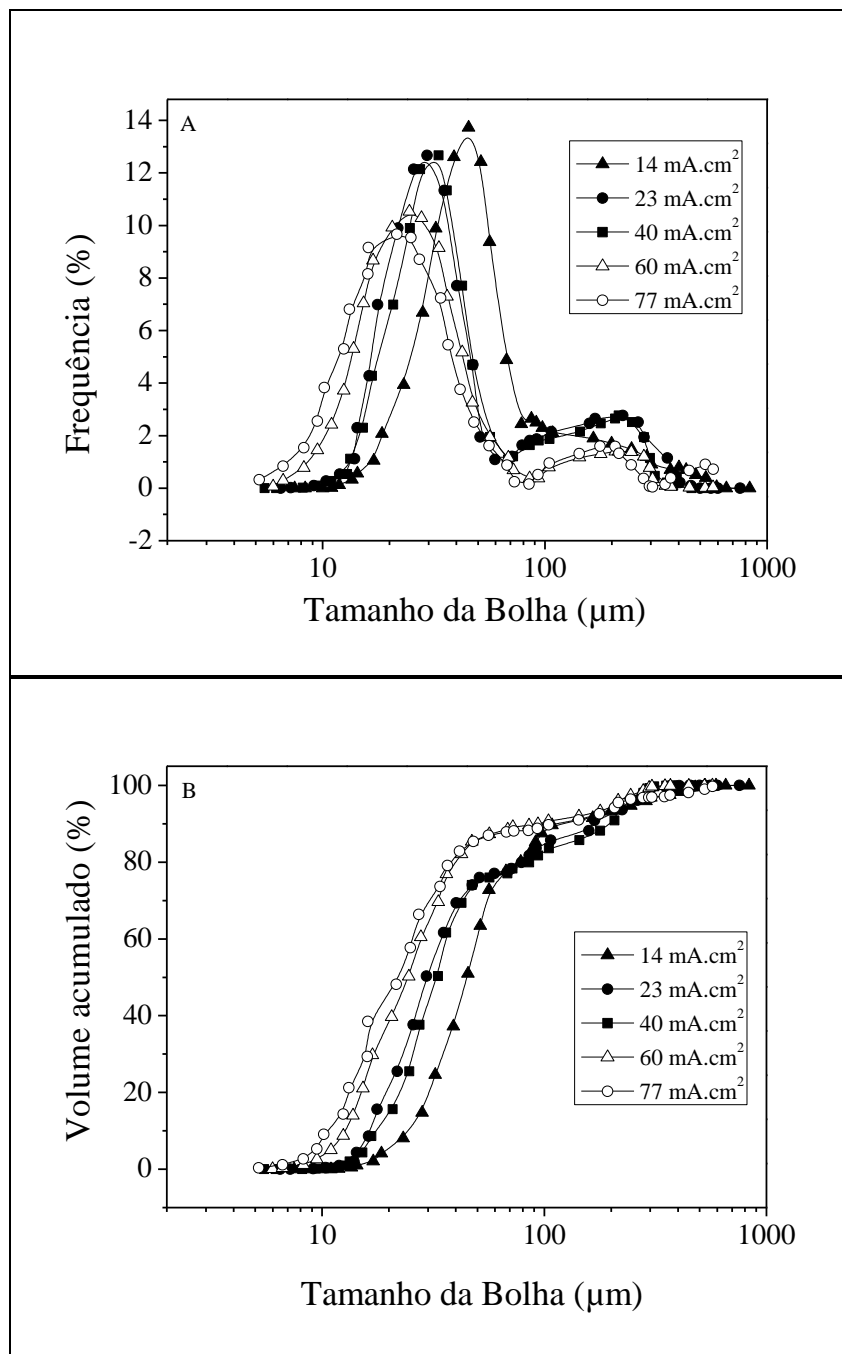


Figura IV. 31: Diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas por eletrodos de aço inox 316 em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo respectivamente em diferentes valores de densidade de corrente. Solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, pH 11. Método de análise difração a laser.

A densidade de corrente tem influência direta em todas as etapas da eletronucleação. O início da eletronucleação de bolhas é marcada pelo acúmulo de gás dissolvido, que atinge uma concentração de supersaturação crítica na superfície do eletrodo, sofrendo, então, uma alteração de fases. TAWFICK e DIEZ (2014)

correlacionaram densidade de corrente com a concentração de gás dissolvido na superfície do eletrodo e tempo de nucleação. Os autores propuseram um modelo, baseado na segunda lei de Fick, para determinar a concentração de supersaturação do gás dissolvido dentro da camada difusa, onde a maior parte dos gases dissolvidos é encontrada. A concentração média de H₂ dentro da camada difusa pode ser estimada de acordo com a equação IV. 1:

$$\bar{C}_i(t) = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} C_i(x, t) D_x \cong \frac{0.274 J_s}{\sqrt{D_{H_2}}} \sqrt{t} + C_i^{\infty} \quad (\text{IV. 1})$$

Onde C_i é a concentração média da espécie na camada difusa, δ espessura da camada difusa, J_s fluxo resultante na superfície do eletrodo e D_i coeficiente de difusão da espécie i.

De acordo com a primeira lei de Fick, o fluxo de massa molar, J_s, através de uma área, A, é dada pela Equação (IV. 2), onde I é a corrente, Z é o número de valência das espécies iônicas, e F é a constante de Faraday.

$$-J_s = -J_i(0, t) = \frac{I}{zFA} = D_i \left(\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{IV. 2})$$

Segundo os autores, à medida que a densidade da corrente é aumentada, o fluxo de gases dissolvidos na superfície do eletrodo aumenta e, conseqüentemente, a concentração média dos gases dissolvidos no seio da camada difusa aumenta, resultando em um tempo de nucleação mais curto e favorecendo à formação de pequenas bolhas.

Após a nucleação, inicia-se o crescimento da bolha. Uma bolha aderida à superfície cresce pelo suprimento do gás dissolvido no líquido circulante e pela elevada pressão interna da bolha. Segundo VENKATACHALAM (1992) para que o crescimento ocorra, a bolha deve apresentar um raio crítico. PIGNET e SCRIVEN (1972) apresentaram uma análise geral do crescimento de uma bolha. A taxa de crescimento é dada pela equação IV. 3:

$$R = 2\beta(Dt)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV. 3})$$

Onde R é o raio, D é o coeficiente de difusão, t é tempo e β é o coeficiente característico do grau de supersaturação.

JANSSEN *et al.* (1984) estudaram o comportamento de crescimento e desprendimento de bolhas de oxigênio e hidrogênio, em eletrodos de níquel, em soluções de KOH e observaram que o aumento da densidade de corrente diminuiu o raio crítico da bolha, necessário para posterior desprendimento, conseqüentemente menor o tamanho de bolha desprendida.

O desprendimento é a última etapa da formação das bolhas. A eficiência de desprendimento é dada pela equação IV. 4:

$$f_G = \frac{N_G}{N_D} \quad (\text{IV. 4})$$

onde N_G indica a densidade do fluxo da formação de gás dissolvido e N_D indica a densidade do fluxo de bolha produzida.

Como densidade de corrente tem relação direta com fluxo de gases, conclui-se que a eficiência do desprendimento das bolhas aumenta com o aumento da densidade de corrente, favorecendo um tamanho de bolha desprendida menor. VOGT (1997) constatou que a eficiência de desprendimento de gás aproxima-se de 100% com o aumento da densidade de corrente.

As densidades de corrente em estudo foram restritas a valores moderados, o que também influenciou na geração de pequenas bolhas. De acordo com os estudos de VENKATACHALAM (1992), densidades de corrente acima de 100 mA.cm^{-2} podem causar coalescência das bolhas na superfície do eletrodo, a coalescência pode ser radial, onde bolhas maiores recebem bolhas menores de nucleação e bolhas crescentes que estão em torno dela e também coalescência de limpeza, onde bolhas aderidas ao eletrodo consomem umas as outras.

IV. 5. 1. 3 – Influência da geometria e polimento do catodo no tamanho de bolha.

A Figura IV. 32 apresenta o diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas na célula de eletroflotação, com catodo de aço inox 316, com diferente geometria e polimentos e anodo de titânio revestido com óxido de rutênio.

Quanto à geometria do catodo, observa-se que o menor tamanho médio das bolhas, em torno de 40 μm , foi obtido com catodo em forma de tela. Para o catodo em forma de placa, o tamanho médio das bolhas foi em torno de 50 μm para placa polida com lixa 400, em torno de 45 μm para placa polida com lixa 600 e em torno de 70 μm para placa polida com lixa 1200. De acordo com os estudos de NISHIKI (1984), a tensão superficial sobre eletrodos em forma de tela é menor do que sobre eletrodos em forma de placa, o que pode favorecer o desprendimento de bolhas menores.

Quanto ao polimento do catodo em forma de placa, um aumento significativo no tamanho médio das bolhas é observado na placa polida com lixa 1200. Para as placas polidas, com lixa 400 e 600, o tamanho médio das bolhas apresenta valores próximos. A placa polida com lixa 1200 apresenta menor rugosidade quando comparado com as placas polidas com lixa 400 e 600, conseqüentemente é possível que existam menos sítios ativos para nucleação ou que ocorra fusão entre as bolhas, o que pode favorecer para o aumento do tamanho das bolhas nucleadas e desprendidas.

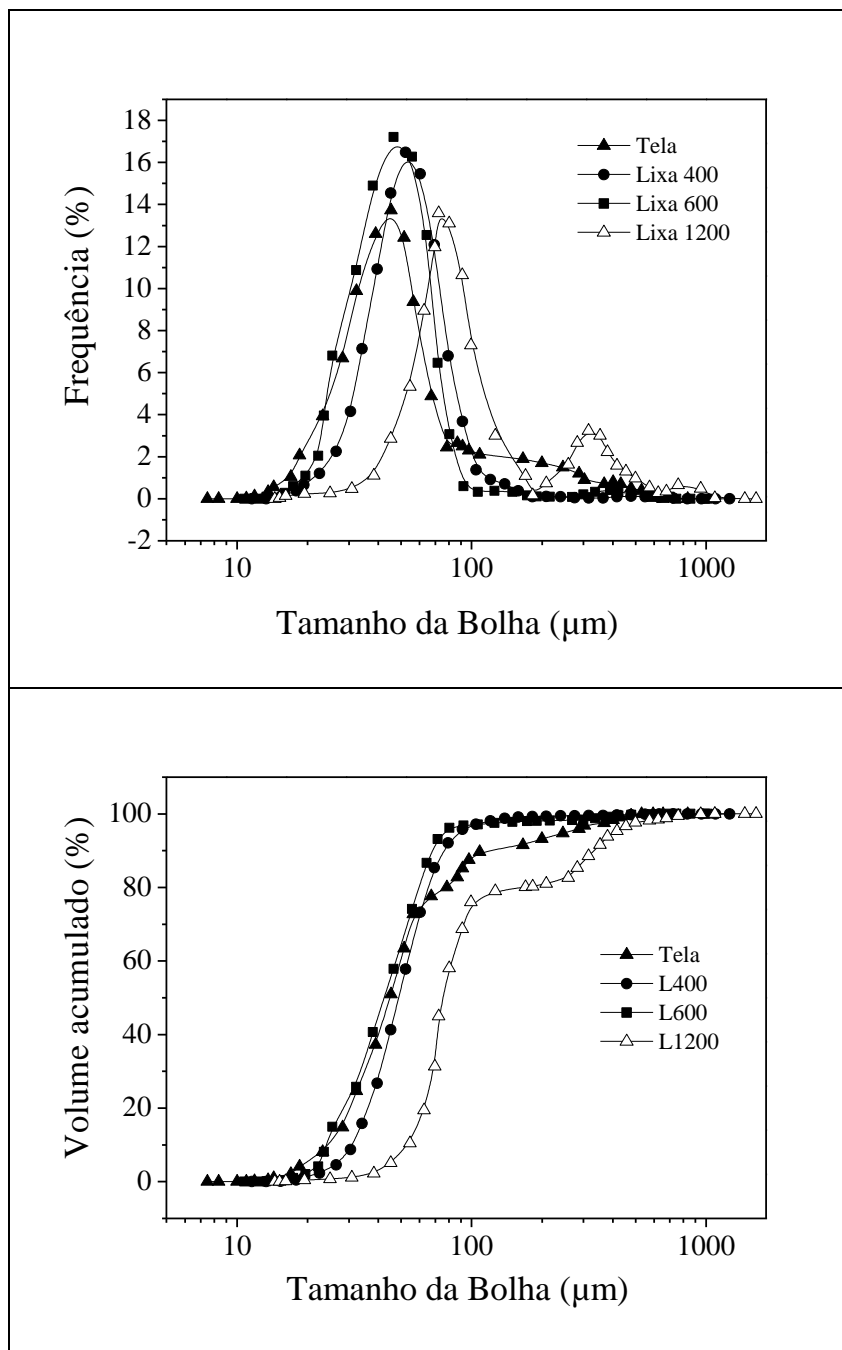


Figura IV. 32: Diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas por catodos de aço inox 316 com diferentes geometrias e polimento e anodo de titânio revestido com óxido de rutênio. Densidade de corrente de 14 mA.cm^{-2} , solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 11. Método de análise difração a laser.

O aumento do tamanho das bolhas geradas no catodo em forma de placa e catodo polido com, lixa 1200, também pode ser atribuído à redução da densidade de corrente, conforme mostrado na Figura IV. 33. Analisando a voltametria cíclica do catodo com diferentes polimentos, observa-se que a densidade de corrente da placa

polida com lixa 1200 diminui substancialmente, o que favorece o aumento do tamanho das bolhas nucleadas e desprendidas.

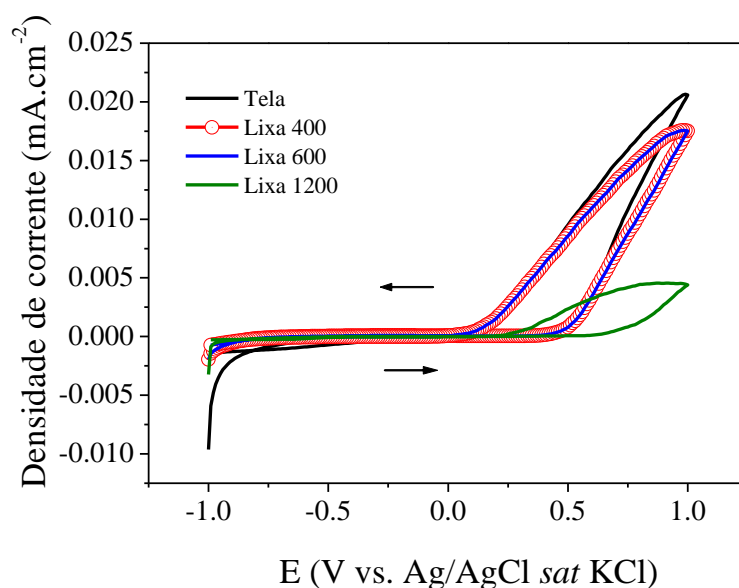
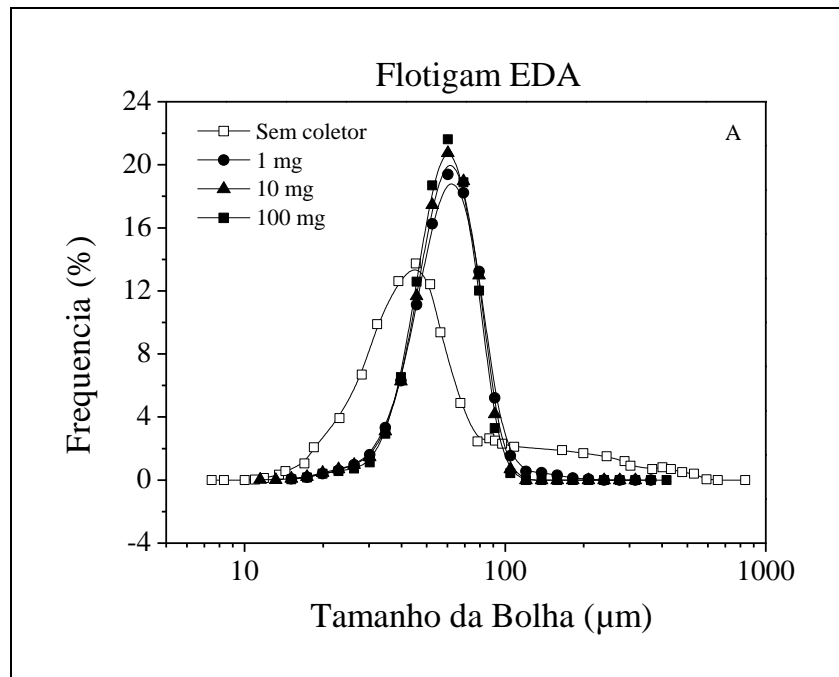


Figura IV. 33: Voltametria cíclica do eletrodo de aço inox 316 com diferentes geometrias e polimento do catodo. Eletrólito: solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl a pH 11. $v = 20$ mV/s

IV. 5. 1. 4 – Influência do coletor no tamanho de bolha

A Figura IV. 34 apresenta o diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas na célula de eletroflotação, com eletrodos de aço inox 316, em forma de tela e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo, respectivamente, na presença de diferentes tipos e concentrações de coletores. Observa-se, que na presença dos três coletores testados, o tamanho médio das bolhas aumentou consideravelmente, independente da concentração dos mesmos. Na presença do Flotigam EDA e sarcosinato, o tamanho médio das bolhas passou de 45 para 65 μm . Na presença do oleato, o tamanho médio das bolhas passou de 45 para 70 μm . Por se tratar de coletores orgânicos, acredita-se que o aumento do tamanho das bolhas pode estar atribuído à adsorção de substâncias orgânicas na superfície dos eletrodos. Esta adsorção provoca um bloqueio parcial do eletrodo, o que afeta o tamanho das bolhas devido à polarização do eletrodo, conforme mostrado na Figura IV. 35. Analisando a voltametria cíclica do Ti/RuO₂ (anodo) observa-se que, na presença dos coletores, a densidade de corrente é

reduzida, provavelmente devido à passivação da superfície do ânodo, causada pela presença de produtos intermediários gerados pela degradação do coletor (FERREIRA *et al.*, 2006, DOS SANTOS *et al.*, 2011). A adsorção preferencial dos coletores sobre os sítios ativos do eletrodo reduz o número de sítios disponíveis para a nucleação das bolhas e, possivelmente maiores bolhas de oxigênio serão nucleadas.



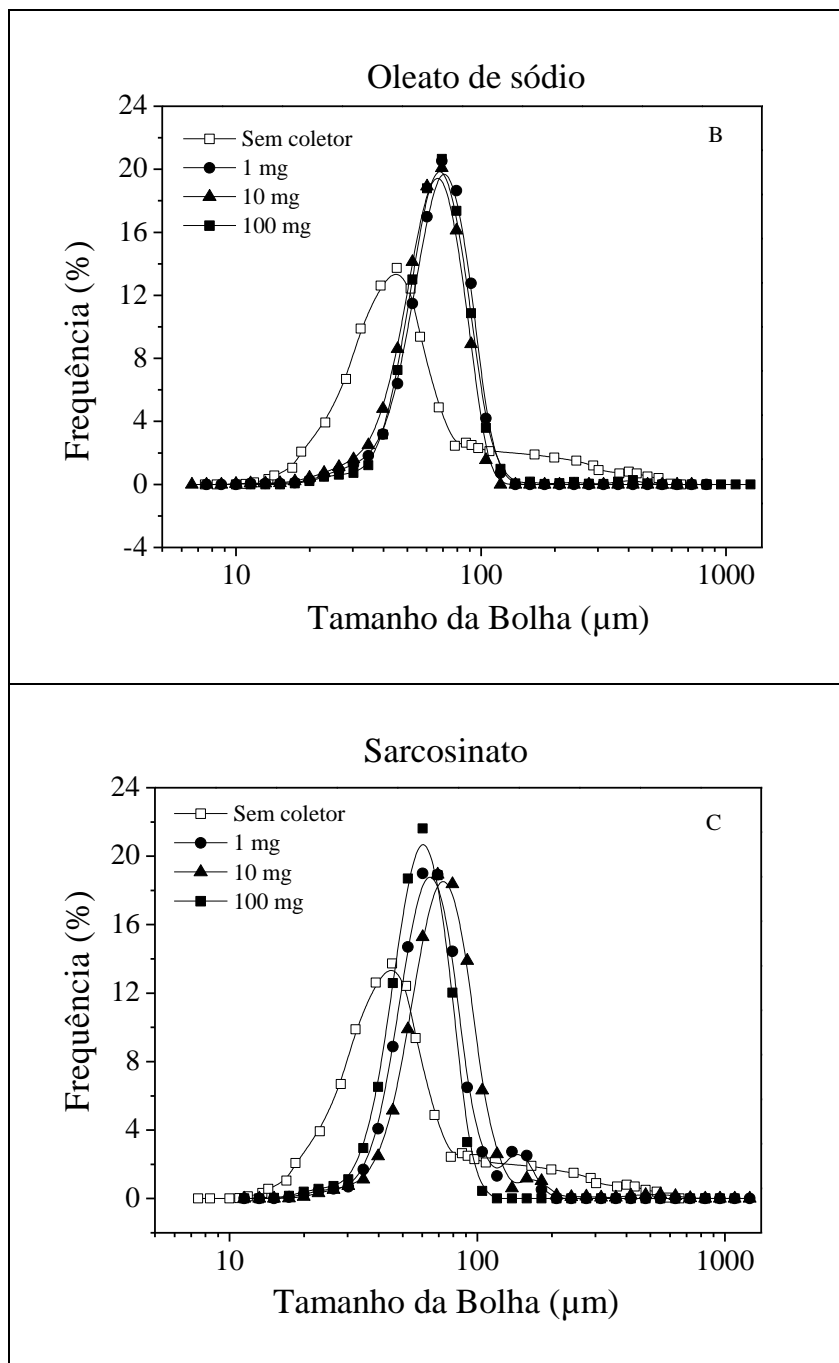


Figura IV. 34: Diagrama de distribuição do tamanho das bolhas geradas por catodos de aço inox 316 em forma de tela e anodo de titânio revestido com óxido de rutênio na presença de diferentes concentrações do Flotigam EDA (A), oleato de sódio (B) e sarcosinato (C). Densidade de corrente de $14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, solução de NaCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 11. Método de difração a laser.

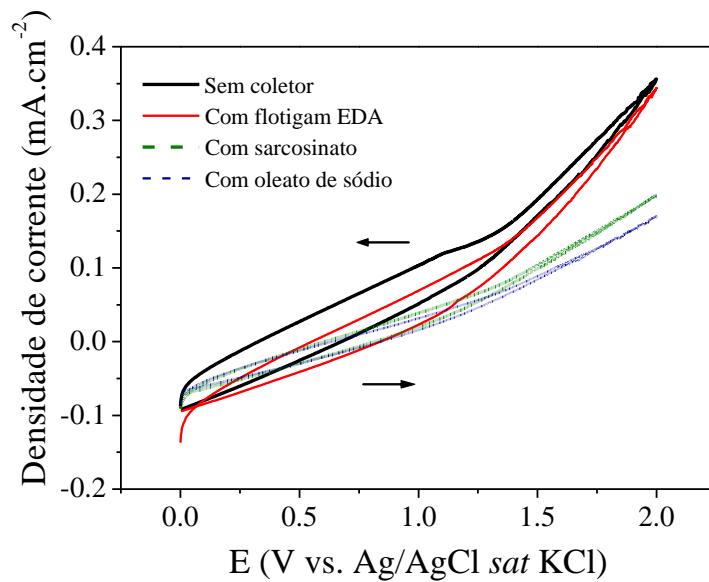


Figura IV. 35: Voltametria cíclica do eletrodo de Ti/RuO₂ em solução 0,1mol.L⁻¹ de NaCl na presença de 10 mg.L⁻¹ do Flotigam EDA, oleato de sódio ou sarcosinato a pH 11. $v = 20$ mV/s

A Figura IV. 36 apresenta a voltametria cíclica do eletrodo de aço inox 316 na presença de diferentes coletores. Observa-se que a presença dos coletores não afetou a densidade de corrente, visto que as curvas da voltametria ficaram sobrepostas e, portanto, não afetou a geração das bolhas de hidrogênio.

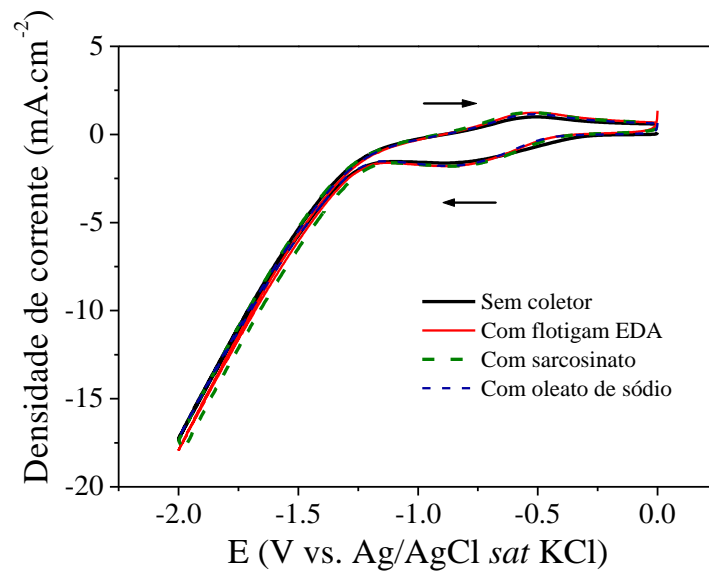


Figura IV. 36: Voltametria cíclica do eletrodo de aço inox 316 em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl na presença de 10 mg.L^{-1} do Flotigam EDA, oleato de sódio ou sarcosinato a pH 11. $v = 20 \text{ mV/s}$

IV. 5. 1. 5 - Influência do tamanho da bolha na recuperação do fosfato.

A Tabela IV. 2 apresenta a influência do tamanho da bolha na recuperação do fosfato levando em consideração os parâmetros (pH, densidade de corrente, geometria e polimento do catodo) que afetam o tamanho das bolhas eletrogerada. Observa-se que, com o aumento do pH, o tamanho médio das bolhas passou de $52,2 \mu\text{m}$ para $38,8 \mu\text{m}$ e a recuperação do fosfato passou de 33,5% para 90% quando pH passou de 4 para 12. Com o aumento da densidade de corrente, o tamanho médio das bolhas passou de $39,6 \mu\text{m}$ para $30,9 \mu\text{m}$ e a recuperação do fosfato passou de 90% para 95% quando densidade de corrente passou de 14 mA.cm^{-2} para 77 mA.cm^{-2} . Utilizando catodo em forma de tela, bolhas com menor tamanho médio foram geradas ($40 \mu\text{m}$) e maior recuperação do fosfato (90%) foi conseguida, quando comparado com o uso de catodos em forma de placas (recuperação em torno de 70%). Quanto ao polimento, o uso da lixa 600 gerou menor tamanho de bolhas ($45 \mu\text{m}$) e maior recuperação do fosfato (78%). Portanto conforme o tamanho médio das bolhas diminuiu, a recuperação do fosfato aumentou. O aumento na recuperação do fosfato pode ser atribuído ao aumento da eficiência de colisão entre os precipitados formados e as bolhas eletrogeradas.

Tabela IV. 2: Influência do tamanho médio das bolhas na recuperação do fosfato em função dos parâmetros pH, densidade de corrente, geometria e polimento do catodo. Célula com eletrodo de aço inox 316 e titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo, respectivamente. 20 mg.L⁻¹ de oleato de sódio como surfactante e solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl como eletrólito.

Efeito do pH. Densidade de corrente = 14 mA.cm⁻²		
pH	Tamanho médio das bolhas (µm)	Recuperação do fosfato (%)
4.0	52,2	33,5
5.0	48,5	34
6.0	45,5	37
7.0	43,2	43
8.0	41,7	49
9.0	40,8	55
10.0	40,2	72
11.0	39,6	90
12.0	38,8	93
Efeito da densidade de corrente. pH=11		
Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Tamanho médio das bolhas (µm)	Recuperação do fosfato (%)
14	39,67	90
23	34,18	92
40	32,26	94,5
60	31,35	95
77	30,96	95
Efeito da geometria e polimento do catodo. Densidade de corrente = 14 mA.cm⁻² e pH 11.		
Catodo	Tamanho médio das bolhas (µm)	Recuperação do fosfato (%)
Tela	40	90
Placa polida com Lixa400	50	74
Placa polida com Lixa600	45	78
Placa polida com Lixa1200	70	70

De acordo com os estudos reportados por NGUYEN *et al.* (2006) e SARROT *et al.* (2007), a eficiência de colisão das partículas com diâmetros entre 1 e 10 µm aumenta conforme o tamanho das bolhas diminui. A eficiência de captura de uma partícula por uma bolha de ar ascendente é dada pelo produto entre a eficiência de colisão (E_{col}), eficiência de adesão (E_{ad}) e eficiência de estabilidade (E_{est}) entre partícula-bolha conforme apresentado na equação II. 2.

DAÍ *et al.* 2000 consideraram eficiência de união e eficiência de estabilidade iguais a 1, quando partículas pequenas e hidrofóbicas interagem com microbolhas, ambas as condições são satisfeitas para a eletroflotação das partículas de fosfatos usadas. Portanto a eficiência de captura passa a ser igual à eficiência de colisão e pode ser expressa conforme equação IV. 5.

$$E_{cap} = E_{col} = \frac{3}{2} \left(\frac{d_p}{d_b} \right)^2 \quad (IV. 5)$$

Onde d_p é o diâmetro da partícula e d_b é o diâmetro da bolha.

A Figura IV. 37 apresenta o efeito do tamanho da bolha na eficiência de colisão descrita, pela equação IV. 5, para um diâmetro médio do precipitado fixado em 5,5 μm . Como a eficiência de colisão entre partícula-bolha aumenta à medida que o tamanho da bolha diminui, pode-se concluir que pequenas bolhas geradas em faixa alcalina de pH, elevada densidade de corrente e catodo em forma de tela resultam em elevada eficiência de colisão, contribuindo para elevada recuperação de partículas finas de fosfato.

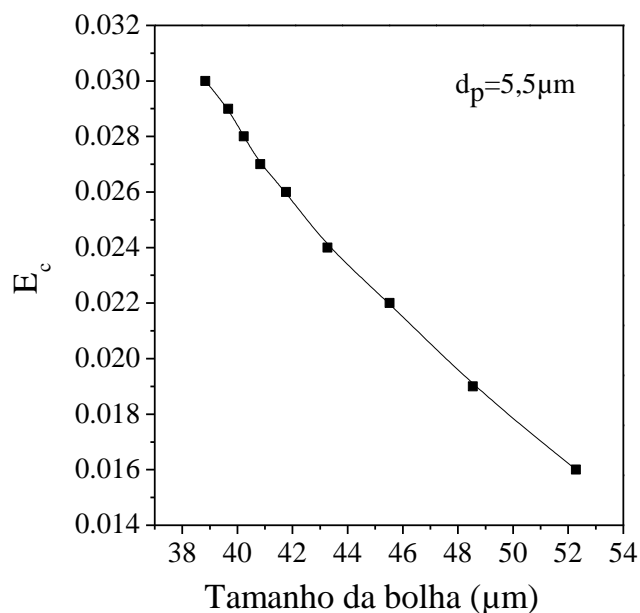


Figura IV. 37: Variação da eficiência de colisão em função do tamanho da bolha. Tamanho da particular fixada em 5,5 μm .

IV. 6 – Comparação decantação com a eletroflotação

Um processo de recuperação/remoção de fosfato presente em soluções aquosas, visando especialmente à eletroflotação de partículas finas de fosfato pôde ser idealizado. Para tal finalidade, propõe-se a precipitação do fosfato em solução, seguida de eletroflotação na presença ou não de reagentes de flotação (coletores).

O método de precipitação seguido de decantação tem se apresentado na prática e na literatura uma das técnicas mais utilizadas para remoção do fosfato de soluções aquosas, especialmente quando se trata de tratamento de efluentes urbanos.

A Figura IV. 38 apresenta a recuperação do fosfato em função da concentração do Ca(OH)_2 , utilizando a técnica de precipitação/decantação e precipitação/eletroflotação, na ausência e na presença de coletores. Observa-se que, no sistema precipitação seguido de decantação, a recuperação do fosfato atinge valores de 96% na presença de 300 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 , enquanto que no sistema precipitação/eletroflotação, a recuperação do fosfato atinge valores em torno de 80%. No entanto, é importante ressaltar que na faixa de concentração entre 50 e 100 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 , o sistema precipitação/eletroflotação apresentou uma maior recuperação. Na presença dos coletores, o aumento na recuperação do fosfato é ainda maior nessa faixa de concentração de Ca(OH)_2 , sendo que, na presença do sarcosinato e do oleato, o aumento na recuperação é significativo, em toda faixa de concentração de Ca(OH)_2 testada. Com 50 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 , recuperação de 70, 80 e 90% do fosfato foi conseguida na presença de 2 mg.L^{-1} de Flotigam EDA, 5 mg.L^{-1} de sarcosinato e 20 mg.L^{-1} de oleato respectivamente, enquanto que, apenas 40 % do fosfato foi recuperado por precipitação/ decantação.

O aumento na recuperação do fosfato utilizando a eletroflotação como método de separação deve-se à interação entre o precipitado de fosfato formado e a bolha gerada no processo. Essa interação é fortemente influenciada pelo uso de coletores e a variação da distribuição do tamanho das bolhas. Os coletores utilizados adsorveram-se na superfície do precipitado, tornando-o hidrofóbico e, portanto, recuperado por flotação.

Outro fator importante são as pequenas bolhas geradas na eletroflotação, as quais aumentam a eficiência de colisão entre o precipitado e a bolha, contribuindo para uma elevada recuperação do fosfato.

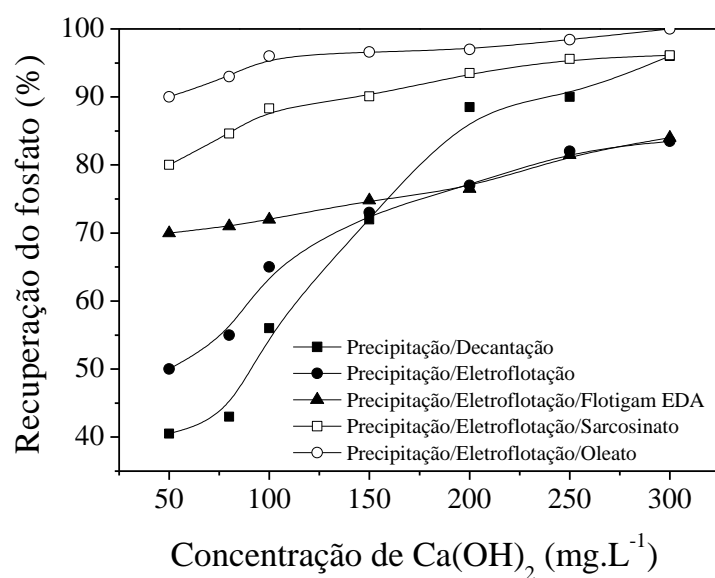


Figura IV. 38: Recuperação do fosfato em função da concentração do Ca(OH)_2 utilizando a técnica de precipitação/decantação, precipitação/eletroflotação e precipitação/eletroflotação na presença de 2 mg.L^{-1} de Flotigam EDA, 5 mg.L^{-1} de sarcosinato ou 20 mg.L^{-1} de oleato. Tempo de separação: 20 min e pH 11.

V – CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que, a precipitação seguida de eletroflotação é uma técnica viável para a recuperação de fosfato de soluções aquosas.

A adição de 50 mg.L^{-1} de hidróxido de cálcio à solução de fosfato levou à formação de precipitados de hidroxiapatita e hidroxiapatita deficiente em cálcio, que são minerais comumente separados por flotação.

Na ausência de coletor, o processo de eletroflotação é capaz de recuperar 50% do fosfato precipitado. A presença de coletor possibilitou o aumento da recuperação devido à adsorção das espécies dos coletores testados na superfície do precipitado, tornando-o, portanto, hidrofóbico e possível de ser recuperado por eletroflotação.

Na presença de 2 mg.L^{-1} de Flotigam EDA (coletor catiônico), em pH 11, foi possível recuperação de 70% do fosfato. Na presença de 20 mg.L^{-1} de oleato de sódio (coletor aniônico), em pH 11, foi possível obter uma recuperação de 90% do fosfato. Na presença de 5 mg.L^{-1} de sarcosinato (coletor anfótero), em pH 11, foi possível obter uma recuperação de 80% do fosfato.

O aumento na concentração do hidróxido de cálcio aumentou significativamente a recuperação do fosfato na presença do oleato de sódio e sarcosinato, passando de 90 para 100% e de 80 para 96%, respectivamente, quando a concentração do hidróxido de cálcio passou de 50 para 300 mg.L^{-1} de Ca(OH)_2 .

Utilizando um sistema de recírculos da solução foi possível atingir recuperação de 100% do fosfato na presença do Flotigam EDA e sarcosinato, sendo que, na presença do sarcosinato foram necessários apenas três ciclos de eletroflotação, enquanto que na presença do Flotigam foram necessários cinco ciclos de eletroflotação.

Além da adsorção dos coletores na superfície dos precipitados, a elevada recuperação do fosfato também pode ser atribuída ao pequeno tamanho das bolhas geradas na eletroflotação. Todas as condições que proporcionaram pequenas bolhas resultaram em elevada recuperação do fosfato. O aumento do pH levou à diminuição do tamanho das bolhas eletrogeradas e aumentou a recuperação do fosfato. O aumento da densidade de corrente levou à diminuição do tamanho das bolhas eletrogeradas e a recuperação do fosfato aumentou em torno de 5%, quando a densidade de corrente passou de 14 para 77 mA.cm^{-2} . O catodo, em forma de tela, levou à formação de bolhas menores, quando comparado com catodo, em forma de placa, obtendo recuperação do

fosfato 20% maior do que as obtidas usando catodo em forma de placa. A presença de coletor levou a um aumento do tamanho das bolhas de oxigênio, portanto, é aconselhável que o condicionado com o coletor não ocorra na célula de eletroflotação.

Comparando a técnica em estudo com a técnica convencional usada para remoção de fosfatos de soluções aquosas (precipitação seguida de decantação) é possível concluir que no presente estudo, na presença de 20 mg.L de oleato de sódio e 50 mg.L⁻¹ de Ca(OH)₂ em pH 11, foi possível a recuperação de 90% do fosfato, enquanto que na técnica convencional, apenas 40 % do fosfato foi recuperado.

Portanto a técnica de eletroflotação após precipitação do fosfato permite reduzir a concentração do fosfato de soluções aquosas até o limite exigido pela legislação, sendo o fosfato recuperado, um material potencialmente reutilizável, o que poderá contribuir para a redução da exploração de rochas fosfáticas.

VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de precipitação, adsorção e eletroflotação com fosfatos presentes em efluente bruto e efluente pós-tratamento secundário.
- Estudo para o uso do lodo de fosfato gerado na eletroflotação como matéria prima para a produção de fertilizantes e ácidos fosfóricos.

VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBONA, F., LUNDAGER MADSEN H. E., BOISTELLE R. “The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations”, **Journal of Crystal Growth**, v. 74, pp. 581, 1986.
- ANTTI, B. M., FORSSBERG, E. “Pulp chemistry in industrial mineral flotation. Studies of surface complex on calcite and apatite surfaces using FTIR spectroscopy”, **Minerals Engineering**, v.2, n. 2, pp. 217-227, 1989.
- AOUDJ, S., KHELIFA, A., DROUICH, N., BELKADA, R., MIROUD, D., “Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation–electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode”, **Chemical Engineering Journal**, v. 267, pp. 153-162, 2015.
- ARAÚJO, A. C., PERES, A. E. C.; BRANDÃO, P. R. G. Determinação de Potencial Zeta. In: I Simpósio EDUSP sobre Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral, 1990. **Anais I Simpósio EDUSP sobre Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral**. São Paulo: EDUSP, vol. 1, p. 211-230, 1990.
- ATA, S., JAMESON, G.J. “The formation of bubble clusters in flotation cells”, **International Journal of Mineral Processing**, v. 76, n. 1-2, pp. 123-139, 2005.
- ARVIN, E., “Observations supporting phosphate removal by biologically mediated chemical precipitation-a review”. **Water Science and Technology**, v. 15, pp. 43-63, 1983.
- BARROS, L. A. F. **Caracterização Tecnológica de Minério Fosfático de Salitre Patrocínio - MG**. Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, MG, Brasil, 2005.
- BEN MANSOUR, L., KSENTINI, I., ELLEUCH, B. “Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation–electroflotation”. **Desalination**, v.208, n.1-3, pp.34-41, 2007.
- BHASKAR RAJU, G., KHANGAONKAR, P.R. “Electroflotation of chalcopryrite fines”**International Journal of Mineral Processing**, v.9, n.2, pp.133–143, 1982.
- BHASKAR RAJU, G., KHANGAONKAR, P. R. “Electroflotation of chalcopryrite fines with sodium diethyldithiocarbamate as collector”, **International Journal of Mineral Processing**, v. 13, pp. 211-221, 1984.

- BIBAWY, T. A., YOUSEF, A. A. “Adsorption behavior of precipitated tribasic calcium phosphate”, **Tenside Detergents**, v. pp. 22, 83-87, 1985.
- BRANCO, S. M., **Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária**. São Paulo, Cetesb, 1978.
- BRANCO, S. M., ROCHA, A. A., **Poluição, proteção e usos múltiplos de represas**. São Paulo: Edgard Blucher, 1979.
- BULATOVIC. **Handbook of flotation reagents**. [s.l.] Elsevier Science & Technology Books, pp. 448, 2007.
- BURNS, S. E., YIACOUMI, S., TSOURIS, C. “Microbubble generation for environmental and industrial separation”, **Separation and Purification Technology**, v. 11, n. 3, pp. 221-232, 1997.
- CAMPOS, J. R., REALI, M. A. P., DOMBROSKI, S. A. G., MARCHETTO, M., LIMA, M.R.A. Tratamento físico-químico por flotação de efluentes de reatores anaeróbios. **In: XXV Congreso Interamericano Ingeniería Sanitaria y Ambiental**. Anais. México, 1996.
- CASES J. M., MIELCZARSKI J., MIELCZARSKA E., MICHOT L. J., VILLIÉRASF., THOMAS F. “Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces”, **Geoscience**, V. 334, pp. 675-688, 2002.
- CASQUEIRA, R. G., TOREM, M. L., KOHLER, H. M. “The removal of zinc from liquid streams by electroflotation”, **Minerals Engineering**, v. 19, pp. 1388-1392, 2006.
- CHANDER, S., FUERSTENAU, D. W. “Interfacial Properties and Equilibria in the Apatite-Aqueous Solution System”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 70, n. 3, pp. 506–516, 1979.
- CHEN ,G. “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, **Separation and Purification Technology**, v.38, n.1, pp.11-41, 2004.
- CHERNYSHOVA, I. V., HANUMANTHA, R. K., VIDYADHAR, A. “Mechanism of Adsorption of Long-Chain Alkylamines on Silicates. A Spectroscopic Study. 1. Quartz”, **Langmuir**, vol. 16, pp. 8071-8084, 2000.
- CORDELL, D., DRANGERT, J. O., WHITE, S. “The story of phosphorus: Global food security and food for thought”, **Global Environmental Change**, v. 19, n. 2, pp. 292-305, 2009.

- DAI, Z., DUKHIN, S., FORNASIERO, D., RALSTON, J. “The inertial hydrodynamic interaction of particles and rising bubbles with mobile surfaces”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 197, n. 2, pp. 275-292, 1998a.
- DAI, Z., FORNASIERO, D., RALSTON, J. “Particle–bubble collision models - a review”. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, n. 2-3, pp. 231-256, 2000.
- DEMIR, C., ABRAMOV, A.A., CELIK, M.S. “Flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar by monovalente salts”, **Minerals Engineering**, v. 14, n. 7, pp. 733-740, 2001.
- DE ROOIJ, J. F., HEUGHEBAERT, J.C., NANCOLLAS, “A pH study of calcium phosphate seeded precipitation”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 100, pp. 350, 1984
- DERJAGUIN, B.V., DUKHIN, S.S. “Theory of flotation of small and medium-size particles”. **Progress in Surface Science**, v. 43, n. 1-4, pp. 241-266, 1993.
- DIAZ, O. A., REDDY, K. R., MOORE, P. A., “Solubility of inorganic phosphorus in stream water as influenced by pH and calcium concentration”, **Water Research**, v. 28, n. 8, pp. 1755-1763, 1994.
- DOROZHKIN, S. V. “Calcium orthophosphates in nature biology and medicine”. **Materials**, n. 2, pp. 399-498, 2009.
- DOS SANTOS, I. D., AFONSO, J. C., DUTRA, A. J. B. “Electrooxidation of phenol on a Ti/RuO₂ anode: Effect of some electrolysis parameters”, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, pp. 875–883, 2011.
- EL-SALMAMY, M.S., NAKAHIRO, Y., WAKAMATSU, T. “The role of alkaline earth cations in flotation separation of quartz from Feldspar”, **Minerals Engineering**, v. 6, n. 12, pp. 1231-1243, 1993.
- EL-SHALL, H., **Benefitiation of phosphates: Technology and Sustainability**, Florida: The Society of mining, Metallurgical, and Exploration, pp. 113-122, 2006.
- ESTEVEZ, F. A., **Fundamentos de liminologia**. Rio de Janeiro, Ed. Interciência Ltda, cap. 14, pp. 216, 1988.
- FA, K., JIANG, T., NALASKOWSKI, J., MILLER, J. D., “ Interaction between a calcium dioleate sphere and calcite/fluorite surfaces and their significance in flotation”, **Langmuir**, v. 19, pp. 10523-10530, 2003.
- FA, K., NGUYEN, A. V., MILLER, J. D., “Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by AFM force measurements

- and molecular dynamics simulation”, **International Journal of Mineral Processing**, v. 81, pp. 166-177, 2006.
- FERREIRA, M., VARELA, H., TORRESI, R. M., TREMILIOSI-FILHO, G. “Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds”, **Electrochimica Acta**. V. 52, pp. 434–442, 2006.
- FERGUSON, J. F., JENKINS, D., EASTMAN, J. “Calcium phosphate precipitation at slightly alkaline pH values”, **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 45, pp. 620-631, 1973.
- FIGUEIREDO, I.C., **Avaliação de desempenho do processo CEPT (Chemically Enhanced primary treatment) no tratamento primário de esgotos domésticos. Tese de Doutorado**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- FINKELSTEIN, N., P., “Review of the interaction in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors”, **Transactions of the institution of mining and metallurgical C**, V. 988, pp. 157-78, 1989.
- FREE, M. L., MILLER, J. D. “The significance of collector colloid adsorption phenomena in the fluorite/oleate flotation system as revealed by FTIR/IRS and solution chemistry analysis”, **International Journal of Mineral Processing**, v. 48, pp. 197-216, 1996.
- FUERSTENAU, D. W. “Correlation of Contact Angles, Adsorption Density, Zeta Potential and Flotation Rate”, **Transactions AIME**, Littleton, v. 208, pp. 1365-1367, 1957.
- FUERSTENAU, M.C., PALMER. Anionic flotation of oxides and silicates. In: AIME(Ed.). **Flotation A. M. Gaudin Memorial Volume**. New York: [s.n.]. pp. 148–196, 1976.
- FUERSTENAU, D. W., PRADIP. “Zeta Potentials in the Flotation of Oxide and Silicate Minerals”. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 114-115, p. 9-26, 2005.
- FUERSTENAU, D.W., RAGHAVAN. Flotation Fundamentals. In: FUERSTENAU, D.W. G. J. R.-H. Y. (Ed.).**Froth Flotation: a century of innovation**. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, pp. 904, 2007.
- GEORGE, P., NGUYEN, A.V., JAMESON, G.J. “Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles”. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 7-8, pp. 847-853, 2004.

- GONZALES, L. G. V., PINO, G. A. H., TOREM, M. L. “Electroflotation of cassiterite fines using a hydrophobic bacterium strain”, **Revista escola de Minas**, v. 664, n. 4, pp. 507-512, 2013.
- GUAN, C., “Theoretical background of the Crago Phosphate flotation process”, **Minerals & Metallurgical Processing**, v. 26, pp. 55-64, 2009.
- GUIMARÃES, R. C. **Aspectos Relevantes da Separação de Barita em Minérios Fosfáticos Através de Flotação**. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, MG, Brasil, 1997.
- HANNA, H. S., SOMASUNDARAN, P. Flotation of salt-type minerals In: FUERSTENAU, M. C. **Flotation: Gaudin Memorial Volume**. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, pp.197-272, Inc., 1976.
- HANUMANTHA RAO, K., BRITT-MARIE, A., FORSSBERG, E., “Mechanism of interaction on salt-type minerals, Part II: Adsorption and electrokinetic studies of apatite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate”, **International Journal of Mineral Processing**, v. 28, pp. 59-79, 1990.
- HANUMANTHA RAO, K., FORSSBERG, K. S. E., “Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type minerals flotation”, **Minerals Engineering**, v. 4, n. 7-11, pp. 879-890, 1991.
- HANUMANTHA R. K., VIDYADHAR A., CHERNYSHOVA I. V., FORSSBERG K.S. E. Interactions of Long-Chained Primary Alkylamine on Silicate Minerals. In: FINCH, J. A., RAO S. R., HUANG L. **Interactions in Mineral Processing**. Toronto, Metallurgical Society of CIM, 2001. Páginas 343-373.
- HENRIQUE, I.N., SOUZA, J.T., CEBALLOS, B.S.O, BRASIL, D.P., “Remoção biológica de fósforo em reatores em bateladas sequenciais com diferentes tempos de retenção de sólidos”, **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.15, n.2, 2010.
- HEUGHEBAERT, J.C., NANCOLLAS G.H. “Kinetics of crystallization of octacalcium phosphate”, **The Journal of Physical chemistry**, v. 88, pp. 2478-2481, 1984.
- HEUGHEBAERT, J.C., DE ROOIJ J.F., NANCOLLAS G.H. “The growth of dicalcium phosphate dihydrate on octacalcium phosphate at 25°C”, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, pp. 192-198, 1986.
- HIRVA, P., TIKKA. A. B. “Initio study on the interaction of anionic collectors with calcite and dolomite surfaces”. **Langmuir** 2, v. 18, p. 5002–5006, 2002.

- HOHL, H., KOUTSOUKOS P.G., NANCOLLAS G.H. “The crystallization of hydroxyapatite and dicalcium phosphate dihydrate; representation of growth curves”, **Journal of Crystal Growth**, v. 57, pp. 325-335, 1982.
- HOSNI, K., BEN MOUSSA, S., CHACHI, A., BEN AMOR, M. “The removal of PO_4^{3-} by calcium hydroxide from synthetic wastewater: optimisation of the operating conditions”, **Desalination**, v. 223, n. 1-3, pp. 337-343, 2008.
- HOSNY, A. Y. “Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique”, **Separations Technology**, v.6, pp. 9-17, 1996.
- HOSEINIAN, F. S., IRANNAJAD, M., NOOSHABADI, A. J. “Ion flotation for removal of Ni(II) and Zn(II) ions from wastewaters”, **International Journal of Mineral Processing**, v. 143, pp. 131-137, 2015.
- HORTA, D. G., Efeito da cristalinidade e da cinética de dissolução no desempenho da flotação de apatitas e calcitas. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2013.
- HORTA, D., MONTE, M. B. M., FILHO, L. S. L., “The effect of dissolution kinetics on flotation response of apatite sodium oleate”, **International Journal of Mineral Processing**, v. 146, pp. 97-104, 2015.
- HUNTER, R. J. **Charge and Potential Distribution at Interfaces**. In: HUNTER, R. J. Zeta Potential in Colloid Science - Principles and Applications. Third edition. London: Academic Press Limited, 1988.
- INAN, H., ANATOLY DIMOGLO, SIMSEK, H., KARPUZCU, M. ‘Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation’, **Separation and Purification Technology**, v.36, n.1, pp.23-31, 2004.
- JANSSEN, L.J.J., HOOGLAND, J.G. “The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer”, **Electrochimica Acta**, v.15, pp.1013–1023, 1970.
- JANSSEN, L. J. J., SILLEN, C. W. M. P., BARENDREVHT, E., STRALEN, S.J.D.V.A.N. “Bubble behavior during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH”, **Electrochimica Acta**. V. 29, pp. 630–642, 1984.
- JENKINS, D. and FERGUSON, J. F., “Review paper chemical process for phosphate removal”, **Water Research**, v. 5, pp. 369-389, 1971.
- KETKAR, D. R., MALLIKARJUNAN, R., VENKATACHALAM, S. “Electroflotation of quartz fines”, **International Journal of Mineral Processing**, v. 31, n. 1-2, pp. 127-138, 1991.

- KING, R. P., **Principles of Flotation**, South African, Institute of Mining and metallurgical, Johannesburg, 1982.
- LANDOLT, D., ACOSTA, R., MULLER, R.H., TOBAIS, C.W. “An optical study of cathodic hydrogen evolution in high rate electrolysis”, **Journal of the Electrochemical Society**, v.117, n.6, pp.839–845, 1970.
- LASKOWSKI J. S., VURDELA R. M., CASTRO S. H. “The Surface Association and Precipitation of Surfactant Species in Alkaline Dodecylamine Hydrochloride Solutions”, **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v. 21, pp. 87-100, 1986.
- LEAL FILHO, L. S., **Aspectos relevantes na separação de apatita/minerais de ganga via Processo Serrana**. Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 1991.
- LEAL FILHO, L. S. The influence of modifier agents on the separation apatite/silicates by flotation. In: ZHANG, P.; EL-SHALL, H.; WIEGEL, R. **Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice**. Littleton: The Society of Mining, Metallurgy, and Exploration Inc. pp. 53-62, 1999b.
- LI, H. C., BRUYN P. L. “Electrokinetic and Adsorption Studies on Quartz”, **Surface Science**, v. 5, n. 2, pp. 203-220, 1966.
- LIU, J. C., CHANG, C. J. “Precipitation flotation of phosphate from water, Colloids and Surfaces A”, **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 34, pp. 215-219, 2009.
- LOPES G. M., **Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita**, Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, MG, Brasil, 2013.
- LU, Y., DRELICH, J., MILLER, J. D., “Oleate adsorption at an apatite surface studied by ex-situ FTIR internal reflection spectroscopy”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 476, n. 202, pp. 462-476, 1998.
- MALTESH, C., SOMASUNDARAN, P., GRUBER, G. A. “Fundamentals of oleic acid adsorption on phosphate flotation feed during anionic conditioning”. **Minerals and Metallurgical Processing**, v. 13, pp. 156-160, 1996.
- MATIOLO, E., **Flotação Avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas**, Tese de doutorado, DEMIN /PPGEM-RS, 2003.
- MATIS, K. A. e MAVROS, P. “Recovery of Metals by Ion Flotation from Dilute Aqueous Solutions”, **Separation and Purification Methods**, v. 20, n. 1, p. 1-48, 1991.

- MATIS, K. A., **Flotation Science and Engineering**, 1 ed. New York, Marcel Dekker, (1995).
- METCALF & EDDY. Wastewater Engineering: **Treatment, Disposal, Reuse**. 3ed. New York, McGraw Hill, 1991. 1334p. Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água. Marco A.P. Reali (coordenador). Rio de Janeiro, ABES, 1999. 250p.
- MIELCZARSKI, J. A., CASES, J. M., BOUQUET, E., BARRES, O., DELON, J. F. “Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solution 1: Adsorption and Fourier Transform Infrared Reflection Studies”. **Langmuir**, v. 9, pp. 2370-2382, 1993.
- MILLER, J. D. The flotation chemistry of nonsulfide minerals. In: Strategic conference and workshop on flotation and flocculation: From Fundamentals to applications, Hawaii, 2002. **Flotation and Flocculation: proceedings**; Ed. By RALSTON, J., MILLER, J., RUBIO, J. Medindie: Snap Printing, pp. 249-256, 2002.
- MILLER, J. D., NALASKOWSKI. Semisoluble salts. In: FUERSTENAU, M.C., GRAEME JAMESON, R.-H. Y. (Ed.). **Froth Flotation: a century of innovation**. Littleton, Colorado: [s.n.]. pp. 513–519, 2007.
- MIETTINEN, T., RALSTON, J., FORNASIERO, D., The limits of fine particle flotation, **Minerals Engineering**, v. 23, n. 5, pp. 420-437, (2010).
- MONTE, M. B. M. PERES, A. E. C. **Química de Superfícies na Flotação**. In: LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L. M. Tratamento de Minérios. 4ª edição revisada. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. Capítulo 9, p. 337-407, 2004.
- MONTES-ATENAS, G., GARCIA-GARCIA, F.J., MERMILLOD-BLONDIN, R., MONTES, S., “Effect of suspension chemistry onto voltage drop: Application to electro-flotation”, **Powder Technology**, v.204, n.1, pp.1-10, 2010.
- MORSE, G. K., BRETT, S. W., GUY, J. A., LESTER, J. N. “Phosphate removal and recovery technologies”, **The Science of the Total Environment**, v. 212, pp. 69-81, 1998.
- NAHUI, F. N. B., NASCIMENTO, M. R., CAVALCANTI, E. B., VILAR, E.O. “Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with a full factorial design”, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, pp. 435-442, 2008.
- NGUYEN, A.V., SCHULZE, H.J., RALSTON, J. “Elementary steps in particle-bubble attachment”. **International Journal of Mineral Processing**, v. 51, n. 1-4, pp. 183-195, 1997.

- NGUYEN, A. V., GEORGE, P., JAMESON, G. J. “ Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: theory and experiment”, **Chemical Engineering Science**, v. 61, pp. 2494-2509, 2006.
- NISHIKI, Y., AOKI, K., TOKUDA, K., MATSUDA, H. “Primary current distribution in a two-dimensional model cell composed of an electrode with an open part”, v. 14, pp. 653–661, 1984.
- NOVICH B. E., A. RING T. A. A. “Predictive Model for the Alkylamine Quartz Flotation System”, **Langmuir**, USA, v. 1, n.6, pp. 701-708, 1985.
- NUNES, A. P. L., PERES, A. E. C., ARAUJO, A. C., VALADÃO, G. E. S. “Electrokinetic properties of wavelite and its floatability with cationic and anionic collectors”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 361, pp. 632-638, 2011.
- NUNES, A. P. L., Estudos eletrocinéticos e de flotabilidade de wavelita, turquesa, senegalita e apatita. UFMG, Minas Gerais, MG, 2012.
- PAIVA, P. R. P., MONTE, M. B. M., SIMÃO, R. A., GASPAR, J. C. ”In situ AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on apatite surface”. **Minerals Engineering**, v. 24, pp. 387-395, 2011.
- PARKS, G. A. **Adsorption in the Marine Environment**. In: RILEY, J. P., SKIRROW, G. *Chemical Oceanography*. 2nd Edition. London: Academic Press, cap. 4, p. 241-308, 1975.
- PERES, A. E. C. **Princípios e Propriedades das Interfaces**. In: PERES, A. E. C. *Apostila de Flotação*. Belo Horizonte: Papelaria Oficial. Capítulo 3, p. 10-21, 2007.
- PENETRA, R. G. **Pós tratamento físico-químico por flotação de efluentes de reatores anaeróbios de Manta de lodo**, Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 1998.
- PENETRA, R. G. **Flotação aplicada ao pós tratamento do efluente de reator anaeróbio de leito expandido tratando esgoto sanitário**, Tese de doutorado, Escola de Engenharia São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2003.
- PHAN, C.M., NGUYEN, A.V., MILLER, J.D., EVANS, G.M., JAMESON, G.J. “Investigations of bubble–particle interactions”, **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, n. 1-4, pp. 239-254, 2003.
- PUGH, R., STENIUS, P. “Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector”. **International Journal of Mineral Processing**, v. 15, pp. 193-218, 1985.

- RALSTON, J., DUKHIN, S.S., MISHCHUK, N.A. “Wetting film stability and flotation kinetics”, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 95, n. 2-3, pp. 145-236, 2002.
- REALLI, M. A. P. **Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios por Sistema de Flotação**. In: CHERNICHARO, C. A. L. Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte/MG, Cap. 6, pp. 333-376, 2001.
- RESOLUÇÃO No. 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.
- RODENAS, L. G., PALACIOS, J.M., APELLA, M. C., MORANDO, P. J., BLESAA, M.A. “Surface properties of various powdered hydroxyapatites”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, pp. 145-154, 2005.
- RUBIO, J., SCHNEIDER, I. A. H., ALIAGA, W. “New processes for heavy metals separations from wastewater streams in the mining industry”, **Proceedings of Clean Technologies for the Mining Industry**, pp. 85-98, 1996.
- RUBIO, J., **Environmental applications of flotation**. In: Castro, S. H., Vergana, F., Sanchez, M. (Eds.), Effluent Treatment in the Mining Industry. University of Concepción, Chile, pp. 335-364 (1998a).
- RUBIO, J., **Flotation applied to effluent treatment**. In: Castro, S. H., Vergana, F., Sanchez, M. (Eds.), Environment and Innovation in Mineral Technology, IV International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry. University of Concepción, Chile, pp. 353-366 (1998b).
- RUBIO, J., SOUZA, M. L., SMITH, R. W. “Overview of flotation as a wastewater treatment technique”, **Minerals Engineering**, v. 15, pp. 139-155, 2002.
- SARKAR, M. S. K. A., DONNE, S. W., EVANS, G. M. “Hydrogen bubble flotation of sílica”, **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 4, pp. 412-418, 2010.
- SARROT, V., GUIRAUD, P., LEGENDRE, D. “Determination of the collision frequency between bubbles and particles in flotation”, **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 22, pp. 6107-6117, 2005.
- SARROT, V., HUANG, Z., LEGENDRE, D., GUIRAUD, P. “Experimental determination of particles capture efficiency in flotation”, **Chemical Engineering Science**, v. 62, pp. 7359-7369, 2007.
- SCHULZE, H.J. “Hydrodynamics of bubble-mineral particle collisions”, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 5, n. 1, pp. 43-76, 1989.

- SCHULZE, H.J. **Physico-Chemical Elementary Processes in Flotation: Analysis from the Point of View of Colloid Science Including Process Engineering Considerations**. 1ª ed., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., Developments in Mineral Processing, 348, pp., 1984.
- SCOTT, J. L., SMITH, R.W. “Calcium ion effects in amine flotation of quartz and magnetite”, **Minerais Engineering**, v. 6, n. 12, pp. 1245-1255, 1993.
- SEDLAK, R., **Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater. Principles and Practice**. 2ed., 1991.
- SHAW, D. J. **Interfaces com Cargas Elétricas**. In: SHAW, D. J. Introdução à química de colóides e de superfícies. Tradução de J. H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, capítulo 7, p. 102-127, 1975.
- SIRKECI, A. A. “The flotation separation of pyrite from arsenopyrite using hexyl thioethylamine as collector. International”, **Journal of Mineral Processing**, v. 60, n. 3-4, pp. 263-276, 2000.
- SIS, H., CHANDER, S. “Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite”, **Minerals Engineering**, v. 16, n. 9, pp. 839-848, 2003.
- SKARTSILA, K. SPANOS, N. “Surface characterization of hydroxyapatite: Potentiometric titrations coupled with solubility measurements”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, pp. 405–412, 2007.
- SMANI, M. S., BLAZY, P., CASES, J. M. “Beneficiation of Sedimentary Moroccan Phosphate Ores; Part I: Electrochemical Properties of Some Minerals of the Apatite Group”, **Transactions SME/AIME**, vol. 258, p. 168-173, 1975.
- SMITH. “Coadsorption of Dodecylamine Ion and Molecule on Quartz”, **Transactions AIME**, Littleton, v. 226, pp. 427-433, 1963.
- SMITH. Cationic and amphoteric collectors. In: SOMASUNDARAN, P.; MOUDGIL, B. M. (Ed.). **Reagents in Mineral Technology - Surfactant Science 1**. New York: Marcel Dekker, p. 219–256, 1988.
- SNOW, R.; ZHANG, P. Challenging the Crago “double float” process IV: Selectivity enhancement in all-anionic flotation of florida phosphates. In: ZHANG, P.; MILLER, J.; EL-SHALL, H. **Beneficiation of Phosphates: Technology and Sustainability**. Florida: The Society of Mining, Metallurgy, and Exploration Inc., p. 113-122, 2006.
- SOBRINHO A.P., **Contribuição ao estudo de remoção biológica de fósforo em excesso, de esgoto sanitário, por modificação do processo de lodos ativados**. Tese

- de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 1991.
- SOMASUNDARAN, P. “Zeta Potential of Apatite in Aqueous Solutions and Its Change during Equilibration”. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 27 (4), pp. 659-666, 1968.
- SOMASUNDARAN, P., OFORI AMANKONAH, J. ANANTHAPADMABHAN, K. P. “Mineral-Solution Equilibria in Sparingly Soluble Minerals Systems”. **Colloids and Surfaces**, v. 15, pp. 309-333, 1985.
- SOMASUNDARAN, P., ZHANG, L. Role of surface chemistry of phosphate in its beneficiation. In: ZHANG, P., EL-SHALL, H., WIEGEL, R. **Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice**. Littleton: The Society of Mining, Metallurgy, and Exploration Inc. pp. 141-154, 1999.
- SREENIVASARAO, K., DOYLE, F. M., FUERSTENAU, D. W. “Removal of Toxic. EPD Congress 1993. Proc. Symp TMS Annual Meeting Metals from Dilute Effluents by Ion Flotation, p. 45-56, 1993.
- STOIA, M., IONESCU, M., STEF, O., MURGAN, R. and STEFANESCU, M. “Preparation of β -Tricalcium Phosphate from Precursors Obtained by a Wet Precipitation Method”, **Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara**, 53, No. 3, pp.1-2, 2008.
- TESSELE, F., MISRA, M. e RUBIO, J., “Removal of Hg, As and Se Ions from Gold Cyanide Leach Solutions by Dissolved Air Flotation”. **Minerals Engineering**.v.2, n.6, p.535-543, 1998.
- URANO, K., TACHIKAWA, H. “Process-development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. Preparation method and adsorption capability of a new adsorbent”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 8, pp. 1893-1896, 1991.
- VENKATACHALAM, S. “Electrogenerated gas bubbles in flotation”, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 8, pp. 47-55, 1992.
- VIDYADHAR A. Flotation of Silicate Minerals:Physico-Chemical Studies in the Presence of Alkylamines and Mixed (Cationic/Anionic/Non-ionic) Collectors. Tese de doutorado, Lulea University of Technology, 2001
- VLYSSIDES, A. G., KARLIS, P. K., RORI, N., ZORPAS, A. A. “Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 95, pp. 215-226, 2002.

- VOGT, H. “Contribution to the interpretation of the anode effect”, **Electrochimica Acta**, v. 42, pp. 2691–2705, 1997.
- VON SPERLING, M. ‘**Introdução à Qualidade da Água e ao Tratamento de Esgotos**’. Volume 1, 3ª Ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 2005.
- VORONIN, N. N., DIBROV, I. A. “Classification of flotation processes in wastewater decontamination”, **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, n. 5, pp. 469-472, 1999.
- VU, T. P., VOGEL, A., KERN, F., PLATZ, S., MENZEL, U., GADOW, R. “Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent”, **Separation and Purification Technology**, v. 134, pp. 196-203, 2014.
- VUCINIC, D. R., RADULOVIC, D. S., DEUSIC, S. D., “Electrokinetic properties of hydroapatite under flotation conditions”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, pp. 239-245, 2010.
- WARREN, L. J., “Determination of the contributions of true flotation and entrainment in batch flotation tests, **International Journal of Mineral Processing**”, v. 14, pp.33-44, 1985.
- WALSH, F.C., HERRON, M.H., “Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals”, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.24, n.2, pp.217-229, 1991.
- WU, L., FORSLING, W., SCHINDLER, P. W. “Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution. **Journal of Colloid and Interface Science**”, l. 147, n. 1, pp. 178–185, 1991.
- ZAWACKI, S. J., EUGHEBAERT, J. C., NANCOLLASZ, G. H., The growth of “nonstoichiometric apatite from aqueous solution at 37°. II: Effects of pH upon the precipitated phase”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 135, pp.33-44, 1990.
- ZOUBOULIS, A. I. “Ion Flotation in Environmental Technology”. **Chemosphere**, v. 16, n. 2/3, p. 623-631, 1987.

VIII – TRABALHOS ORIUNDOS DA TESE

Participação em congresso

- CRUZ, S. G., MONTE, M. B. M., DUTRA, A. J. B., Phosphate recovery from synthetic effluents by precipitate electroflotation. In: Proceedings of the 14th International Mineral Processing Symposium, 2014, Kusadasi. Turkish Mining Development Foundation, v. 1, pp. 367-372, 2014.
- CRUZ, S. G.; DUTRA, A. J. B. ; SANTOS, I. D. Recuperação de Fosfatos de Soluções aquosas por Eletroflotação. In: XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Goiania, GO, p. 179, 2013.

Artigos aceitos para publicação

- CRUZ, S. G.; DUTRA, A. J. B. ; MONTE, M. B. M. The influence of some parameters on bubble average diameter in an electroflotation cell by laser diffraction method. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016.
- CRUZ, S. G.; MONTE, M. B. M. ; DUTRA, A. J. B. Electroflotation of precipitate phosphate from synthetic solution. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2016.