

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA  
DO RIO DE JANEIRO



**Belenia Yaneth Medina Bueno**

**Aspectos Cinéticos da Remoção de Cromo (III) por  
Flotação de Precipitados**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-  
Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da  
PUC-Rio.

Orientador: Maurício Leonardo Torem

Rio de Janeiro, 28 de julho de 2003



**Belenia Yaneth Medina Bueno**

## **Aspectos Cinéticos da Remoção de Cromo (III) por Flotação de Precipitados**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Maurício Leonardo Torem**

Orientador

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC - Rio

**Francisco José Moura**

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC - Rio

**Luciana Maria Souza de Mesquita**

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC - Rio

**Achilles Junqueira Bourdot Dutra**

COPPE/UFRJ - PEMM

**Ney Augusto Dumont**

Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de julho de 2003

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Belenia Yaneth Medina Bueno**

Graduou-se em Engenharia Química na UNSA (Universidade Nacional de San Agustín) em Arequipa, Perú

#### Ficha Catalográfica

Bueno, Belenia Yaneth Medina

Aspectos cinéticos da remoção de cromo (III) por flotação de precipitados / Belenia Yaneth Medina Bueno ; orientador: Mauricio Leonardo Torem. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, 2003.

94 f. ; il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas

1. Ciências dos materiais e metalurgia. 2. Metalurgia. 3. Flotação. 4. Cromo. 5. Efluentes líquidos. 6. Flotação de precipitados. I. Torem, Mauricio Leonardo. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD:669

Em memória de minha mãe Yolanda.

## Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Maurício Leonardo Torem pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro dispensado durante o curso de mestrado.

À Professora Luciana Maria Souza de Mesquita, pela confiança, incentivo e colaboração.

Ao CETEM, pela delicadeza da cessão de seus laboratórios, à engenheira Marisa Bezerra de Mello Monte e a técnica Antonieta Middea pela disponibilização e treinamento no uso do equipamento de potencial zeta.

Ao técnico Maurício Oliveira Tupim, pelo auxílio nas análises de Espectrometria por Plasma Acoplado (ICP).

Ao técnico Marcelo dos Santos Malheiros pelo apoio nas análises de MEV/EDS.

A Ana Claudia C. Pacheco, Fabiola O. Cunha, Natascha C.A. Braga e Rui G. Casqueira pela ajuda e pelas sugestões dadas ao longo do trabalho.

A minha família pelo apoio, incentivo e carinho em todo momento.

Aos meus amigos Peruanos e Brasileiros pela colaboração, amizade e sugestões dadas ao longo do trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, DCMM que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## Resumo

Medina Bueno Belenia Yaneth. **Aspectos Cinéticos da Remoção de Cromo (III) por Flotação de Precipitados**. Rio de Janeiro, 2003. 93p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Metais pesados contidos em efluentes industriais são fontes de grande potencial de degradação ambiental; visto que eles produzem alterações físico-químicas na qualidade da água. Estas alterações têm um impacto direto na mortandade da flora e fauna afetando indiretamente a saúde dos seres humanos.

Esta dissertação refere-se ao estudo dos aspectos cinéticos da remoção de cromo (III) por flotação de precipitados a partir de cloreto de cromo hexahidratado, utilizando dodecilsulfato de sódio (DSS) como coletor aniônico.

Para este estudo, foram realizadas medidas de potencial zeta, bem como ensaios de flotação do cromo (III) para determinar os parâmetros adequados de operação: vazão de ar, concentração de coletor e concentração de espumante.

Medições de potencial zeta das partículas de hidróxido de cromo na presença de eletrólito indiferente KCl, indicaram ponto isoelétrico (PIE) em pH em torno de 8,5. A presença do coletor aniônico (DSS) no sistema hidróxido de cromo-água indicou uma redução do potencial zeta, para os três níveis de concentrações investigados. Havendo um deslocamento do PIE na direção de valores de pH mais inferiores, atribuindo tal comportamento à adsorção do coletor sobre o  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  através de interação eletrostática.

Com relação aos resultados dos ensaios de flotação de precipitados do cromo (III), obtiveram-se remoções de aproximadamente 96,2%, conseguindo-se chegar a valores inferiores ao estabelecido pela norma do CONAMA (20/86), ou seja,  $[\text{Cr}^{3+}] \leq 0,5 \text{ mg/L}$ .

O estudo da cinética da flotação mediante as análises integral e diferencial evidenciaram que o processo de remoção do precipitado de hidróxido de cromo segue um modelo de primeira ordem.

## Palavras-chave

Cinética de flotação; cromo (III); efluentes líquidos, flotação de precipitados.

## Abstract

Medina Bueno Belenia Yaneth. **Kinetics Aspects of Chromium (III) Removal by Precipitate Flotation**. Rio de Janeiro, 2003. 93p, Master Dissertation – Department of Materials Science and Metallurgy, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Heavy metals contained in industrial effluents are sources of great potential environmental degradation, since their presence produce physicochemical alterations harming in the quality of the water. These alterations have a direct impact in the mortality of the *flora* and *fauna* affecting indirectly the human health.

This dissertation refers to the study of the kinetic aspects of chromium (III) removal by precipitate flotation from chromium chloride ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), using sodium dodecylsulfate (SDS) as anionic collector.

For this study, measurements of zeta potential were accomplished as well as chromium (III) tests of flotation to determine the appropriate parameters operation: gas flow rate, concentration of collector and frother.

Measurements of zeta potential of the particles of chromium (III) hydroxide in the presence of indifferent electrolyte KCl, indicated an isoelectric point (PIE) in pH around 8,5. The particles of chromium (III) hydroxide in the presence of anionic collector (SDS) showed a decrease in module of the zeta potential, for the three levels of concentrations investigated, as well as a displacement of the PIE in the direction of the more inferior pH values. This behavior can be attributed to the adsorption of the anionic collector on  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  due to the electrostatic attraction.

Chromium (III) removals of 96,2% were obtained by precipitate flotation. Residual values of chromium reached are lower than the standards values established by the CONAMA (20/86), that mean  $[\text{Cr}^{3+}] \leq 0,5 \text{ mg/L}$ .

The kinetic flotation study showed that the removal of chromium (III) hydroxide precipitates followed a first order model.

## Keywords

Kinetics flotation; chromium (III); liquids effluents; precipitate flotation.

# Sumário

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Remoção de Cromo de Efluentes	18
3.1.1. Toxicologia do Cromo	18
3.1.2. Físico-química do Cromo em Sistemas Aquosos	22
3.1.3. Especiação do Cromo (III)	23
3.2. Fundamentos da Dupla Camada Elétrica	24
3.2.1. Potencial Zeta	26
3.3. Aspectos Fundamentais das Técnicas de Flotação Aplicadas às Soluções Muito Diluídas	28
3.3.1. Princípio da Flotação	29
3.3.2. Flotação Iônica	29
3.3.3. Flotação de Colóides	30
3.3.4. Flotação de Precipitados	30
3.4. Influência de Algumas Variáveis nos Processos de Flotação Iônica, Flotação de Colóides e Flotação de Precipitados.	32
3.4.1. Efeito do Tipo e Concentração de Coletor	32
3.4.2. Efeito do pH da Solução	35
3.4.3. Efeito da Concentração de Espumante	36
3.4.4. Efeito do Tempo de Flotação	37
3.4.5. Efeito da Vazão de Ar	38
3.4.5.1. Método de Geração de Bolhas de Ar	39
3.5. Cinética da Flotação	40
3.5.1. Análise pelo Método Integral	41
3.5.1.1. Teste para Reação de Ordem Zero	43
3.5.1.2. Teste para Reação de Primeira Ordem	44
3.5.1.3. Teste para Reação de Segunda Ordem	45



3.5.2. Análise dos Resultados pelo Método Diferencial	46
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
4.1. Determinação do Potencial Zeta do $\text{Cr}(\text{OH})_3$	48
4.1.1. Materiais	48
4.1.2. Aparelhagem	49
4.1.3. Metodologia Experimental	49
4.2. Ensaio de Flotação de Precipitados	50
4.2.1. Materiais e Equipamentos	50
4.2.2. Metodologia Experimental dos Testes de Flotação de Precipitados	52
4.2.2.1. Preparo das Soluções Sintéticas	52
4.2.2.2. Testes de Flotação de Precipitados	52
4.2.3. Caracterização das Amostras	53
5 RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS	54
5.1. Medidas de Potencial Zeta	54
5.1.1. Na presença de KCl como Eletrólito	54
5.1.2. Na presença de DSS como coletor	55
5.1.3. Na presença de íons $\text{Cr}^{3+}$	57
5.2. Ensaio de Flotação de Precipitados	58
5.2.1. Efeito da Concentração de Coletor Aniônico ( $\text{DSS: RSO}_4^-\text{Na}^+$ )	58
5.2.2. Efeito da Concentração de Espumante	60
5.2.3. Efeito da Vazão de Ar	63
5.2.4. Efeito do Tempo de Flotação	64
5.3. Cinética de Flotação	65
5.3.1. Análise pelo Método Integral	66
5.3.1.1. Teste para Ordem Zero	66
5.3.1.2. Teste para Primeira Ordem	67
5.3.1.3. Teste para Segunda Ordem	67
5.3.2. Análise pelo Método Diferencial	68
6 CONCLUSÕES	71
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
9 BIBLIOGRAFIA	83
10 ANEXOS	88
10.1. Aparelho Zeta Master- Malvern Instruments, equipado com um microprocessador empregado para a Medição do Potencial Zeta	88
10.2. Curva de Calibração do Rotâmetro	89
10.3. Linha de Montagem da Coluna de Flotação	90
10.4. Relação entre a remoção de cromo (III) e a concentração de coletor	91
10.5. Relação entre a remoção de cromo (III) e a vazão de ar	91
10.6. Relação entre a remoção de cromo (III) e a concentração de espumante	91
10.7. Variação do Potencial zeta do hidróxido de cromo em função do pH na presença de KCl	92
10.8. Efeito da adição de coletor (DSS) no potencial zeta do hidróxido de cromo	93
10.9. Efeito da adição de íons cromo (III) no potencial zeta do $\text{Cr}(\text{OH})_3$	94

## Lista de figuras

Figura 1 - Diagrama Esquemático da Contaminação por Cromo (Ferreira, 2002)	20
Figura 2 - Diagrama de Especiação do íon Cromo (III) a 25°C, e força iônica I = 0,01 M (Stumm e Morgan, 1996)	24
Figura 3 - Modelo da Dupla Camada (Bockris e Reddy apud, Luz <i>et al.</i> , 2002)	26
Figura 4 - Efeito da concentração de dodecilamina na remoção de $\text{Cr}^{3+}$ utilizando flotação por ar disperso; vazão de gás: $3,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , pH = 7,0, tempo de flotação: 10 min (Zouboulis e Goetz, 1991)	34
Figura 5 - Efeito da concentração de surfatante na separação de $\text{Cr}^{6+}$ em presença e ausência de etanol; pH = 4,2 (Zouboulis e Goetz, 1991)	34
Figura 6 - Efeito do pH da solução, na flotação de $\text{Cr}^{3+}$ como precipitado do sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ com 5ppm de cada íon, coletor:DSS ( $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), Etanol: 1% v/v (Lin e Huang, 1994)	36
Figura 7 - Efeito da Concentração de Etanol na Remoção de Cromo (VI) e Cromo (III) utilizando flotação por ar disperso; pH: 4,2; coletor:CTMA-Cl ( $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) tempo de flotação:10 min; vazão: $0,83 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$	37
Figura 8 - Efeito do Tempo de Flotação na Flotação de Precipitados de Zn como hidróxido, em presença de dodecilamina como coletor, vazão de ar: $3,3 \text{ mLs}^{-1}$	38
Figura 9 - Efeito da Vazão de Gás na Flotação de Precipitados de Zn como hidróxido, usando dodecilamina como coletor	39
Figura 10 - Teste para Ordem Zero	43
Figura 11 - Teste para Reação de Primeira Ordem	45
Figura 12 - Teste para Reação de Segunda Ordem	46
Figura 13 - Método Diferencial para determinar a ordem do processo de flotação	47
Figura 14 - Linha de Montagem da Coluna de Flotação	50
Figura 15 - Variação do potencial zeta do hidróxido de cromo em função do pH na presença de KCl	55

Figura 16 - Efeito da adição de coletor (DSS) no potencial zeta do hidróxido de cromo.	56
Figura 17 - Efeito da Concentração de coletor (DSS) no potencial zeta do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ em pH:8.	57
Figura 19 - Efeito da Concentração de Coletor na flotabilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , pH=8, Vazão de Ar : $2,1 \text{ mL.s}^{-1}$ , Etanol : 0,1 % v/v.	59
Figura 20 - Fotomicrografia do precipitado formado na espuma na flotação de Cr(III) em presença de $0,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de DSS, $0,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{Cr}^{3+}$ , $2,1 \text{ mL.s}^{-1}$ de vazão de ar e 0,1% v/v de etanol, 100x	60
Figura 21 - EDS do precipitado retido na espuma mostrado na Figura 20	60
Figura 22 - Efeito da Concentração de Espumante (Etanol) na flotabilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , Vazão de Ar: $2,1 \text{ mL.s}^{-1}$ , DSS: $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ e pH da solução: 8.	61
Figura 23 - Fotomicrografia do precipitado formado na espuma na flotação de Cr(III) em presença de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ de DSS, $0,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{Cr}^{3+}$ , 0,1% v/v de etanol, vazão de ar: $2,1 \text{ mL.s}^{-1}$ e pH da solução = 8, (a) estrutura da espuma, 50x; (b) detalhe da estrutura, 100x	62
Figura 24 - EDS do precipitado retido na espuma mostrado na Figura 23	62
Figura 25 - Efeito da Vazão de Ar na flotabilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , pH:8, DSS: $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ e 0,1%v/v de etanol	63
Figura 26 - Efeito do tempo na remoção de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; Concentração de DSS = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ , concentração de $\text{Cr}^{3+} = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ , concentração de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,1\% \text{ v/v}$ , pH da solução = 8,0, tempo total de teste = 90 min	64
Figura 27 - Representação Gráfica para Teste de Ordem Zero	66
Figura 28 - Representação Gráfica para Teste de Primeira Ordem	67
Figura 29 - Representação Gráfica para Teste de Segunda Ordem	68

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Compostos de cromo importantes por sua Utilização Industrial

21

Tabela 2 - Dados para Determinar a Ordem do Processo de Flotação realizado em presença de  $1 \times 10^{-4}$  M de DSS, 0,1% v/v de etanol, pH da solução = 8 e vazão de ar =  $2,1 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ .

65

Tabela 3 - Resultados obtidos no ajuste dos modelos de equações testadas

69

## Lista de símbolos e abreviações

$z$	Potencial zeta
$h$	Viscosidade do meio de dispersão
$n$	Mobilidade eletroforética
$\epsilon_r$	Constante dielétrica
$\epsilon_0$	Permissividade do ar
$-r_A$	Taxa de reação
$t$	Tempo de flotação
$C_{A0}$	Concentração inicial da espécie A
$C_A$	Concentração final da espécie A
$C_0$	Concentração inicial do ion metálico
$C_m$	Concentração final do ion metálico
$C$	Concentração num determinado tempo do ion metálico
$x_A$	Conversão da espécie A
$a$	Ordem da reação
$k$	Constante cinética ou velocidade específica
$R^2$	Fator de correlação
$C(2)$	Constante que representa o valor de alpha
$C(1), C(3)$	Constantes
$R(\%)$	Porcentagem de remoção de cromo
$t$	Massa de coligante que pode ser flotada