

# EFEITO DO COLETOR ANIÔNICO E CATIONICO NA REMOÇÃO DE CÁDMIO EM AMBIENTE DE ALTA FORÇA IÔNICA

I.B. Scorzelli<sup>1</sup>, M.L. Torem<sup>1</sup>, A.C.C. Pacheco<sup>1</sup>

<sup>1</sup>-Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro/PUC-Rio,  
Rua Marquês de São Vicente, 225 – Gávea, CEP 22453-900, Rio de Janeiro RJ  
E-mail: torem@demm.puc-rio.br

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do coletor aniônico e cationico na remoção de cádmio em ambiente de alta força iônica ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) através de ensaios de flotação iônica nas seguintes condições: Vazão de ar =  $2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ , pH = 4,0 e 5,0, razão estequiométrica Cd/DSS = 1:2 e Cd/CTAB = 1:2. As caracterizações da morfologia da espuma e dos precipitados ("sublate") retidos nesta foram realizadas através de análises em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/EDS). Verificou-se que a flotação de Cd utilizando DSS, na faixa de pH estudada, somente é eficaz quando a força iônica do sistema é baixa. Em alta força iônica ( $4,7 \times 10^{-1} \text{ moles}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a flotabilidade do Cd para o sistema Cd/DSS/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é de 1%. Por outro lado, nestas mesmas condições, a flotabilidade do Cd para o sistema Cd/CTAB/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é de 31,6%. Através das análises em MEV/EDS, verificou-se que a morfologia do "sublate" retido na espuma depende do tipo de espécies presentes em solução.

PALAVRAS-CHAVE: Flotação Iônica, Separação por Espumas, Cádmio

## 1. INTRODUÇÃO

A extração de um determinado metal é normalmente viabilizada pelo seu preço no mercado consumidor. Minérios de baixo teor podem ser extraídos economicamente através de vários métodos, incluindo situações onde o completo acesso ao mineral-minério requer a remoção de grandes volumes de capeamento e rocha estéril. Os minerais de interesse geralmente encontram-se amplamente disseminados na rocha hospedeira e sua recuperação requer moagem fina e processamento sofisticado. Conseqüentemente, a maior parte (90%) do material tratado é rejeitada, principalmente sob a forma de lamas, contendo, além de íons metálicos, reagentes químicos orgânicos. A disposição final desses rejeitos pode representar grande potencial de degradação ambiental, alterando a qualidade físico-química da água, reduzindo a biodiversidade, contaminando os organismos vivos, além de causar sérios problemas à saúde pública (Silva, 1991).

A contaminação de águas por metais pesados (Pb, Cd, As, Hg, etc.) vem recebendo uma grande atenção por parte dos ambientalistas no que diz respeito à sua toxicidade em relação ao meio aquático e à vida humana. A poluição por metais pesados resulta de diferentes atividades econômicas, a maioria delas industriais, muito embora fontes como atividades agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos também contribuam para a liberação de metais pesados no ambiente (Gomes et al., 1995). Esses elementos são liberados ou transportados em ambientes aquáticos ou terrestres, principalmente sob a forma dissolvida ou como particulados, e podem alcançar altas concentrações, particularmente próximo ao ponto de lançamento dos efluentes.

O tratamento clássico de efluentes, contendo metais pesados gerados pelas indústrias, envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, podendo ser feita, por exemplo, através da adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de precipitados sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subseqüentes de sedimentação e filtração são, então, realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (Nerbit, Davis, 1994; Zouboulis, Goetz, 1991).

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa onde tem-se buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes através da adoção de procedimentos visando a menor geração/remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais. Como a recuperação de íons metálicos a partir de soluções diluídas utilizando-se métodos clássicos é ineficiente, e levando em consideração a política ambiental atual, métodos alternativos vêm sendo investigados, como por exemplo, a flotação iônica, visando assim a melhoria da qualidade ambiental e a recuperação de alguns compostos que possuam algum valor econômico.

A flotação é um método de separação que abrange inúmeras aplicações no campo do beneficiamento mineral, e nos últimos anos tem sido de fundamental importância para o tratamento de efluentes e na reciclagem de materiais, como papel e plástico (Oliveira, Torem, 1995, Buchan, Yarar, 1995). A flotação apresenta simplicidade, flexibilidade e eficiência na sua operação, requer pouco espaço físico, gera um pequeno e concentrado volume de lama e pode ser utilizada em pequena, média e larga escala (Nerbitt, Davis, 1994, Zouboulis, Goetz, 1991).

A flotação iônica pode ser empregada em soluções diluídas (lixívia, recuperação de metais, efluentes, etc.) contendo íons metálicos na ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-1}$  moles.dm<sup>-3</sup> de indústrias minero-metalúrgicas, alimentícias, químicas, etc., desde que os íons possam ser flotados e concentrados. Nesta técnica, espécies metálicas, chamadas de coligantes, interagem com o coletor adicionado no sistema. Com a passagem de ar, o produto da interação coletor-coligante, chamado de "sublate", adsorve-se na superfície da bolha e é arrastado e retido na espuma, sendo removido fisicamente. A maior vantagem desta técnica, especialmente quando existem grandes volumes de efluentes a serem tratados, deve-se ao fato da quantidade de coletor requerida ser proporcional à quantidade de íons metálicos presentes e não ao volume de rejeito. Por outro lado, a maior desvantagem é a diminuição na eficiência do processo com o aumento da força iônica do sistema devido à presença de diversos compostos inorgânicos e orgânicos (Lin, Hang, 1994). Esta desvantagem restringe a aplicabilidade das técnicas de separação por espumas no tratamento de efluentes líquidos, uma vez que estes efluentes, geralmente, apresentam alta força iônica.

Íons que possuem carga oposta à do coletor têm um efeito maior na força iônica que os íons que possuem a mesma carga. Além disso, quanto maior for a carga desses íons, maior será a contribuição para a força iônica. Assim, a ordem de interferência dos íons é a seguinte: íons trivalentes > íons divalentes > íons monovalentes (Duyvesteyn, 1993). Engel e colaboradores (Engel et al., 1991) mostraram que o uso da água corrente, contendo íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , afeta a remoção dos íons de ouro mais que a adição de cloreto de sódio.

Pinfold (Zouboulis, 1987) propôs três possíveis razões para a redução na remoção de íons metálicos por flotação iônica ou de colóides em ambiente de alta força iônica:

- ✓ o potencial zeta das partículas é reduzido com o aumento da força iônica, resultando numa fraca interação entre o surfatante e as partículas;
- ✓ a flotação de surfatante é mais rápida, provavelmente devido à redução da repulsão entre as bolhas;
- ✓ as bolhas estão mais suscetíveis à ruptura e a drenagem é mais rápida, logo a redispersão ocorre mais livremente.

Alguns pesquisadores (Doyle et al., 1995) têm utilizado na flotação de colóides de metais pesados, em soluções com alta força iônica, uma mistura de coletores, como por exemplo DSS e oleato de sódio. A utilização de uma mistura de coletores parece ser benéfica ao sistema, compensando o efeito negativo obtido com o aumento da força iônica. Entretanto, estudos mais detalhados deste fenômeno não têm sido bem explorados.

O objetivo deste trabalho foi o estudo do efeito do coletor aniônico e catiônico na remoção de cádmio na presença de alta força iônica.

## 2. MATERIAIS E REAGENTES

Os seguintes reagentes foram utilizados: sulfato de cádmio ( $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ ); dodecilsulfato de sódio (DSS:  $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ) e brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB –  $C_{19}H_{42}BrN$ ) como coletor aniônico e catiônico, respectivamente; sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) para aumento de força iônica; soda cáustica (NaOH) e ácido hidroclorídrico (HCl) para ajustes do pH das soluções.

Foram preparadas soluções estoque concentradas de  $Cd^{2+}$ , coletor, espumante, sais de sódio e agentes ativadores. Para cada ensaio, a solução teste foi preparada combinando as soluções estoque na quantidade necessária para fazer 1 litro de solução (isto é, capaz de encher aproximadamente metade da coluna de flotação) nas condições desejadas para o

experimento. Todas as soluções teste continham 20 mg.L<sup>-1</sup> de íons  $Cd^{2+}$  ( $7,0 \times 10^{-5}$  moles.dm<sup>-3</sup>). O pH da solução teste foi ajustado para o valor desejado e a solução foi, então, condicionada por 15 minutos. Após o condicionamento, o pH, quando necessário, foi novamente ajustado.

A solução teste foi, então, introduzida na coluna de flotação promovendo imediatamente a passagem de ar na vazão desejada. O tempo de flotação foi de 2 horas e as alíquotas foram retiradas nos tempos de 0, 5, 15, 30, 60, 90 e 120 min e analisadas por espectroscopia de absorção atômica (AAS - modelo Perkin Elemer 3300).

Ao fim dos ensaios de flotação, a alíquota inicial (t=0 min) recolhida para AAS foi destinada também às medidas de tensão superficial e condutividade. O precipitado ("sublate") formado no topo da espuma e a espuma formada foram recolhidos para análises em MEV/EDS e espectroscopia de infravermelho, respectivamente. Procedimentos detalhados destas etapas de caracterização, bem como das análises em AAS, serão descritos adiante.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta as curvas de flotabilidade do Cd em função do tempo utilizando o CTAB como coletor catiônico e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para aumentar a força iônica do sistema. Verifica-se que os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  agiram como ativadores na flotação do Cd aumentando sua remoção à medida que a força iônica do sistema foi aumentada.

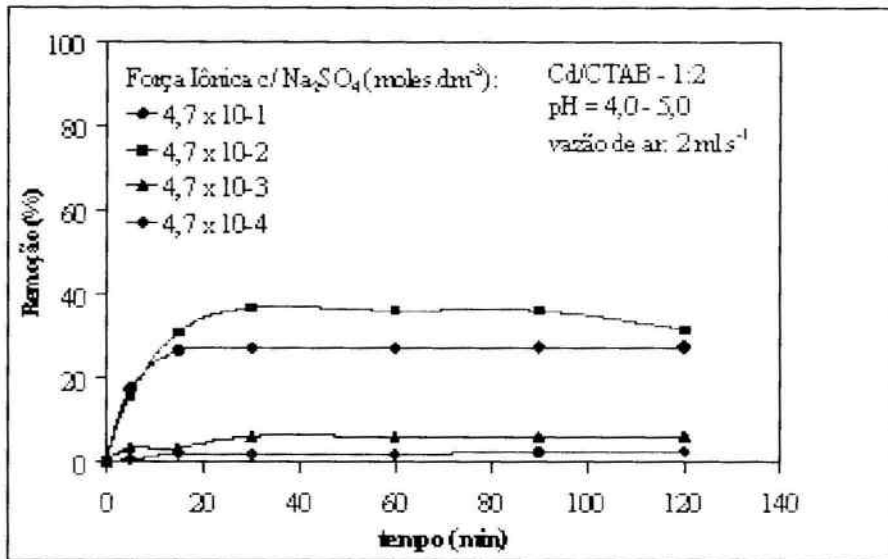


Figura 1: Efeito da força iônica ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) com a introdução de coletor catiônico (CTAB) na flotabilidade do Cd. Vazão de ar:  $2 \text{ ml.s}^{-1}$ ; pH = 4,0 - 5,0; Cd/CTAB - 1:2.

Comparando estes resultados com as curvas de flotabilidade (Figura 2) utilizando DSS, como coletor aniônico, observa-se que em alta força iônica ( $4,7 \times 10^{-1} \text{ moles.dm}^{-3}$ ) há uma significativa melhora na flotabilidade do Cd (1,0 % para o sistema Cd/DSS/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 31,6 % para o sistema Cd/CTAB/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). A remoção mais baixa (2,7 %) é obtida em baixa força iônica ( $4,7 \times 10^{-4} \text{ moles.dm}^{-3}$ ) sem a adição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

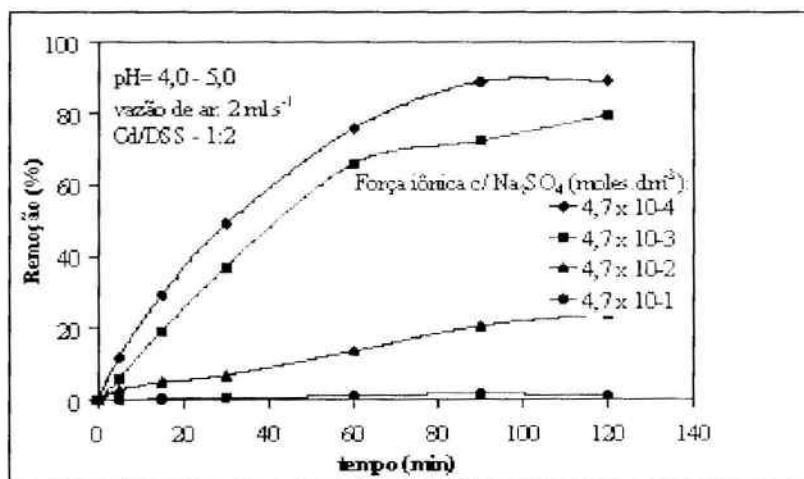


Figura 2: Efeito da força iônica na flotabilidade do Cd com a introdução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Vazão de ar:  $2 \text{ ml.s}^{-1}$ ; pH entre 4,0 e 5,0; Cd/DSS - 1:2.

Analisando o diagrama de distribuição dos complexos de Cd- $\text{SO}_4$  (Figura 3) pode-se verificar que em força iônica de  $4,7 \times 10^{-4} \text{ moles.dm}^{-3}$  e  $4,7 \times 10^{-3} \text{ moles.dm}^{-3}$  a espécie predominante em solução é o  $\text{Cd}^{2+}$ . Já em força iônica de  $4,7 \times 10^{-1} \text{ moles.dm}^{-3}$ , as espécies presentes em solução são  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdSO}_4$  e  $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{Cd}(\text{SO}_4)_3^{4-}$ . A melhora na flotação de Cd deve-se possivelmente à formação dos complexos  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  e  $\text{Cd}(\text{SO}_4)_3^{4-}$ , sendo a contribuição deste último muito maior. Como esperado, em força iônica de  $4,7 \times 10^{-4} \text{ moles.dm}^{-3}$ , a remoção é baixa devido ao fato de coligante e coletor terem a mesma carga.

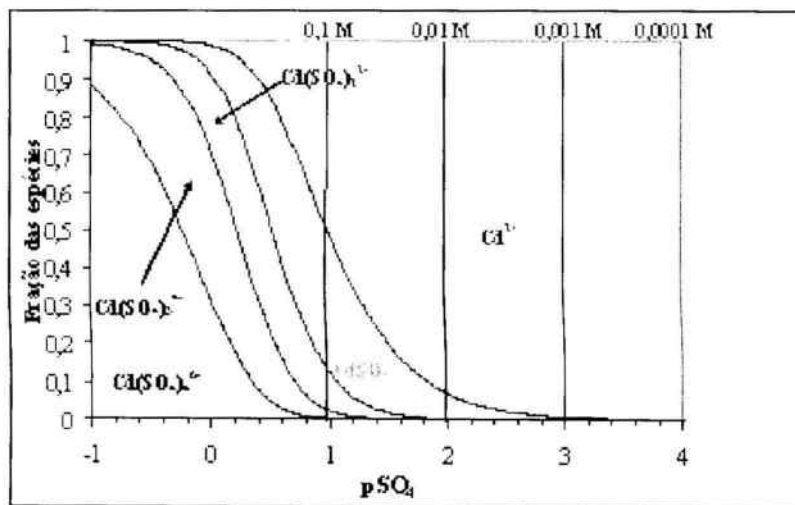


Figura 3: Diagramas de distribuição dos complexos de Cd-SO<sub>4</sub>.

A espuma formada com CTAB não é tão estável e seca quanto com DSS, sendo que boa parte dela colapsa em 1 hora de experiência. Sendo assim, não foi possível recolhê-la.

A curva de tensão superficial para o sistema Cd/CTAB/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em função da força iônica é apresentada na Figura 4. A tensão superficial da solução contendo somente Cd e CTAB é reduzida significativamente com a introdução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e um aumento é observado à medida que a força iônica do sistema é aumentada. A diminuição na tensão superficial

deve-se provavelmente à adsorção dos íons Br e CTAB<sup>+</sup> na interface líquido-gás. Por outro lado, o aumento da tensão superficial pode ser atribuído à adsorção do "sublate" e Na<sup>+</sup> na interface, juntamente com os íons Br e CTAB<sup>+</sup>.

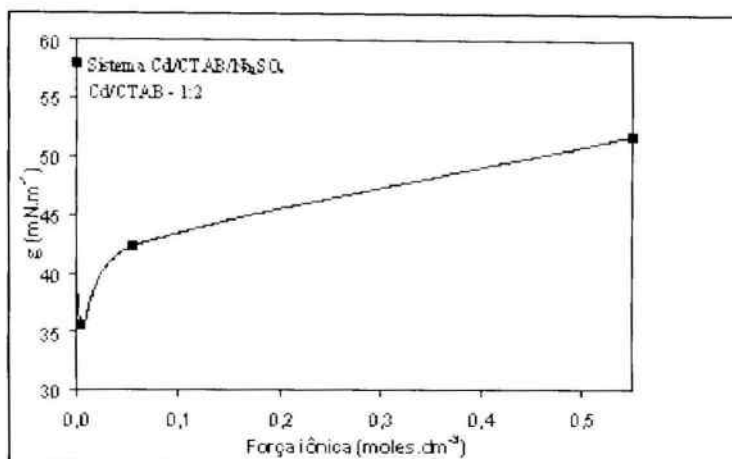
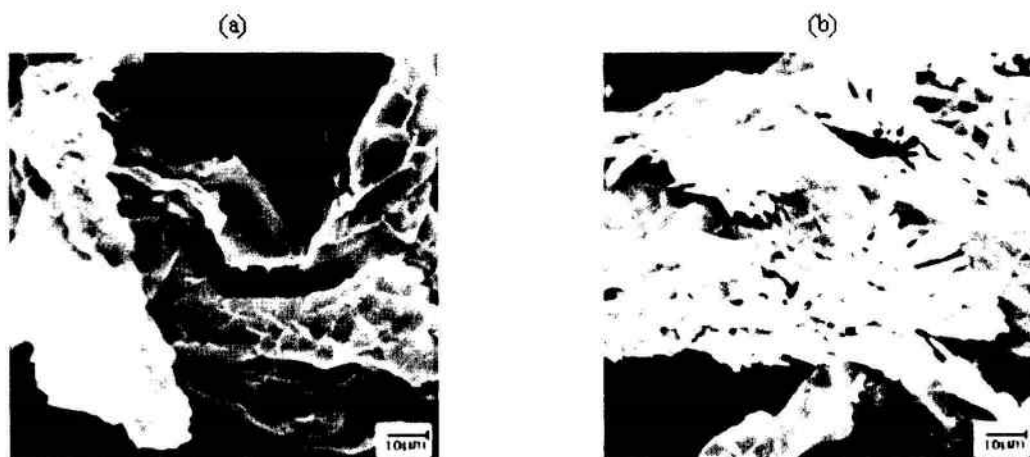


Figura 4: Tensão superficial da solução inicial de flotação no sistema Cd/CTAB/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

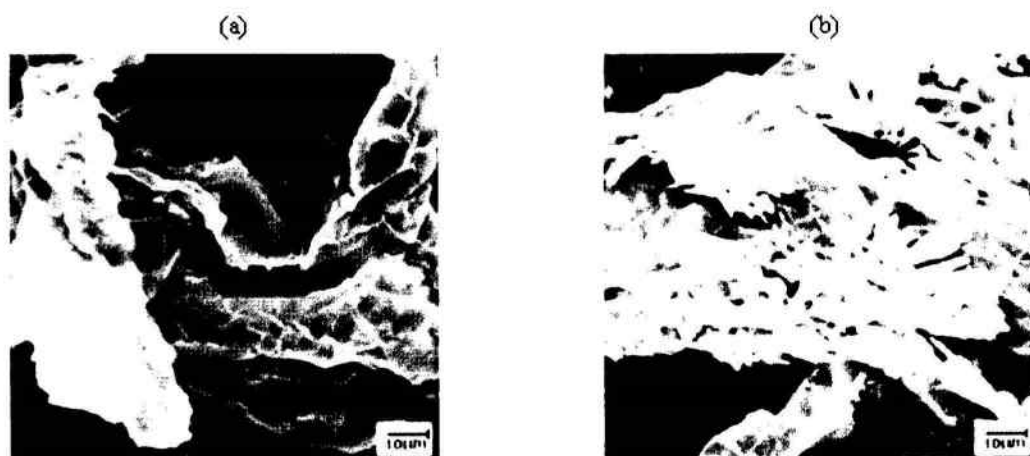
As Figuras 5(a) e (b) apresentam as fotomicrografias do "sublate" no sistema Cd/CTAB/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em força iônica de  $4,7 \times 10^{-2}$  moles.dm<sup>-3</sup> e  $4,7 \times 10^{-1}$  moles.dm<sup>-3</sup>. A Figura 5(a) mostra que o "sublate" (em força iônica de  $4,7 \times 10^{-2}$  moles.dm<sup>-3</sup>) contém S e uma alta concentração de Br, indicando uma forte presença do coletor. No entanto não é identificada nenhuma região contendo Cd, embora as análises em AAS mostrem uma remoção de 27,4%. Por outro lado, em força iônica igual a  $4,7 \times 10^{-1}$  moles.dm<sup>-3</sup>, observa-se o aparecimento de precipitados em forma de bastões (Figura 5(b)). As análises químicas apontam a presença de Na, Br e uma alta concentração de S, indicando a formação de precipitados de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no "sublate". O Cd também não é detectado, apesar de sua remoção ter sido de 31,6%. O não aparecimento de Cd na espuma pode ser atribuído à forma de recolhimento utilizada. As análises do MEV/EDS confirmam a adsorção do coletor e de íons Na<sup>+</sup> na interface líquido-gás.



**Figura 5:** Fotomicrografia do “sublate” formado na espuma no sistema Cd/CTAB/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Cd/CTAB- 1:2). (a) em força iônica  $4,7 \times 10^{-2}$  moles. $\text{dm}^{-3}$  (1000x), (b) em força iônica  $4,7 \times 10^{-1}$  moles. $\text{dm}^{-3}$  (1000x).

As Figuras 6(a) e (b) apresentam as fotomicrografias do “sublate” no sistema Cd/DSS/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em força iônica de  $4,7 \times 10^{-2}$  moles. $\text{dm}^{-3}$ . A Figura 6(a) mostra que parte do “sublate” concentrou-se na borda da bolha colapsada enquanto que na Figura 6(b) verificou-se que a outra parte, mais dispersa, mostrou-se de forma globular. A análise química indicou a presença de Cd e S, provavelmente dodecilsulfato de Cd e/ou de complexos neutros de  $\text{CdSO}_4$  presentes no sistema nesta força iônica.

Para força iônica de  $4,7 \times 10^{-1}$  moles. $\text{dm}^{-3}$ , nenhum precipitado foi formado e a espuma produzida e analisada por EDS continha apenas Na e S, indicando a presença de DSS, permanecendo em solução o Cd provavelmente sob a forma de complexos aniônicos ou neutros; conforme mostrado no diagrama da Figura 3.



**Figura 6:** Fotomicrografia do “sublate” formado na espuma no sistema Cd/DSS/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Cd/DSS - 1:2 e força iônica:  $4,7 \times 10^{-2}$  moles. $\text{dm}^{-3}$ ). (a) “sublate” concentrado na borda da espuma colapsada (200x), (b) “sublate” em forma globular (1000x).

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que a utilização do DSS como coletor (razão estequiométrica Cd/DSS de 1:2) foi efetiva somente em baixa força iônica (na ordem de  $10^{-4}$  moles. $\text{dm}^{-3}$ ), sendo a recuperação do Cd da ordem de 90%, enquanto que em alta força iônica (da ordem de  $10^{-1}$  moles. $\text{dm}^{-3}$ ) a recuperação foi da ordem de 1%. Por outro lado, a utilização de CTAB (razão estequiométrica de Cd/CTAB de 1:2) como coletor catiônico aumentou significativamente a remoção do Cd em alta força iônica (na ordem de  $10^{-1}$  moles. $\text{dm}^{-3}$ ).

A caracterização da morfologia do “sublate” através de MEV/EDS mostrou que tanto o “sublate” quanto a estrutura da espuma dependem das condições físico-químicas do sistema, isto é, do tipo de espécies presentes em solução.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Buchan, R. and Yarar, B., Recovering Plastics for Recycling by Mineral Processing Techniques, *JOM*, Vol. 47, no 2, 1995, p.52-55;
- Doyle, F.M., Duyvesteyn, S., and Sreenivasarao, K., The Use of Ion Flotation of Metal-Contaminated Waters and Process Effluents, *Proceedings of the XIX IMPC*, São Francisco, Vol. 4, 1995, p. 175-179;
- Duyvesteyn, S., Removal of Trace Metals Ions from Dilute Solutions by Ion Flotation: Cadmium-Dodecyl Sulfate and Copper-Dodecyl Sulfate System, Master Thesis, University of California at Berkeley, USA, 1993, 49 p.;
- Engel, M.D., Leahy, G.J., Moxon, N.T., Nicol, S.K., Selective Ion Flotation of Gold from Alkaline Cyanide Solutions, *WORLD GOLD'91*, Cairns, April 21-25, 1991, p. 121-131;
- Gomes, F.J., Minelli, M.F., Andrade, M.C. e Gomes, L.N.L., Utilização de Biossorventes no Tratamento de Efluentes Contendo Metais Pesados, *Metalurgia & Materiais*, Vol. 51, no 446, 1995, p. 892-895;
- Lin, C-S and Shang-Da Hang, Removal of Cu(II) from Aqueous Solution with High Ionic Strength by Adsorbing Colloid Flotation, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, 1994, p. 474-478;
- Nerbitt, C.C., Davis, T.E., Removal of Heavy Metals from Metallurgical Effluents by the Simultaneous Precipitation and Flotation of Metal Sulfides Using Column Cells, In: *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*, The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, pp.331-342;
- Oliveira, A.P. e Torem, M.L., A Reciclagem de Papel Impresso, *Saneamento Ambiental*, no 37, 1995, p. 48-52;
- Silva, M.E.M.C., Tratamento de Efluentes Industriais Contendo Metais Pesados Através do Método de Flotação de Precipitados, Dissertação de Mestrado, UFMG, 1991, 302 p.;
- Zouboulis, A.I., Ion Flotation in Environmental Technology, *Chemosphere*, Vol. 16, no 2/3, 1987, p. 623-631;
- Zouboulis, A.I., Goetz, L., Ion Flotation as a Tool for Speciation Studies Selective Separation in the System  $Cr^{3+}/Cr^{6+}$ , *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vols 31-32, 1991, pp. 539-547.