

# PROCESSOS DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DE FLOCOS AERADOS E SISTEMAS MULTIFÁSICOS (CFA)

C. Oliveira<sup>1</sup>, R.T. Rodrigues<sup>1</sup>, J. Rubio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental, Av. Bento Gonçalves, 9500/75, Porto Alegre, RS, 91509-900. e-mail: cristiane.oliveira@ufrgs.br

## RESUMO

Os flocos aerados são agregados leves que possuem elevadas velocidades de ascensão, conferindo altas taxas de processamento às operações de flotação, especialmente, na área de separação sólido/líquido no tratamento de águas e/ou efluentes contendo sólidos em suspensão ou elementos poluidores. O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de uma técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos (bolhas/água/flocos), denominada CFA, baseada na captura e análise de imagens de um fluxo de agregados em flotação. Esta técnica foi validada em estudos de floculação-flotação por ar dissolvido-FAD, em escala de bancada, utilizando partículas de caulim e de carvão ativado como modelos de suspensão. As floculações foram realizadas com distintos polímeros (aniônico-A100, não-iônico-920SH e catiônico-C448), seguidas de flotação com microbolhas com uma razão ar/sólidos de 0,02 mg.mg<sup>-1</sup>. A CFA apresentou grande praticidade e eficiência na amostragem controlada de uma população de agregados, proporcionando maior reprodutibilidade estatística via distribuições de tamanhos e de velocidades ascensão. Os flocos de carvão ativado e de caulim, formados pelos polímeros aniônico, não-iônico e catiônico, apresentaram tamanhos na faixa de 0,7 – 3,3; 0,5 – 3,1; 0,7 – 2,3 mm e de 0,5 – 3,3; 0,5 – 3,3; 0,5 – 2,3 mm com velocidades de ascensão entre 25 – 85; 35 – 145; 23 – 68 m.h<sup>-1</sup> e 28 – 83; 85 – 105 e 17 – 83 m.h<sup>-1</sup>, respectivamente. Ainda, os valores médios de fator de forma, dimensão fractal e densidade foram de, aproximadamente, 0,8; 1,2 e 0,9 g.cm<sup>-3</sup>. As imagens do sistema multifásico mostraram que os flocos aerados possuíam bolhas grandes aderidas aprisionadas e/ou agregadas por interações de *clusters of bubbles*, trens de bolhas e/ou “bolhas floclantes” (mecanismo recentemente descoberto pelo grupo de pesquisa dos autores). Os resultados obtidos com a técnica CFA ampliaram o conhecimento dos mecanismos da geração de flocos aerados e sistemas multifásicos e permitiram identificar parâmetros operacionais para projeto de uma nova geração de flocladores-flotadores.

PALAVRAS-CHAVE: floculação-flotação; flocos aerados; caracterização de flocos

## 1. INTRODUÇÃO

Os flocos aerados ou *aeroflocs* são agregados que apresentam elevadas velocidades de ascensão nas operações de flotação, promovendo elevadas taxas de separação. Em função disso a geração desses flocos apresenta-se como uma nova alternativa de agregação e separação sólido-líquido (S/L) de partículas em suspensão, via floculação-flotação (Carissimi e Rubio, 2005, Colic et al., 2001, Da Rosa, 2002b, Da Rosa e Rubio, 2005, Miller, 2001, Owen et al., 1999, Rodrigues e Rubio, 2007, Rubio, 2003, Rubio et al., 2007, Rulyov, 1999, Rulyov, 2001). As causas de formação destes agregados ainda não são completamente explicadas na literatura; embora existam algumas hipóteses de mecanismos envolvidos como, por exemplo, precipitação do polímero na interface líquido/ar, efeito *salting out* das cadeias poliméricas, fenômenos de nucleação, crescimento e coalescência de bolhas de ar (aderidas e/ou aprisionadas) nas estruturas dos flocos e/ou interações entre polímeros e bolhas de ar. Dentro deste contexto, alguns autores (Carissimi e Rubio, 2005, Colic et al., 2007, Da Rosa e Rubio, 2005, Oliveira, 2010, Oliveira et al., 2010, Oliveira e Rubio, 2011, Rodrigues e Rubio, 2007) consideram que estes mecanismos podem ocorrer em condições de turbulência que proporcionam misturas completas de bolhas de ar, polímeros e partículas em suspensão.

As primeiras publicações sobre *aeroflocs* são oriundas de estudos de flotação na área de processamento mineral (Ata e Jameson, 2005, Gaudin, 1957, Glembotskii et al., 1963, Malysa et al., 1999a, Malysa et al., 1999b, Schulze, 1984). Posteriormente, estes agregados foram observados com grande potencial para o tratamento de águas e efluentes líquidos (Carissimi, 2003, Carissimi, 2007, Carissimi e Rubio, 2005, Colic et al., 2001, Da Rosa, 2002a, Da Rosa e Rubio, 2005, Miller, 2001, Rodrigues e Rubio, 2007, Rubio et al., 2007, Rulyov, 1999). Algumas características para os flocos aerados foram reportadas, tais como, altas velocidades de ascensão e resistências ao cisalhamento; conformações alongadas e baixo teor de umidade. Entretanto, embora exista significativa informação sobre o assunto, caracterizações completas e detalhadas ainda são necessárias para ampliar o conhecimento sobre os mecanismos envolvidos na geração destes flocos e formar uma base fundamentada nos reais fenômenos envolvidos no processo global. Dentro deste contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi desenvolver uma técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos, formados em operações de floculação-flotação, baseada em técnicas de captura, tratamento e análise de imagens de um fluxo de agregados em ascensão.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais e reagentes

Amostras de caulim (Cadam<sup>®</sup>) e de carvão ativado (Carbomafra<sup>®</sup>) com diâmetros médios de partículas de 1 µm e 10 µm, respectivamente. Floculantes comerciais Superfloc-A100 (aniônico/Kemira<sup>®</sup>), Superfloc-C448 (catiônico/Kemira<sup>®</sup>) e 920SH (não-iônico/SNF Floerger<sup>®</sup>). Soluções de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) (Synth<sup>®</sup>).

### 2.2. Metodologia

O aparato experimental (Figura 15) foi composto por um sistema de flotação por ar dissolvido (FAD) composto por um saturador (5 L) para saturar ar na água a 4 atm ( $P_s$ ) e uma célula de flotação (5 L) conectados por uma válvula com placa de orifício (2 mm) onde a água saturada foi despressurizada para gerar microbolhas de ar. A técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos (CFA), acoplada a este sistema, foi constituída por um tubo de acrílico (40 cm de altura e 5 cm de diâmetro) com topo retangular (10 cm x 10 cm x 15 cm) com três janelas de vidro e duas paredes de acrílico (uma com sistema de limpeza). Três tubos menores (5 cm de altura e 5 cm de diâmetro interno) com orifícios diferentes (1, 2 e 4 cm de diâmetros) puderam ser acoplados à parte inferior do tubo para restringir a entrada de flocos e permitir um fluxo central

destes. Uma haste flexível controlou a entrada dos flocos. Neste método, o princípio do equilíbrio de pressões permitiu a estabilização da coluna de água dentro do tubo quando este foi imerso e aberto no líquido da célula, possibilitando a amostragem do fluxo de agregados em ascensão e a caracterização hidrodinâmica e morfológica destes e das suas bolhas de ar (aderidas e/ou aprisionadas). Ainda, para compor as demais partes da técnica, uma câmera digital (Sony Cyber-Shot, DSCS75) em frente ao tubo capturou imagens dos flocos em ascensão. Outra câmera digital (Sony Mavica, MVD500), acoplada a um estereomicroscópio (Zeiss Stemi SV11) no topo da seção retangular, capturou imagens do sistema multifásico (sólido/líquido/ar) formado iluminadas por fontes de luz branca. Previamente aos estudos, uma escala reticulada padrão foi inserida no centro e topo interno da seção retangular do tubo para ajustes dos focos, fixação da posição das câmeras e calibração das imagens.

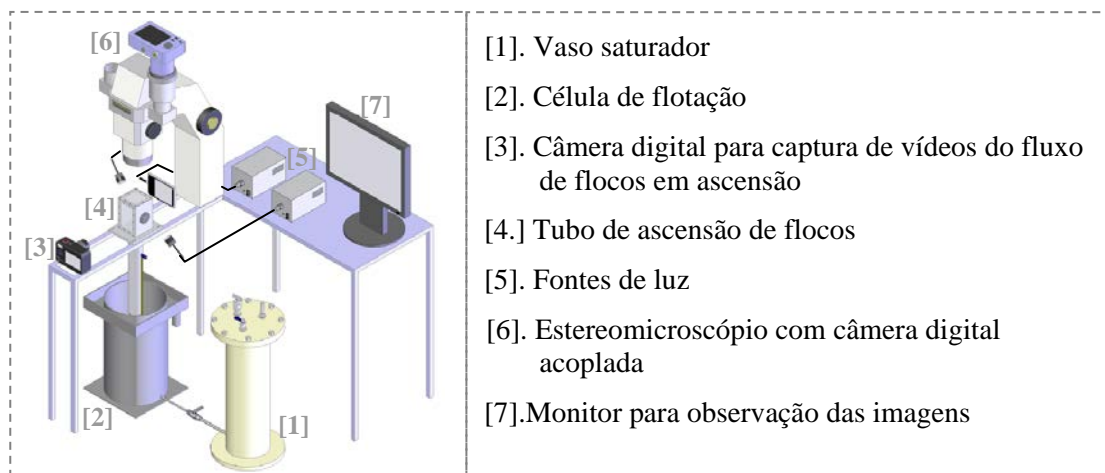


Figura 15. Esquema do aparato experimental de floculação-flotação com a técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos (CFA) acoplada.

Neste sistema, o efeito de paredes foi avaliado com flocos de carvão ativado e de caulim gerados com o polímero não-iônico (920SH) considerando o modelo descrito por Clift et al. (1978). Nos estudos de floculação-flotação, as suspensões de carvão ativado ( $1,25 \text{ g.L}^{-1}$ ) e de caulim ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) foram preparadas com agitação magnética. No caso do caulim, uma adição do coagulante  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Al}^{3+}} \cdot \text{g}^{-1}$ ) antecedeu a floculação. Após, uma concentração ótima dos polímeros (A100, 920SH ou C448) foi adicionada às suspensões com agitação rápida seguida de lenta (ambas 0,5 min). Uma injeção de microbolhas de ar (razão ar/sólidos (A/S) de  $0,02 \text{ mg.mg}^{-1}$ ) promoveu a flotação. O tubo de ascensão da técnica CFA foi aberto, flocos em ascensão foram amostrados e imagens foram capturadas. Ainda, medidas da turbidez residual do líquido subnadante foram realizadas em um turbidímetro (Hach<sup>®</sup> 2100N). Todos os estudos foram realizados em duplicata.

Os vídeos capturados foram divididos em quadros (intervalos de 1 s). Após a passagem do primeiro floco, 30 quadros foram isolados, tratados e analisados com o software ImageTool (v.3.0) pelas etapas (Figura 16): (a) conversão para escala de cinza; (b) threshold; (c) detecção dos objetos; (d) determinação dos centros de massa dos objetos; (e) sobreposição de quadros (quadro  $t_0$  e quadro  $t_0+1$ ); (f) determinação das distâncias entre dois centros de massa do mesmo objeto. A relação entre a distância percorrida ( $d$ ) e o intervalo de tempo ( $\Delta t$ ) (1 s) determinou a velocidade de ascensão. Diâmetro de *Feret* ( $d_F$ ), fator de forma ( $FF$ ) e dimensão fractal ( $d_f$ ) (em termos planares em duas dimensões), foram determinados através de algoritmos do mesmo software, considerando um intervalo de tempo de 2 s. A densidade dos flocos ( $\rho_f$ ) foi determinada pela modelagem

desenvolvida por Haarhoff e Edzwald, (2001) em estudos de formação de agregados (flocos-bolhas) em um sistema FAD. Todos os dados obtidos foram submetidos a análises estatísticas.

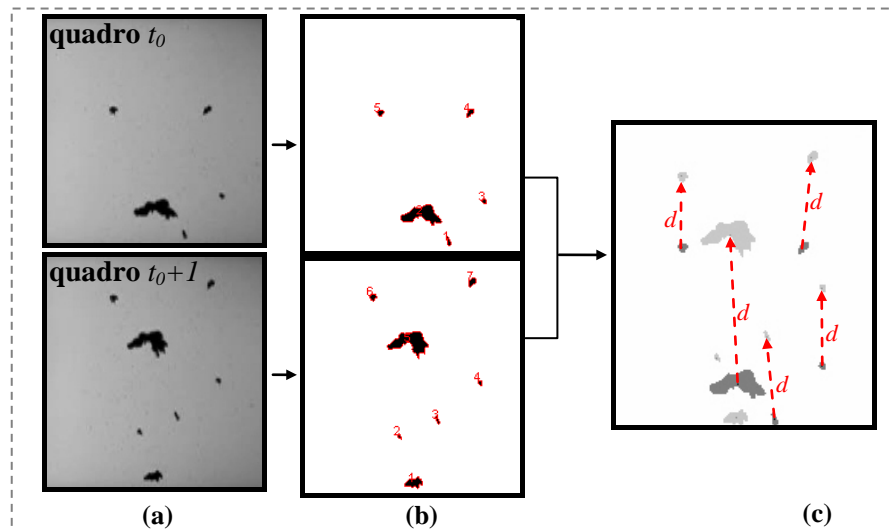


Figura 16. Principais etapas do tratamento e análise das imagens para caracterização dos flocos em ascensão. (a) escala de cinza; (b) detecção; (c) sobreposição e determinação da distância.

## 2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação do efeito de paredes (*wall effect*), baseada na teoria descrita por Clift et al. (1978), mostrou que as velocidades de ascensão dos flocos não foram influenciadas por fenômenos relacionados ao *design* do tubo de ascensão. Adicionalmente, todos os procedimentos de aquisição de imagens foram satisfatórios para a obtenção de uma caracterização detalhada concomitante com visualizações magnificadas das estruturas dos flocos e dos posicionamentos das bolhas de ar aderidas e/ou aprisionadas nos mesmos, bem como, da determinação dos tamanhos destas.

Nos estudos de floculação-flotação de partículas de carvão ativado, todos os polímeros promoveram elevadas eficiências de remoção (99%) e características morfológicas dos flocos semelhantes (valores médios de  $d_f$ ,  $FF$  e  $\rho_f$  de  $1,2 \pm 0,05$ ;  $0,8 \pm 0,08$ ;  $0,98 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0,02$ ). As distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos evidenciaram a presença de flocos aerados. No caso do A100, as velocidades entre  $55 - 65 \text{ m.h}^{-1}$  predominaram com formação de alguns *aeroflocs* ( $85 \text{ m.h}^{-1}$ ), sendo 80 % inferiores a 1,9 mm e 10 % entre 2,3 – 3,3 mm, indicando um bom crescimento dos flocos primários. Para o polímero não-iônico (920SH), os flocos aerados ( $85 - 145 \text{ m.h}^{-1}$ ) representaram 10 % dos agregados com tamanhos entre 1,9 – 3,1 mm. Em contraste, com o catiônico (C448), cerca de 80 % foram inferiores a 1,5 mm (Figura 17). Neste caso, não houve geração de *aeroflocs*, possivelmente, devido a um mecanismo de floculação *patch* (Hunter, 2001) entre as cadeias poliméricas positivas e partículas negativas. Este fato também indica que a geração dos flocos aerados pode estar relacionada aos tipos de mecanismos de adsorção dos polímeros sobre as partículas e suas interações com as bolhas de ar, tornando os flocos mais ou menos propensos à adesão destas que podem crescer e coalescer nas estruturas. Adicionalmente, as imagens capturadas dos sistemas multifásicos mostraram que os flocos mais velozes apresentaram bolhas de ar grandes em suas estruturas (Figura 18), indicando que o volume de ar espacial é um fator fundamental na obtenção de elevadas velocidades de ascensão. Este ganho de volume provém de mecanismos de nucleação, crescimento e/ou coalescências das microbolhas de ar, formadas na FAD, predominantemente, entre 30 – 70  $\mu\text{m}$  (Rodrigues e Rubio, 2003).

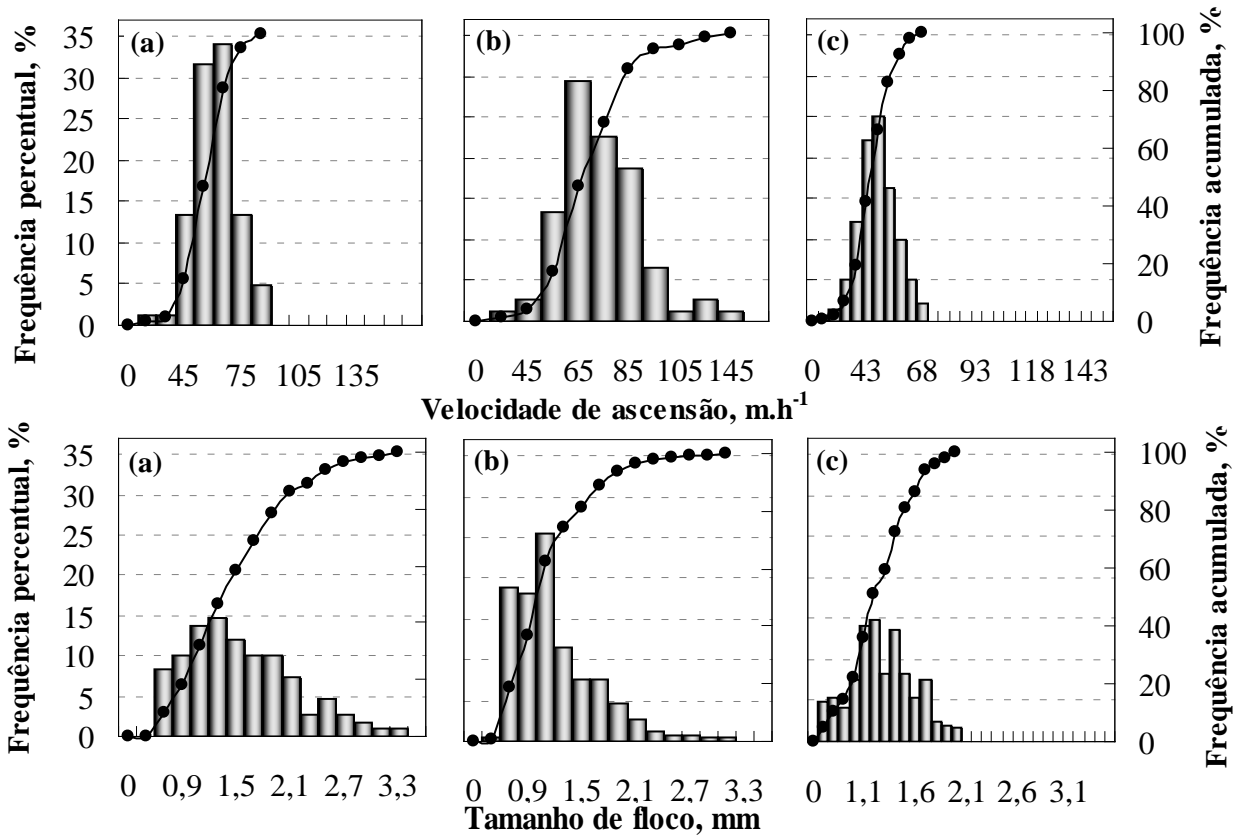


Figura 17. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de carvão ativado. Condições experimentais: [carvão ativado]: 1,25 g.L<sup>-1</sup>; P<sub>s</sub>: 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg<sup>-1</sup>. (a) [A100]: 0,63 mg.g<sup>-1</sup>; (b) [920SH]: 0,25 mg.g<sup>-1</sup>; (c) [C448]: 0,63 mg.g<sup>-1</sup>.

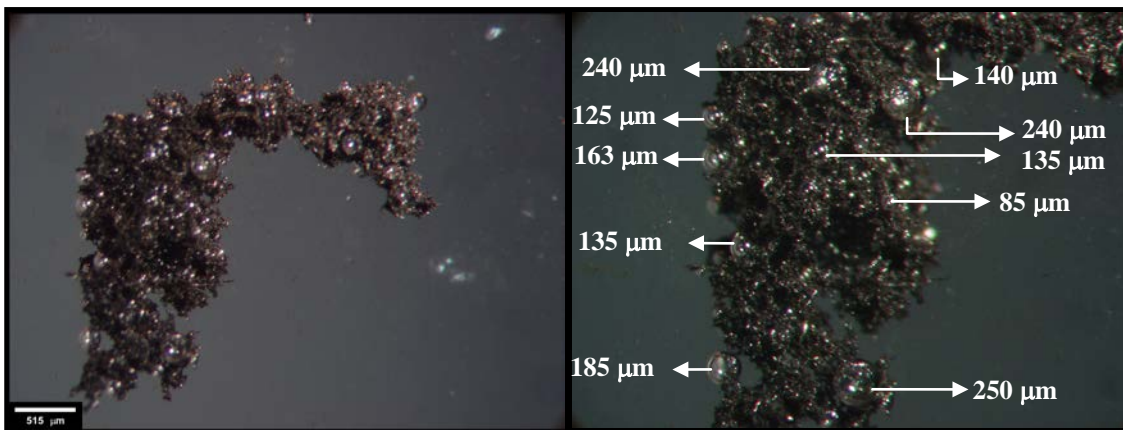


Figura 18. Fotomicrografias de flocos aerados de carvão ativado com detalhes para os tamanhos de bolhas grandes aderidas e aprisionadas na estrutura dos mesmos.

Os estudos com partículas de caulim também apresentaram eficiências de remoção elevadas (98 %) e flocos com características similares para os diferentes polímeros (valores médios de  $d_f$ ,  $FF$  e  $\rho_f$  de  $1,3 \pm 0,04$ ;  $0,9 \pm 0,1$ ;  $0,97 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0,1$ ). Neste caso, o tipo de polímero também mostrou ser influente na geração de flocos aerados. Os *aeroflocs*, gerados com o não-iônico (920SH) apareceram com velocidades entre 85 – 105 m.h<sup>-1</sup> e, aproximadamente, 80 % deles foram menores que 1,3 mm. Em contraste, aqueles gerados pelo aniônico (A100) predominaram com velocidades entre 37 – 57 m.h<sup>-1</sup> e com tamanhos inferiores a 1,7 mm, enquanto que os agregados maiores (1,9 –

3,3 mm) constituíram 19 % da população. Novamente, o polímero catiônico (C448) formou flocos mais lentos (61 % entre 33 – 48 m.h<sup>-1</sup>), sendo 85% inferiores a 1,1 mm (Figura 19). Ainda, as investigações microscópicas do sistema multifásico formado mostraram, novamente, que os flocos mais rápidos (aerados) possuíam bolhas grandes em sua estrutura (Figura 20).

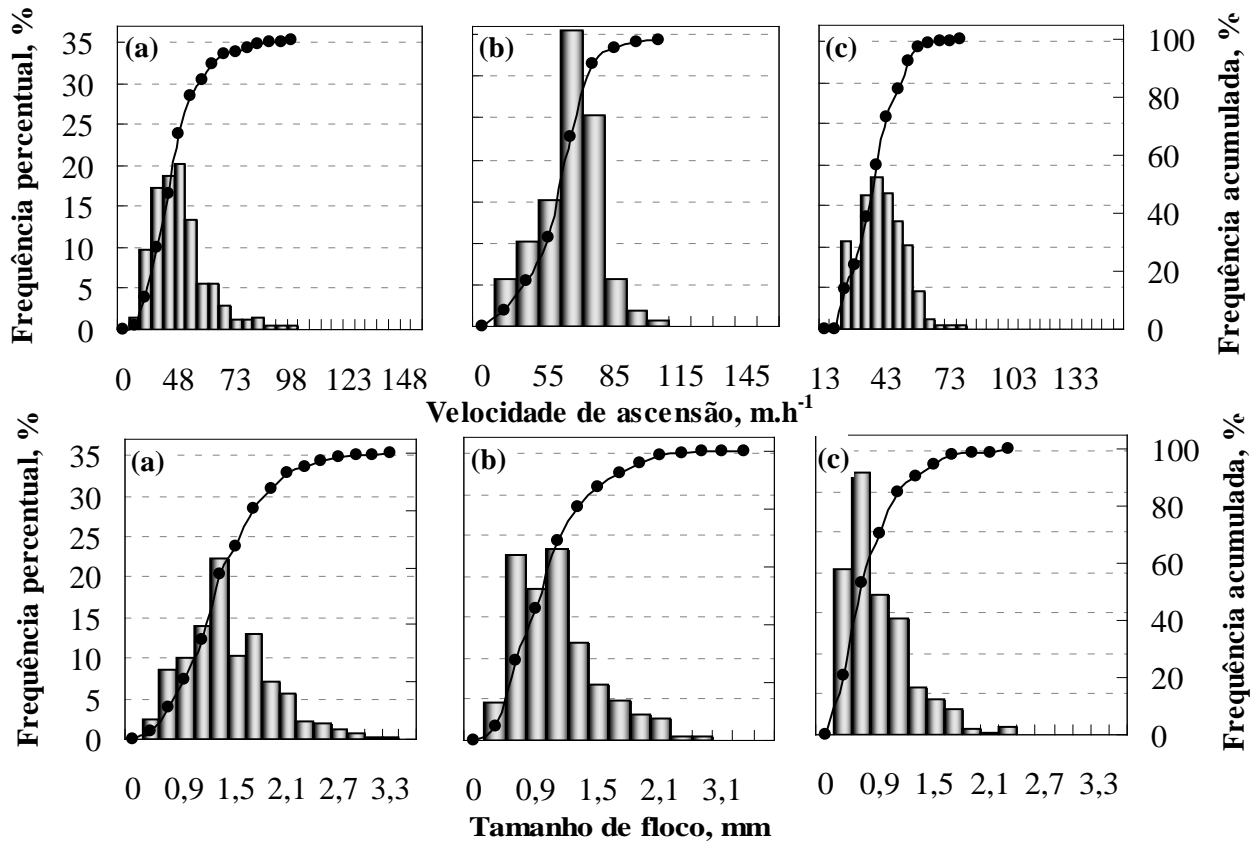


Figura 19. Distribuições de velocidades de ascensão e de tamanhos de flocos de caulim. Condições experimentais: [caulim]: 1 g.L<sup>-1</sup>; P<sub>s</sub>: 4 atm; razão A/S: 0,02 mg.mg<sup>-1</sup>. (a) [A100]: 1,25 mg.g<sup>-1</sup>; (b) [920SH]: 1,25 mg.g<sup>-1</sup>; (c) [C448]: 1,25 mg.g<sup>-1</sup>.

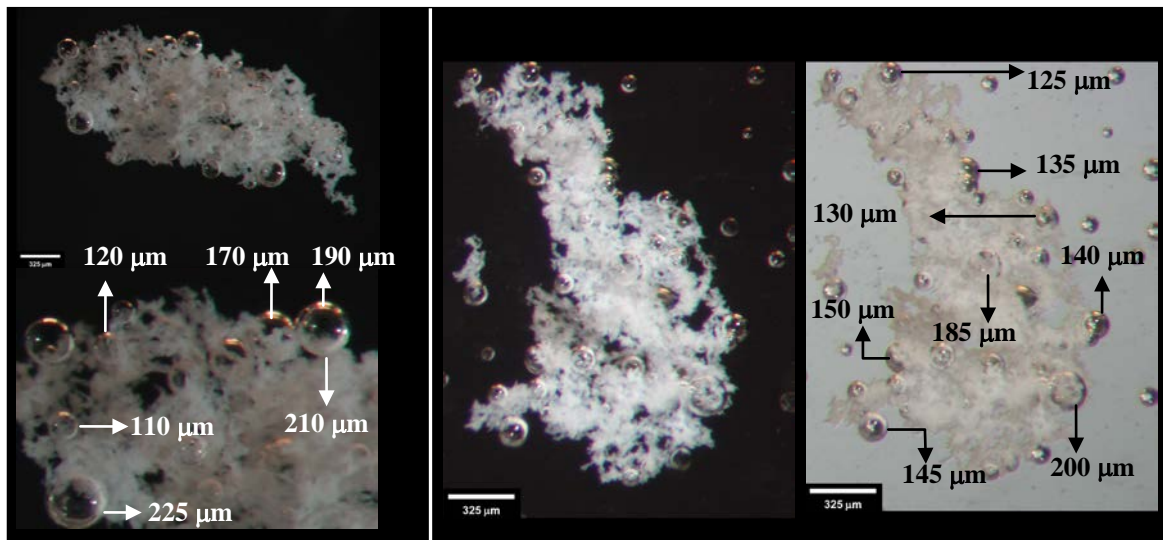


Figura 20. Fotomicrografias de flocos aerados de caulim com detalhes para as bolhas grandes aderidas e aprisionadas na estrutura dos mesmos.

### 3. CONCLUSÕES

Foi desenvolvida e aplicada uma técnica de caracterização de flocos aerados e sistemas multifásicos, denominada CFA, que apresentou grande praticidade e eficiência na amostragem controlada de flocos em flotação. Foram obtidos dados precisos e estatisticamente reproduzíveis de distribuições de tamanhos e de velocidades ascensão dos agregados. Os flocos aerados de carvão ativado e de caulim avaliados, apresentaram velocidades de até  $145 \text{ m.h}^{-1}$  e  $105 \text{ m.h}^{-1}$ , respectivamente, em um sistema de floculação-flotação com microbolhas (FAD). A geração de flocos aerados foi dependente do tipo e eficiência da adsorção do polímero sobre as partículas. Ainda, foi evidenciada a presença de bolhas de ar grandes nesses flocos, mostrando que o volume espacial de ar nestes agregados é fundamental nas elevações das velocidades de ascensão e taxas de separação. A técnica CFA contribuiu na ampliação do conhecimento dos mecanismos de geração de flocos aerados e na eficiência de agregação e separação sólido/líquido de partículas em suspensão, principalmente, em processos de tratamento de águas e efluentes líquidos industriais.

### 4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às instituições de fomento à pesquisa no Brasil (FAPERGS, CAPES, CNPq, UFRGS) aos colegas do LTM-UFRGS e às empresas fornecedoras de amostras de polímeros comerciais e de partículas de caulim e de carvão ativado utilizadas no presente trabalho.

### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ata, S. e Jameson, G. J., 2005. The formation of bubble clusters in flotation cells. *International Journal of Mineral Processing*, 76(1-2): 123-139.
- Carissimi, E., 2003. Reator gerador de flocos – RGF: concepção e desenvolvimento básico. Dissertação Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Carissimi, E., 2007. Desenvolvimento do Reator Gerador de Flocos (RGF): Aspectos Teóricos e Aplicações no Tratamento e Reúso de Águas e Efluentes. Doutorado Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Carissimi, E. e Rubio, J., 2005. The flocs generator reactor-FGR: a new basis for flocculation and solid-liquid separation. *International Journal of Mineral Processing*, 75(3-4): 237-247.
- Clift, R., Grace, J. R. e Weber, M. E., 1978. *Wall effects, Bubbles, Drops and Particles*. Academic Press, New York.
- Colic, M., Morse, D. E. e Miller, J. D., 2007. The development and application of centrifugal flotation systems in wastewater treatment. *International Journal of Environment and Pollution*, 30(2): 296-312.
- Colic, M. et al., 2001. From Air Sparged Hydrocyclone to Gas Energy Mixing (GEM) Flotation, *Clean Water Technology, Inc., Goleta, California*, pp. 18.
- Da Rosa, J. J., 2002a. Tratamento de Efluentes Oleosos por Floculação Pneumática em Linha e Flotação - Processo FF Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Da Rosa, J. J., 2002b. Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação. Doutorado Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Da Rosa, J. J. e Rubio, J., 2005. The FF (flocculation-flotation) process. *Minerals Engineering*, 18(7): 701-707.
- Gaudin, A. M., 1957. *Flotation*. McGraw-Hill, New York, 573 pp.
- Glembotskii, V. A., Klassen, V. A. e Plaksin, I. N., 1963. *Flotation. Primary Sources*, New York, 633 pp.
- Haarhoff, J. e Edzwald, J. K., 2001. Modelling of floc-bubble aggregate rise rates in dissolved air flotation. *Water Science e Technology*, 43(8): 175-183.
- Hunter, R. J., 2001. *Foundations of colloid science*. Oxford University Press, New York, 806 pp.

- Malysa, K., Ng, S., Cymbalisky, L., Czarnecki, J. e Masliyah, J., 1999a. A method of visualization and characterization of aggregate flow inside a separation vessel, Part 1. Size, shape and rise velocity of the aggregates. *International Journal of Mineral Processing*, 55(3): 171-188.
- Malysa, K., Ng, S., Czarnecki, J. e Masliyah, J., 1999b. A method of visualization and characterization of aggregate flow inside a separation vessel, Part 2. Composition of the bitumen-air aggregates. *International Journal of Mineral Processing*, 55(3): 189-202.
- Miller, J., 2001. Surface chemistry of oil/soil/water systems for improved oil removal from contaminated soil by air-sparged hydrocyclone flotation, Environmental Protection Agency.
- Oliveira, C., 2010. Mecanismos de Flocculação com Polímeros Hidrossolúveis, Geração de Flocos Aerados, Flocculação em Núcleos de Bolhas Flocculantes e Aplicações na Separação de Partículas Modelos por Flotação. Doutorado Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 242 pp.
- Oliveira, C., Rodrigues, R. T. e Rubio, J., 2010. A new technique for characterizing aerated flocs in a flocculation-microbubble flotation system. *International Journal of Mineral Processing*, 96(1-4): 36-44.
- Oliveira, C. e Rubio, J., 2011. Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique. *International Journal of Mineral Processing*, 98: 118-123.
- Owen, J. J., Morse, D. E., Morse, W. O. e Jovine, R., 1999. New developments in flotation equipment for water treatment systems. In: B. K. Parekh e J. D. Miller (Editors), *Advances in Flotation Technology*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, pp. 381-388.
- Rodrigues, R. T. e Rubio, J., 2003. New basis for measuring the size distribution of bubbles. *Minerals Engineering*, 16(8): 757-765.
- Rodrigues, R. T. e Rubio, J., 2007. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, 82(1): 1-13.
- Rubio, J., 2003. Unconventional Flocculation and Flotation. In: J. Ralston, J. Miller e J. Rubio (Editors), *Fundamentals to Applications, Proceedings from Strategic Conference and Workshop, Hawaii*, pp. 17-23.
- Rubio, J., Carissimi, E. e Rosa, J., 2007. Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil. *International Journal of Environment and Pollution*, 30(2): 193-207.
- Rulyov, N. N., 1999. Hydrodynamic destruction of waste emulsions in the process of their separation through ultra-flocculation and micro-flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 152(1-2): 11-15.
- Rulyov, N. N., 2001. Turbulent microflotation: theory and experiment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 192(1-3): 73-91.
- Schulze, H. J., 1984. *Physico-chemical elementary processes in flotation - an analysis from the point of view of colloid science including process engineering considerations*. Elsevier, Amsterdam, 348 pp.