

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DA CAULINITA COMO ADSORVENTE DE XANTATO NO EFLUENTE DE
FLOTAÇÃO DA GALENA**

Autor: Marcelle Prates Sepúlveda
Orientadora: Prof^a Rísia Magriotis Papini

Fevereiro/2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Marcelle Prates Sepúlveda

**ESTUDO DA CAULINITA COMO ADSORVENTE DE XANTATO NO EFLUENTE DE
FLOTAÇÃO DA GALENA**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientadora: Prof^a Rísia Magriotis Papini

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2016

AGRADECIMENTOS

À professora Rísia Magriotis Papini pelo apoio e confiança.

À professora Zuy Magriotis pela ajuda com os resultados, fórmulas e gráficos.

Ao professor Paulo Viana pela ajuda com o zetameter, com as traduções e resultados.

À Votorantim Morro Agudo por disponibilizar as amostras por duas vezes.

À CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Ao PROEX CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro ao PPGEM.

RESUMO

O presente trabalho tem como finalidade mostrar a eficiência da caulinita como adsorvente do xantato, um coletor amplamente utilizado na flotação de vários minérios sulfetados, e que se torna um efluente ao final do processo. O trabalho foi realizado utilizando como matéria prima para a flotação um minério contendo galena (PbS), e como coletor o xantato amílico de potássio. Foram realizados testes de potencial zeta para a caulinita utilizada como adsorvente e observados valores negativos em pH maior que 2,85. A flotação foi realizada entre pH 9,5 e 10, e o efluente de flotação filtrado e utilizado em testes de adsorção e cinéticos tendo a caulinita como adsorvente. Os parâmetros utilizados para verificar a variação dos teores adsorvidos foram pH, volume do efluente, massa do adsorvente. A concentração inicial do xantato variou em todos os testes, devido às diferentes concentrações medidas após a flotação, mostrando uma média de 4,7 ppm com coeficiente de variação de 6,3%. Os testes de adsorção considerando diferentes volumes de efluente foram realizados com 50, 100 e 200 mL, e massa de caulinita constante de 1g, os resultados mostram melhores condições de adsorção para uma relação volume de efluente/massa de adsorvente 100:1. Para os testes de adsorção em que o volume de efluente se manteve constante em 100 mL e a massa de adsorvente variou entre 0,5 e 2,0 g, observou-se que a partir de 1,0 g a quantidade de adsorvato removida do efluente não varia significativamente, o que propõe a utilização de 1 g de adsorvente para cada 100 mL de efluente. A variável significativa para a eficiência de adsorção foi o pH, cujo os testes foram realizados com 100 mL de efluentes preparados com pH entre valores entre 4,0 e 12,0 e massa de adsorvente 1g, os resultados cujo valor ótimo foi em pH 4. Os resultados sugerem que a grande diferença de adsorção em pH ácido para os demais valores, pode ser explicado pela carga superficial da caulinita de tornar menos negativa, mas também, pela degradação do sal em ácido xântico em valores baixos de pH. Para isoterma de adsorção foram realizadas análises de adsorção com 100mL de efluente, 1g de caulinita e considerando apenas o pH natural de flotação, devido a possibilidade de degradação do adsorvato, que pode ocorrer naturalmente em valores baixos de pH. Os resultados de isoterma mostram que a adsorção de xantato na superfície da caulinita ajusta-se ao modelo de Sips. A cinética de adsorção medida em pH natural de flotação em amostras de 100 mL de efluente e 1 g de caulinita mostra que o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato é alcançado entre 15 e 30 minutos. Os

resultados mostram que a adsorção do xantato em caulinita segue o modelo cinético de pseudo segunda ordem. De uma forma geral, a adsorção de xantato na superfície da caulinita mostra-se promissora, uma vez que os testes foram feitos sem nenhum pré tratamento do adsorvente e pouca alteração no processo industrial apresentando um significativo potencial de remoção, aproximadamente 30%, em sistema de tratamento de efluentes originados de processos de flotação de minérios sulfetados.

ABSTRACT

This paper aims to show the efficiency of kaolinite as an adsorbent for xanthates. Xanthates are a class of reagents widely used during the flotation of sulphide minerals. Xanthates become an effluent at the end of the flotation process. The zeta potential for kaolinite was measured and shown negative values in pH less than 2,85. were also obtained X-ray spectra for kaolinite, the results show characteristic peaks in the literature for the material used. The flotation was conducted using a regular sulphide ore containing galena (PbS), xanthate as the collector reagent and pH between 9.5 and 10. The flotation effluent was used for the adsorption and kinetics tests with kaolinite. It was constructed an analytical curve for measuring the xanthate in the effluent matrix relating the collector concentration with the absorbance in the UV-visible region and observed its linearity. The initial and final xanthate concentrations in the effluent, before the addition of kaolinite, and also the removal of the xanthate, were measured through interpolation on the analytical curve. The comparison parameters for the contents of adsorbed xanthate were pH, effluent volume and the adsorbent mass. The initial concentration of xanthate in all tests has varied at an average of 4,7 ppm with a coefficient of variation of 6,3%. The adsorption testes with variable volume was made with 50, 100 and 200mL and constant kaolinite mass: 1g. The best removal percentages were 100mL. For the variable mass tests where the constant volume was 100mL, the mass was used between 0,5 and 2,0g. The results show little adsorption variation from 1.0g until 2.0g, which proposes the use of 1g for each 100mL of effluent. The most significant variable for the adsorption efficiency was the pH. The pH tests were made with 100mL of effluent prepared in pH values between 4.0 and 12.0, kaolinite mass 1g, which achieved its optimized condition at pH 4. The results suggest that the large difference in adsorption in the acid pH range can be attributed mainly to the lower negative surface charge of kaolinite and the anionic character of xanthate in the acid pH range. For isotherm analysis was used 100mL effluent, 1g of kaolinite and flotation pH, because xanthate must be degraded at low pH values. The high adsorption capacity was 1.5861 mg g^{-1} , and adsorption of xanthate on kaolinites was better fitted to the Sips isotherm. The kinetics tests were made at the same isotherms condition, the results show a kinetics equilibrium between 15 and 30 minutes and could be explained by a pseudo second-order kinetic model. It is concluded that kaolinites offer significant potential in the treatment of effluents originating from the processing of sulphides ores by froth flotation. In general, the adsorption xanthate on the surface of

kaolinite shown to be promising, since the tests were conducted without any pretreatment of the adsorbent and little change in the industrial process having significant potential removal, approximately 30% in the system treatment of effluents originating from flotation processes of sulphide ores.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 A água	15
3.1.1 Qualidade da água	15
3.1.2 Reuso da água	16
3.2 Mineração	17
3.2.1 Mineração e água	19
3.3 Flotação	20
3.4 Reagentes de flotação	22
3.4.1 Coletores	22
3.4.1.1 Tio-compostos	23
3.4.1.2 Xantatos	23
3.4.2 Espumantes	26
3.4.3 Modificadores	27
3.5 Minerais sulfetados - Galena	28
3.5.1 Flotação de minerais sulfetados	28
3.6 Processos de tratamento de efluentes em mineração	29
3.6.1 Adsorção	31
3.6.1.1 Isotermas de adsorção	32
3.6.1.2 Cinética de adsorção	35
3.7 Adsorventes	36
3.7.1 Caulinita	37
3.7.2 Caulinita como adsorvente	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Adsorvato	40
4.2 Adsorventes	40
4.2.1 Caracterização do adsorvente	40
4.2.1.1 Composição química	40
4.2.1.2 Análise textural	40
4.2.1.3 Potencial zeta	41
4.3 Minério	41
4.4 Flotação	42

4.5 Determinação da concentração do xantato	42
4.6 Ensaio de adsorção	43
4.7 Isoterma de adsorção	44
4.8 Cinética de adsorção	44
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Caracterização do adsorvente	45
5.1.1 Caulinita	45
5.1.1.1 Composição química da caulinita.....	45
5.1.1.2 Análise textural	45
5.1.1.3 Potencial zeta	46
5.2 Determinação da concentração de xantato.....	47
5.3 Parâmetros de análise de adsorção.....	48
5.3.1 Tempo de contato	48
5.3.2 Volume do efluente	50
5.3.3 Relação massa do adsorvente / volume do efluente.....	51
5.3.4 pH	53
5.4 Isoterma de adsorção	55
5.5 Cinética de adsorção	58
6. CONCLUSÕES.....	60
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 Etapas do uso da água na atividade mineral.....	19
FIGURA 3.2 Representação da estrutura de um íon xantato, onde R é uma cadeia hidrocarbônica de 2 a 5 carbonos.....	23
FIGURA 3.3 Estrutura da Caulinita.....	38
FIGURA 4.1 Análise granulométrica do minério.....	41
FIGURA 5.1 Influência do pH no potencial zeta da caulinita.....	46
FIGURA 5.2 Curva analítica do xantato em efluente de flotação de minério.....	47
FIGURA 5.3 Curva analítica do xantato em efluente de flotação de minério considerando concentrações de 2 a 10 mg L ⁻¹	48
FIGURA 5.4 Cinética de adsorção de xantato em caulinita (a) até vinte e quatro horas (b) até duas horas.....	49
FIGURA 5.5 Influência do volume de efluente na remoção de xantato pela caulinita..	50
FIGURA 5.6 Comparativo entre as quantidades de xantato adsorvidas, no equilíbrio, em volumes diferentes de efluente.....	51
FIGURA 5.7 Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de xantato em caulinita.....	52
FIGURA 5.8 Comparativo entre as quantidades de xantato adsorvidas, no equilíbrio, em massas diferentes de caulinita.....	52
FIGURA 5.9 Influência do pH na adsorção de xantato em caulinita.....	54

FIGURA 5.10 Comparativo entre a quantidade de xantato adsorvida em caulinita, no equilíbrio, em diferentes valores de pH.....54

FIGURA 5.11 Isoterma de adsorção do xantato em caulinita.....55

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 Exemplos de coletores da classe dos xantatos.....	24
TABELA 3.2 Classificação dos espumantes de flotação quanto ao pH com as respectivas designações das famílias dos espumantes.....	27
TABELA 3.3 Principais diferenças entre adsorção química e adsorção física.....	32
TABELA 5.1 Composição química da caulinita.....	45
TABELA 5.2 Área superficial específica do adsorvente.....	46
TABELA 5.3 Linearização dos dados das isotermas para Langmuir e Freundlich.....	57
TABELA 5.4: Resultados para cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	58

1. INTRODUÇÃO

A água é considerada um recurso indispensável à manutenção da vida e à realização de grande parte das atividades humanas. Sua disponibilidade, entretanto, tem sido afetada pela utilização inadequada nos mais diversificados setores.

A utilização de água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, tais como: lavagens de máquinas, tubulações e pisos; águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor; águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos e esgotos sanitários dos funcionários. Exceto pelos volumes de águas incorporados aos produtos e pelas perdas por evaporação, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial, originando assim os efluentes líquidos (GIORDANO, 1999).

A agricultura e indústria mineral destacam-se, dentre todos os outros setores usuários de água, pela sua significativa interação com os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Essa interação reverte-se de um olhar cuidadoso, considerando-se as características relacionadas à atividade minerária principalmente referente ao caráter insubstituível da grande maioria dos bens minerais para a manutenção da qualidade de vida da população, considerando o fato da água ser um elemento indispensável à vida. Desse modo, o seu uso na mineração deve ter como base os princípios da gestão eficaz, com observância dos fundamentos do uso múltiplo e sustentável.

Visando esse processo de remoção de contaminantes a utilização de materiais adsorventes, que possuem uma área superficial capaz de armazenar substâncias nocivas, é atual e já estudada em sistemas de tratamento de água e efluentes, se torna adequada e atende os requisitos de um material de baixo custo e fácil aplicação para qualquer tipo de sistema (MAGRIOTIS et al., 2012)

Nesse contexto, em cumprimento das leis, cada vez mais exigentes com o uso da água e no controle dos efluentes, mais se fazem necessários a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias de processo de lavra e nova concepção dos projetos das unidades de beneficiamento de minérios, sempre levando em

consideração além do consumo da água, a qualidade do efluente que será devolvido ao meio ambiente.

Para isso, reitera-se a importância de se conhecer esse efluente e as substâncias nocivas ao meio ambiente, a fim de minimizar os impactos e adequá-lo aos parâmetros de controle de lançamento de efluentes nos corpos receptores.

2. OBJETIVOS

Verificar a eficiência da caulinita como adsorvente para um coletor tio-composto (xantato) disposto nos efluentes de flotação de minério sulfetado de chumbo (galena).

Dessa forma, o presente estudo objetiva especificamente:

Fazer uma análise do xantato, reagente remanescente da etapa de beneficiamento de minério sulfetado e possível contribuinte para elevação de parâmetros não desejados para descarte de rejeitos industriais, e verificar a eficiência da caulinita na remoção desse composto pós-flotação de minério contendo galena.

Os resultados serão obtidos por meio de:

- Curva de potencial zeta para a caulinita;
- Testes de flotação da galena utilizando o xantato, para obter o efluente para a etapa de adsorção em caulinita;
- Espectros característicos para a caulinita por Difração de Raio-X;
- Testes de adsorção da caulinita com o efluente, considerando os parâmetros pH, volume de efluente e massa do adsorvente;
- Dados de cinética de adsorção para o xantato na caulinita;
- Isotermas de adsorção para o xantato na caulinita.

Este estudo torna-se relevante principalmente pelas características nocivas do xantato, pelo fato desses compostos poluentes não possuírem VMP (valores máximos permitidos) para lançamento em corpos receptores, e por serem utilizados quase que com unanimidade no beneficiamento de minérios sulfetados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A água

3.1.1 Qualidade da água

A qualidade da água pode ser representada por meio de diversos parâmetros, que traduzem as suas principais características físicas, químicas e biológicas. O enquadramento dos corpos de água em classes de qualidade tem por objetivo assegurar a qualidade requerida para os usos preponderantes, sendo mais restritivo quanto mais nobre for o uso pretendido. Além disso, visa diminuir os custos de combate a poluição com ações preventivas (FERNANDES et al., 2007; VON SPERLING, 1996).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA classifica as águas segundo seus usos predominantes, e para cada classe estabelece os requisitos de qualidade que o manancial deve obedecer. Caso a qualidade da água não apresente as condições especificadas, medidas de controle de poluição devem ser adotadas. A poluição das águas é a adição de qualquer substância ou forma de energia que, direta ou indiretamente, alterem a natureza do corpo d'água vindo a prejudicar os legítimos usos que dele são feitos. Há duas formas básicas em que a fonte de poluentes pode atingir um corpo d'água, uma delas é a poluição pontual e a outra poluição difusa. Na poluição pontual, os poluentes acabam atingindo o corpo d'água de maneira concentrada no espaço. Um exemplo é o da descarga em um rio de um emissário transportando os esgotos de uma comunidade. Já no que se refere à poluição difusa ou não-pontual, os poluentes aderem-se aos corpos d'água distribuídos ao longo de parte de sua extensão (VON SPERLING, 1996).

A origem das cargas difusas não é identificada facilmente. Essas cargas são geradas em áreas extensas e, associadas à chuva, chegam aos corpos d'água de forma intermitente. As cargas difusas apresentam as seguintes características: o lançamento da carga poluidora está relacionado à precipitação; os poluentes são transportados a partir de extensas áreas; a fonte exata de poluição é difícil ou impossível de ser identificada; o controle da poluição deve incluir ações sobre a área geradora da poluição, ao invés de incluir apenas o controle do efluente; é difícil o estabelecimento

de padrões de qualidade para o lançamento do efluente (NOVOTNY, 1999).

3.1.2 Reuso da água

Muito embora o reuso de água ou o uso de água residuária não seja exatamente um conceito novo, o avanço científico-tecnológico tem aumentado bastante a sua prática no setor industrial.

De acordo com a ONU, o uso da água cresceu a uma taxa duas vezes maior do que o crescimento da população ao longo do último século. As estimativas são de que o gasto seja elevado em até 50% até o ano de 2025 nos países em desenvolvimento e em 18% nos países desenvolvidos. No Brasil, a indústria é responsável por um consumo de aproximadamente 22%, quase o triplo dos 6% de uso exclusivamente humano (ONU-ÁGUA, 2012).

Os instrumentos de gestão devem contemplar o reuso de água como parte de uma atividade mais abrangente. O reuso de água é o uso racional ou eficiente da água, que compreende também o controle de perdas e desperdícios e a minimização do consumo de água e da produção de efluentes. Nesse sentido, os efluentes tratados têm um papel fundamental no planejamento e na gestão dos recursos hídricos como um substituto para o uso de águas destinadas a fins específicos. Tal substituição é possível em função da qualidade requerida para tal uso específico e deve ser autorizada e controlada pelo poder público, devido ao seu eventual impacto nas questões de saúde pública (ONU-ÁGUA, 2012).

O reuso reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior. Ao liberar as fontes de água de boa qualidade para abastecimento público e outros usos prioritários, o uso de efluentes acrescenta uma nova dimensão econômica ao planejamento dos recursos hídricos (VON SPERLING, 1996).

Além do reuso indireto não-planejado da água, quando esta é descarregada no meio ambiente e novamente utilizada a jusante, em sua forma diluída, de maneira não intencional e pouco controlada, o reuso direto e planejado (ou simplesmente reuso de

água) é uma importante ferramenta de mitigação da escassez hídrica para o setor industrial e agrário (FERNANDES et al., 2007).

3.2 Mineração

A mineração é um dos setores básicos da economia do país, contribuindo de forma decisiva para o bem-estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, sendo fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade equânime, desde que seja operada com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável. A História do Brasil tem íntima relação com a busca e o aproveitamento dos seus recursos minerais, que sempre contribuíram com importantes insumos para a economia nacional, fazendo parte da ocupação territorial e da história nacional (WAGNER et al., 2002; BARRETO, 2001).

A arrecadação do departamento nacional de produção mineral (DNPM) no exercício de 2013 superou a cifra de R\$ 2,5 bilhões, apresentando crescimento nominal 25,86% em relação a 2012. O resultado do exercício ficou 10,6% acima da meta estabelecida pela diretoria de procedimentos arrecadatários (DIPAR) por conta da recuperação de passivos relacionados à Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (CFEM) e a reabertura de prazo para adesão ao parcelamento extraordinário pela Lei nº 12.865/13 (DNPM, 2013)

O Índice da Produção Mineral, que mede a variação na quantidade produzida, apresentou crescimento de 15,5% no primeiro semestre de 2015 quando comparado a igual período do ano anterior. Estimativas indicam que o Valor da Produção Mineral brasileira atingiu R\$ 35,9 bilhões do primeiro semestre de 2015 (DNPM, 2015)

No primeiro semestre de 2015, foram outorgados 5.973 títulos para os diversos regimes de aproveitamento mineral, dos quais 4.620 (77,35%) correspondem a alvarás de pesquisa, 858 (14,36%) a registros de licença, 294 (4,92%) a portarias de lavra, 128 (2,14%) a registros de extração e 73 (1,22%) a permissões de lavra garimpeira (DNPM, 2015)

Em 2013, o Brasil apresentou participação importante no cenário mundial de reservas minerais. Baseando-se em comparações com os dados de reservas econômicas fornecidos pelo United States Geological Survey (USGS), o Brasil é possuidor das maiores reservas de nióbio (98,2%), barita (53,3%) e grafita natural (50,7%) em relação ao resto do mundo. O país se destacou também por suas reservas de tântalo (36,3%) e terras raras (16,1%), ocupando a posição de segundo maior detentor destes bens minerais. Os minérios de níquel, estanho e ferro também apresentaram participação significativa de valores de reserva a nível mundial (DNPM, 2014)

No curso da década de 80 até o início da década de 90 a produção de concentrados de chumbo era derivada da lavra das minas de Boquira na Bahia e de Furnas no Paraná, secundada pela recuperação de galena a partir do tratamento do minério de zinco lavrado na mina de Morro Agudo em Paracatu, Minas Gerais. Com o progressivo esgotamento das reservas de Boquira e a redução da produção em Furnas devido ao baixo teor e má qualidade do minério do Vale do Ribeira, o nível de produção apresentou um declínio constante que atingiu seu ápice no período 1992 a 1994, quando foi registrado o encerramento da mineração em Boquira e Furnas por exaustão das reservas (1992) e a paralisação do tratamento do minério de chumbo em Morro agudo. Na atualidade a produção de minério de chumbo no país é restrita à mina de Morro Agudo em Paracatu, Minas Gerais, um subproduto rentável da lavra de minério de zinco sulfetado. O minério extraído é constituído por esfalerita (ZnS), a fonte do zinco e galena (PbS) fonte do chumbo, com teor médio de 1,89% de chumbo. O teor final do concentrado é de 66% Pb e a recuperação do metal atinge 70%. O concentrado de chumbo resultante da lavra em Morro Agudo é totalmente exportado, não havendo metalurgia de chumbo primário no país (DNPM, 2008).

Em 2013, as reservas mundiais de chumbo atingiram 89 Mt (milhões de toneladas) e as brasileiras somam 163 mt (mil toneladas), representando 0,1% da reserva global. A produção mundial de minério e concentrado de chumbo em 2013 alcançou 5,4 Mt de metal contido, sendo registrado um crescimento de 4,45% em relação a 2012. Os principais produtores de chumbo primário são os países detentores das maiores reservas do mundo e suas produções em 2013 foram: 3.000 mt na China, 690 mt na Austrália, 340 mt nos Estados Unidos da América (EUA) e 220 mt no México. A

produção brasileira em 2013 de concentrado de chumbo, em metal contido, foi de 9 mt, representando 0,1% da produção mundial (DNPM, 2014)

3.2.1 Mineração e água

A mineração é um motor do desenvolvimento e já foi a atividade pioneira na ocupação do território brasileiro (MARANHÃO, 2006).

A indústria mineral está entre as maiores usuárias de água no Brasil, com diversas peculiaridades. Suas atividades compreendem desde empreendimentos de grande porte, com elevado impacto ambiental, com modernas e eficientes gestões, até pequenos garimpeiros, que exploram minas de pequeno porte, com precários controles e planejamentos ambientais (ANA, 2006).

Dentre todos os outros setores usuários de água, a mineração destaca-se pela sua significativa interação com os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Essa interação reverte-se de um olhar cuidadoso, considerando-se as características relacionadas à atividade mineraria principalmente referente ao caráter ainda insubstituível da grande maioria dos bens minerais para a manutenção da qualidade de vida da população e considerando-se o fato da água ser um elemento indispensável à vida (ANA, 2006).

O uso da água na atividade mineral apresenta particularidades que devem ser consideradas na gestão de recursos, nem tanto por seus volumes, mas tendo em vista seus impactos. As diversas formas e etapas de uso da água na atividade mineral podem ser representadas pelo fluxograma da figura 3.1 (SILVA RAMOS, 2006).

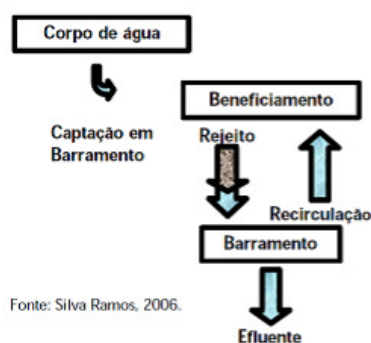


FIGURA 3.1 Etapas do uso da água na atividade mineral (SILVA RAMOS, 2006 modificada).

O recurso hídrico é um insumo essencial ao desenvolvimento de atividades mineradoras, seja por meio do uso direto, para lavagem do produto minerado ou de forma indireta, como componente de barragem de rejeitos (VON SPERLING, 1998; SILVA RAMOS, 2006).

No entanto, a mineração pode ser uma fonte de contaminação dos recursos hídricos da área de extração e entorno. As atividades de mineração e de garimpo exigem grandes remanejamentos de rochas e movimentações de terra, por isso os parâmetros de qualidade da água mais alterados por essa atividade são os sólidos e a turbidez. E, ainda em alguns casos, pode haver a dissolução de compostos químicos (da rocha ou do solo), nos efluentes ou na drenagem alterando outros parâmetros da água, como acidez ou alguns metais pesados. Um dos mais graves impactos ambientais associados à atividade de mineração é a drenagem ácida de minas (DAM). Trata-se da solução aquosa ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) são oxidados em presença de água. Esta solução age como agente lixiviante dos minerais presentes no resíduo produzindo um percolado rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico. Caso o percolado alcance corpos hídricos próximos pode contaminá-los, tornando-os impróprios para o uso por um longo tempo, mesmo após cessadas as atividades de mineração (VON SPERLING, 1998).

Pode-se destacar ainda o elevado consumo de água nas operações de moagem, peneiramento, eliminação da poeira, lavagem entre outros. O processo de flotação, método de separação comumente utilizado na mineração, pode requerer em média de 1,9 a 3,0 m³ de água por tonelada de minério (GUNSON, 2012).

3.3 Flotação

A flotação é sem dúvida o principal método de concentração de minerais empregado atualmente no mundo para o processamento de minérios dos mais variados tipos. É, por exemplo, praticamente o único método empregado para o processamento de minérios contendo metais básicos como cobre, chumbo, zinco e níquel e é também extremamente relevante para a obtenção de produtos de alta qualidade em bens minerais como minério de ferro, fosfato, nióbio, carvão, grafita, fluorita, barita, magnesita, talco, feldspato, ouro dentre outros (LEJA, 1982; HUGHES, 2005).

A flotação seletiva de minerais sulfetados envolve a separação de minerais valiosos, como sulfetos de cobre, chumbo, zinco, níquel de minerais de ganga, principalmente silicatos e sulfetos de ferro. A galena é a principal fonte de chumbo, a esfalerita de zinco e a pentlandita de níquel, todos concentrados por flotação (KUZINA et al., 2004; PECINA et al., 2006).

O processo de flotação baseia-se na modificação de propriedades de interface, transformando pela correta adição de um conjunto de reagentes e imposição de condições físico-químicas específicas, certas superfícies minerais em hidrofóbicas e, portanto, aptas a serem capturadas por bolhas gasosas que são introduzidas nos reatores onde o processo se passa. Esta transformação do caráter superficial de uma partícula mineral é conseguida pela introdução de reagentes especiais (surfatantes) que possuem um caráter duplo (anfipático), representado por uma porção de natureza polar e outra apolar. Ao recobrir uma partícula mineral, o filme de coletor adsorvido é adequadamente aderido às superfícies dos minerais que se desejam flotar, atuando como uma ponte entre a superfície modificada e as bolhas gasosas, facilitando a expulsão do filme líquido que envolve a partícula no momento em que esta se aproxima da bolha para ser flotada (LEJA, 1982; HUGHES, 2005; KUZINA et al., 2004).

Para tornar essa flutuação em flotação, no sentido técnico do termo e, portanto, em um processo viável sob ponto de vista de engenharia para separar minerais, as diversas bolhas contendo as partículas hidrofobizadas precisam ser reunidas em uma espuma meta-estável e trifásica (ar + água + sólido) que então pode ser removida do reator por mecanismo apropriado (mais comumente apenas por transbordo). Isto é conseguido com a adição proposital de um reagente espumante ou pelo próprio coletor quando este também possui esta função (LEJA, 1982).

A hidrofobicidade depende da carga superficial da partícula, pois se uma partícula é apolar, ela terá afinidade com o ar (apolar), logo será hidrofóbica. Essa carga pode ser quantificada por meio do potencial zeta que é importante nos estudos de química de superfície, visto que pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais (HUGHES, 2005).

Os agentes utilizados na flotação se dividem em: coletores (cuja função é levar a partícula do mineral desejado para o leito da espuma), espumantes (usados para gerar a espuma necessária para o transporte do mineral para a superfície), modificadores (que controlam o ambiente da flotação, como pH) e depressores (utilizados para evitar que determinados minerais flutuem) (ARIAS, 2008).

A galena (PbS) é flotada em condições moderadamente alcalinas (pH entre 8 e 10), geralmente em dosagens moderadas de etil ou propil-xantato. Acima de pH 10,5 a flotabilidade da galena cessa devido a formação de HPbO_2^- e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ao invés do xantato de chumbo (ARAÚJO e PERES, 1995; FUERSTENAU et al., 1985).

3.4 Reagentes de flotação

3.4.1 Coletores

Os coletores são compostos orgânicos que genericamente podem ser classificados como surfatantes. Podem ser classificados de acordo com o caráter iônico dos seus grupos polares em catiônicos, aniônicos e anfóteros. Esses reagentes atuam na interface sólido-líquido, alterando a superfície mineral, que passa de caráter hidrofílico para hidrofóbico.

Os surfactantes são moléculas anfipáticas constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. A porção apolar é frequentemente uma cadeia hidrocarbônica enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica. Alguns exemplos de surfactantes iônicos utilizados comercialmente incluem aminas, ácidos carboxílicos, ésteres sulfatados ou sulfatos de ácidos graxos (aniônicos) e sais de amônio quaternário (catiônico) (DESAI e BANAT, 1997).

Classicamente os sistemas de flotação são divididos em sulfetos e não sulfetos. Os coletores empregados na flotação de sulfetos são conhecidos como tio-compostos. A classe dos não sulfetos é mais complexa, pois engloba um número muito grande de minerais. A maior parte deles se enquadra na classificação de oxi-minerais. Os coletores empregados na flotação de não sulfetos (exclusive carvão e grafita) foram designados como compostos ionizáveis não-tio (LEJA, 1982).

3.4.1.1 Tio-compostos

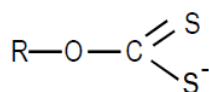
Os tio-compostos constituem um dos três principais tipos de surfatantes utilizados na flotação. O(s) grupo(s) polar(es) dos tio-compostos contém pelo menos um átomo de enxofre não ligado ao oxigênio. São, normalmente, derivados de um composto de origem que contém oxigênio, como ácido carbônico, ácido carbâmico, ácido fosfórico, por meio da substituição de um ou mais átomos de oxigênio por enxofre. As principais propriedades dos tio-compostos são:

- baixa ou nenhuma atividade na interface líquido/ar, caracterizando a ação coletora e a ausência de ação espumante;
- diminuição da solubilidade com o aumento da cadeia carbônica;
- alta atividade química em relação a ácidos, agentes oxidantes e íons metálicos;
- ausência de agregados coloidais (micelas) nas soluções.

Na flotação de sulfetos, o tio-composto mais aplicado é o xantato sendo que, os grupos não polares desse tio-composto são geralmente radicais de hidrocarboneto de cadeia curta – etila (C_2H_5) a octila (C_8H_{17}), fenila (C_6H_5), ciclohexila (C_6H_{11}), e várias combinações de cadeias ramificadas e grupos de alquila e arila. É importante ressaltar que tios-compostos com a porção polar apresentando um elevado momento de dipolo, mesmo apresentando um radical (hidrocarboneto) de cadeia curta (R), são altamente hidrofóbicos, devido a uma imobilização do coletor pelos cátions do mineral a ser flotado, característica essa responsável pela sua larga utilização (SHERIDAN et al., 2002; LEJA, 1982).

3.4.1.2 Xantatos

Os xantatos (figura 3.2) são derivados do ácido carbônico (H_2CO_3), no qual dois átomos de oxigênio foram substituídos por enxofre e um átomo de hidrogênio substituído por um radical alquila ou arila. O composto substituído é, então, o ditiocarbonato (ou xantato) de alquila ou de arila (FUERSTENAU et al., 1985).



XANTATO

FIGURA 3.2 Representação da estrutura de um íon xantato, onde R é uma cadeia hidrocarbônica de 2 a 5 carbonos.

Os xantatos empregados industrialmente são os homólogos de 2 a 5 carbonos. As estruturas ramificadas (iso) dos homólogos de 3 e 4 carbonos (propila e butila) são mais utilizadas que as estruturas lineares (n). Existem também xantatos secundários (sec), como mostrados na tabela 3.1 (LEJA, 1982).

TABELA 3.1 Exemplos de coletores da classe dos xantatos.

Fórmula Estrutural	Nomenclatura
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-X-Na}$	n butil-xantato de sódio
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-X-Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	iso butil-xantato de sódio
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-X-Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	butil-xantato secundário de sódio

Os xantatos são normalmente designados pelo símbolo X: EtXK: etil-xantato de potássio; X⁻: ânion xantato; X²⁻: dixantógeno (LEJA, 1982).

Os xantatos foram descobertos em 1822 por Zeise, e introduzidos na flotação em 1923. Esses reagentes têm sido muito estudados, no entanto, não se conhecem por completo detalhes de seu comportamento sob uma série de condições. Estima-se que os reagentes derivados do xantato, são utilizados em mais de 70% dos processos de flotação no mundo. Esses reagentes são obtidos pela reação entre o ácido xântico e o hidróxido de potássio conforme a equação 1 (FUERSTENAU et al., 1985):



É um sal muito solúvel em água, liberando o Metal, e dando origem ao íon estudado como adsorvato: o Xantato (FUERSTENAU et al., 1985).

Soluções de íons xantato são mais estáveis em meio levemente alcalino. Em meio ácido, o xantato é hidrolisado retornando à forma de ácido xântico, que sendo bastante instável, decompõe-se em álcool e disulfeto de carbono conforme a equação 2 (ARAÚJO e PERES, 1995; FUERSTENAU et al., 1985).



Em meio fortemente alcalino ocorre a estabilidade do hidróxido metálico na superfície dificultando a adsorção química do xantato (FUERSTENAU et al., 1985).

São fortemente redutores, oxidando-se com facilidade na presença de agentes oxidantes. A facilidade de oxidação aumenta com o comprimento da cadeia orgânica, havendo uma relação aproximadamente linear entre o potencial de oxidação e o número de carbonos. A reação de oxidação mais comum do íon produz os chamados dixantógenos e está representada na equação 3 (ARAÚJO e PERES, 1995; FUERSTENAU et al., 1985).



Alguns fatores influenciam na estabilidade do xantato em soluções aquosas. Podem-se destacar a presença de impurezas que aumentam a velocidade de degradação do ânion, a diluição da solução que diminui a estabilidade do xantato, o tamanho da cadeia carbônica que quanto maior mais estável se torna a molécula (ARAÚJO et al., 1995), e o pH da solução que em valores muito baixos contribui para a velocidade de decomposição do íon (FUERSTENAU et al., 1985; HARRIS, 1984).

Se tratando de substâncias não biodegradáveis, como é o caso dos xantatos, outros fatores de dimensão química influenciam a sua estabilidade como: a solubilidade, a hidrofobicidade, a adsortividade, a forma, a carga, a toxicidade e a estrutura molecular (HARRIS, 1984; PHETPHAISIT, 2015)

Os primeiros usos dos coletores de flotação do tipo xantatos apresentaram alta toxicidade, resultando em uma comparação destes reagentes aos inseticidas (HARRIS, 1984). Corroborando com estas informações, Webb, Ruber e Leduc analisaram a toxicidade de oito coletores e quatro espumantes em organismos aquáticos e concluíram que dentre os coletores estudados, o etilxantato de sódio e o amilxantato de potássio apresentaram a maior toxicidade na faixa de 30 - 50 mg L⁻¹ (WEBB et al., 1976). Da mesma forma, mostrou-se que o amilxantato de potássio causa dor e danos aos olhos e pode queimar a pele quando em contato prolongado (HARRIS, 1984). Outras pesquisas baseadas em 96 horas LC50 (concentração letal para 50% dos organismos após 96 horas) indicaram uma média letal para

concentrações na faixa de 14 - 16 mg L⁻¹ de etilxantato de sódio, de 70 - 75 mg L⁻¹ de amilxantato de potássio e de 400 - 1000 mg L⁻¹ para reagentes ditiofosfatos. O mesmo autor relata que outras investigações demonstraram a destruição de uma espécie de truta denominada *Oncorhynchus mykiss* em concentrações de 0,17 mg L⁻¹ para o etilxantato de sódio e 1,0 mg L⁻¹ para o amilxantato de potássio depois de 28 dias de exposição (FUERSTENAU, 1985). Em reciprocidade a estes dados, especificações técnicas de coletores de flotação do tipo xantato, informam uma toxicidade do amilxantato de potássio, relacionada aos organismos aquáticos, que pode causar efeitos fatais em longo prazo no ambiente aquático, possuindo como referência a toxicidade aguda em 96 horas com LC50 de 12 mg L⁻¹ utilizando a mesma espécie de truta (BRENNTAG CANADA INC., 2009).

3.4.2 Espumantes

Os surfatantes empregados como espumantes são compostos não iônicos, geralmente pertencentes à classe dos álcoois ou dos éteres e podem ser classificados como ácido, neutros ou alcalinos. Álcoois de cadeia linear tendem a formar filmes solidificados na interface líquido/gás, efeito indesejável. Entre os álcoois de cadeia ramificada, o mais comumente empregado como espumante é o MIBC, metil isobutil carbinol, que apresenta a estrutura $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ com 2 grupos CH_3 ligados ao carbono 1 e a hidroxila ligada ao carbono 3. Na flotação de sulfetos são empregados álcoois aromáticos como cresóis e xilenóis. O α -terpineol é um álcool cíclico que se apresenta como principal constituinte ativo do óleo de pinho (FUERSTENAU et al, 1985).

Os chamados poliglicóis são derivados de dois éteres cíclicos, o óxido de etileno e o óxido de propileno. A hidrofilicidade desses grupos aumenta drasticamente a solubilidade dos chamados éteres de poliglicol em relação aos álcoois correspondentes. O peso molecular de um metil-éter de propileno glicol ($\text{CH}_3-(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6)_x-\text{OH}$) varia com o número x de grupos óxido de propileno (PEARSE, 2005).

TABELA 3.2 Classificação dos espumantes de flotação quanto ao pH com as respectivas designações das famílias dos espumantes (BULATOVIC, 2007).

Ácido	Neutro	Alcalino
Fenóis Sulfatos Alquila	Álcoois alifáticos Álcoois cíclicos Parafinas alcoxis Éter de polipropileno glicol Éter poliglicol Éter poliglicol glicerol	Base piridina

3.4.3 Modificadores

Ao contrário das funções bem definidas dos coletores e dos espumantes, as ações dos modificadores são distintas:

- modulação do pH, de extrema importância prática. É efetuada mediante a adição de ácidos e de bases.
- modulação do Eh, potencial eletroquímico do sistema, importante na flotação de sulfetos, envolvendo a adição de redutores e oxidantes e o emprego de nitrogênio como fase gasosa;
- controle do estado de agregação da polpa por meio da adição de dispersantes e agregantes (coagulantes e floculantes). Os dispersantes, em geral, exercem também o papel de depressores de ganga. As ações de dispersão e de agregação estão intimamente relacionadas com a modulação do pH.
- ativação, por meio da adição de reagentes capazes de tornar mais eficaz e/ou seletiva a ação dos coletores. Entre os ativadores destacam-se os cátions metálicos como cúprico, ativador da esfalerita e de sulfetos contendo ouro associado e chumbo, ativador da estibnita. Os sulfetos de sódio (Na_2S e NaSH) são empregados na sulfetização de oxidados de chumbo, cobre e zinco;
- depressão, por meio da adição de reagentes capazes de inibir a ação do coletor e hidrofilar a superfície dos minerais que se destinam ao afundado (ARAÚJO e PERES, 1995; GUANG-YI et al., 2006; FUERSTENAU et al., 1985).

3.5 Minerais sulfetados - Galena

A classe dos sulfetos tem grande importância em virtude de abrigar muitos minerais. São elementos metálicos associados ao grupo “S²⁻”. Esfalerita e galena são exemplos de minerais sulfetados (extração de Zn, Pb) (PRESS et al., 2006).

Os sulfetos se caracterizam pela propensão à oxidação superficial, pela elevada condutividade elétrica, em comparação com os não sulfetos, e pelo fato do elemento mais eletronegativo constituinte da rede cristalina ser o enxofre (PECINA et al., 2006; GUANG-YI et al., 2006).

A Galena é um mineral sulfetado de chumbo comumente encontrados em veios, associada aos minerais esfalerita, pirita, marcassita, calcopirita, cerusita, dolomita, calcita e quartzo. Um segundo tipo de depósito de galena acha-se associado a rochas calcárias, quer na forma de veios, enchendo os espaços abertos, quer como depósitos de substituição. Menores quantidades são encontrados em muitas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. A galena é o principal minério de chumbo e está frequentemente minado por seu conteúdo de prata (PRESS et al., 2006).

A galena é um mineral facilmente reconhecível por apresentar clivagem perfeita, alto peso específico, baixa dureza, cor cinzenta e brilho metálico. Quimicamente, é um sulfeto de chumbo (PbS). Cristaliza no sistema isométrico ou regular, como o cloreto de sódio, em cristais quase sempre cúbicos ou octaédricos, sozinhos ou combinados. As formas de rombododecaedro e de trioctaedro são raras (PRESS et al., 2006).

O chumbo é o sexto metal de maior utilidade industrial. O seu uso principal é na construção de baterias para automóveis e estacionárias, que consomem em torno de 90% em todo mundo (SKINNER e ORTER, 1995).

3.5.1 Flotação de minerais sulfetados

Os sistemas de flotação de sulfetos se classificam em monometálicos ou polimetálicos, também conhecidos como complexos, em função do minério conter um ou mais mineiral (is) portador (es) de metal útil. No caso da Galena (PbS), normalmente estão associados outros minerais contendo zinco e/ou cobre (casos de

presença de esfalerita, blenda, wurtzita e marmatita). Ocorrem ainda formas oxidadas de ambas as espécies. Depósitos apresentando galena finamente cristalizada, em geral, contém ouro e prata (ARAÚJO e PERES., 1995).

Três classes de minerais, compreendem a ganga: sulfetos (pirita e pirrotita), oxi-minerais de caráter alcalino (calcita, dolomita e siderita) e oxi-minerais de caráter ácido (quartzo, silicatos, barita, etc.) (ARAÚJO e PERES, 1995).

O procedimento padrão é flotar sequencialmente a galena e a esfalerita, apesar da flotação *bulk*, seguida de separação, ser também viável industrialmente. A galena é flotada em condições moderadamente alcalinas (pH entre 8 e 10), geralmente em dosagens moderadas de etil ou propil-xantato. Acima de pH em torno de 10,5 a flotabilidade da galena cessa devido à formação de HPbO_2^- e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ao invés do xantato de chumbo. Os minerais de zinco são deprimidos por sulfito de sódio, sulfato de sódio e cianeto de sódio adicionados na moagem. Após a flotação da galena o pH é aumentado visando a depressão dos sulfetos de ferro, a esfalerita é ativada com sulfato cúprico penta hidratado e flotada com adição de mais xantato ao sistema (ARAÚJO e PERES, 1995; FUERSTENAU et al., 1985).

No caso da presença de minerais contendo cobre no sistema, a flotação é semelhante, mas produz inicialmente um concentrado *bulk* contendo cobre e chumbo e posteriormente separado deprimindo-se tanto um como o outro. A depressão de sulfetos de cobre é geralmente processada com cianeto e da galena com sulfito, SO_2 ou dicromato (ARAÚJO e PERES, 1995; FUERSTENAU et al., 1985).

3.6 Processos de tratamento de efluentes em mineração

A preocupação com o impacto ambiental das atividades de mineração sempre foi um tema bastante debatido pelo setor. O uso de produtos químicos em processos de flotação se insere neste contexto porque a maior parte dos compostos usados na etapa de concentração, acaba, de alguma forma, sendo carregado da unidade de tratamento para barragens de rejeito (NEDER e LEAL FILHO, 2005).

Os avanços da tecnologia e dos processos industriais têm contribuído com o surgimento de novos compostos químicos sintéticos de estruturas moleculares e

sequências químicas de difícil degradação por microorganismos, geralmente, resistentes à biodegradação, os chamados xenobióticos. Alguns desses compostos resistem à biodegradação, outros não, são metabolizados completamente, acumulando-se no ambiente, podendo ser considerados recalcitrantes e outros são polimerizados (BITTON, 1999).

Os tensoativos são os chamados surfactantes, compostos orgânicos que diminuem a tensão superficial da água, propiciando a limpeza de superfícies e também emulsionam óleos formando suspensões. Os tensoativos são usados por diversos setores da indústria, principalmente no setor de detergentes, de indústria têxtil, indústria alimentar, tinturarias, cosmética, manufatura de papel, mineração, dentre outros. Por outro lado, a utilização abusiva dos tensoativos causa para o meio ambiente prejuízos tais como: inibição ou paralisação da depuração natural ou artificial devido à formação de espumas estáveis, formadas com a presença de tensoativos aniônicos; alteração da condução de oxigênio através das membranas dos organismos aquáticos; eutrofização das águas superficiais devido à presença de fosfatos na composição dos tensoativos e alguns detergentes contém compostos com boro, aumentando ao longo do tempo a quantidade dessa substância nas águas superficiais e subterrâneas (COSTA, 2006).

Os xantatos (surfatantes utilizados na flotação de sulfetos) transformam superfícies hidrofílicas em hidrofóbicas por meio de um mecanismo de adsorção na superfície da partícula que deseja flotar, entretanto, pode ocorrer um subsequente mecanismo de dessorção ocasionando a presença desse reagente nas correntes de rejeito. Um excesso de concentração de xantato, o torna um xenobiótico, da mesma forma, confere uma concentração residual desse reagente nas correntes de efluente caracterizando um resíduo líquido tóxico (BITTON, 1999).

Vários processos de tratamento de efluentes tem sido desenvolvido para tentar remover efluentes químicos provenientes de processos industriais, como coagulação química (LÓPEZ-MALDONADO et al., 2014), filtração por membrana específica (ACERO et al., 2010), oxidação avançada (PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2013), adsorção por carvão ativado (YU et al., 2012), ou a combinação de todos esses métodos (SECONDES et al., 2014 e REUNGOAT et al., 2012). Em geral, essas tecnologias vão se desenvolvendo com base nos avanços tecnológicos de detecção

específica para compostos poluentes químicos orgânicos ou inorgânicos. (RODRIGUEZ et al., 2012; CHEN et al., 2014 e SARI et al., 2014).

Em unidades de tratamento de efluentes líquidos, os processos de precipitação, flotação, bioadsorção, filtração convencional e não convencional são empregados de forma a atender os objetivos de recirculação de água e reutilização de reagentes empregados (LUZ et al., 1998).

Entretanto, a adsorção, em particular, tem sido apontada como um processo bastante promissor e efetivo no tratamento de efluentes, isso porque possui características adequadas, tais como baixo custo, alta eficiência, simplicidade de operação e insensibilidade a substâncias tóxicas (KARAOGLU et al., 2010; MAGRIOTIS et al., 2010 e SALES et al., 2013).

3.6.1 Adsorção

Adsorção é o fenômeno que provoca a variação na concentração interfacial de um componente de uma dada fase, relativamente à concentração deste mesmo componente no interior da fase. Quando o acúmulo das espécies é feito na interface, chama-se adsorção positiva, quando o acúmulo é feito no interior das fases, chama-se adsorção negativa. Como matematicamente, a interface é considerada bidimensional, a adsorção é quantificada em termos de massa/área. Normalmente, é medida a partir da abstração de um reagente em solução por um sólido (RABOCKAI, 1979; ATKINS, 1994).

A classificação tradicional da adsorção em física e química (respectivamente fisissorção e quimissorção) foi desenvolvida para a adsorção de gases em sólidos. A adsorção física corresponde a interações envolvendo ligações de Van der Waals e forças coulombianas entre adsorvato (aquele que se adsorve) e adsorvente (aquele sobre qual ocorre adsorção). A adsorção química envolve a ligação química que se restringe a monocamadas, já que seu mecanismo básico envolve transferência ou compartilhamento de elétrons. Principais diferenças entre adsorção química e adsorção física podem ser vista na tabela 3.3 (RABOCKAI, 1979).

TABELA 3.3 Principais diferenças entre adsorção química e adsorção física.

Adsorção Física	Adsorção Química
Força de van der Waals Calor de adsorção entre 4 e 40 kcal/mol	Forças comparáveis à ligação química Calor de adsorção superior a 40 kcal/ mol
Quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que adsorvente Especificidade baixa	Quantidade adsorvida depende tanto de adsorvato como do adsorvente. Especificidade alta
Energia de ativação baixa Adsorção possível em multicamadas	Energia de ativação pode ser elevada Adsorção no máximo em monocamadas
Adsorção fácil	Adsorção pode ser difícil/transformação química

Dentre os diversos tipos de processos utilizados no tratamento de água, como precipitação química, osmose, evaporação, flotação de íons, troca iônica e adsorção, este último tem se destacado. É cada vez maior a busca por materiais de baixo custo para serem utilizados como adsorventes com o objetivo de reutilizar a água proveniente de efluentes, contribuindo com a diminuição da poluição dos recursos hídricos e uma consequente economia de água (BABU & GUPTA, 2008; VIJAYARAGHAVAN et al., 2008).

3.6.1.1 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é uma expressão matemática que relaciona a concentração do adsorvato na interface a sua concentração de equilíbrio na fase líquida. Pretende-se com isso obter uma interpretação molecular do processo e, com os parâmetros obtidos a partir dessa análise, comparar o comportamento de adsorção de outros adsorvatos e prever a adsorção em outros sistemas. Vários são os modelos de isotermas propostos para o ajuste dos dados de adsorção; dentre elas, destacam-se as de Langmuir e de Freundlich (ATKINS, 1994; CIOLA, 1981; SCHEER, 2002).

A teoria de Langmuir se baseia no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido (ATKINS, 1994).

Este modelo de isoterma é o mais frequentemente utilizado e é expresso como:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1}), q_m é a quantidade de adsorção da monocamada (mg g^{-1}) e K_L é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}) e C_e é a concentração da solução de adsorvato (mg L^{-1}) (LANGMUIR, 1918). Como o modelo proposto com Langmuir apresenta falhas ao relatar, principalmente, que os sítios de adsorção são equivalentes e simultaneamente independentes, surgiram novos modelos de isotermas. Dentre essas, destaca-se o de Freundlich.

A isoterma de Freundlich é um dos modelos que consideram as interações existentes entre o substrato e o substrato adsorvido na superfície, além de considerar a heterogeneidade da superfície matéria adsorvente (ATKINS, 1994).

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de valores de adsorção. Este modelo pode ser expresso por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

em que K_F é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção do adsorvente ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$), e $1/n_F$ é a intensidade de adsorção (FREUNDLICH, 1906).

A isoterma de Sips é uma junção das isotermas de Langmuir e de Freundlich, por isso ela é conhecida também como isoterma de Langmuir-Freundlich. Esse nome é derivado do comportamento limite da equação. Em concentrações baixas de adsorvato a isoterma tem um comportamento semelhante ao de uma isoterma de Freundlich. E em altas concentrações de adsorvato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir. Os parâmetros da equação

são essencialmente governados pelas condições de operação, tais como pH, temperatura e concentração de adsorvato (PRAUS et al., 2008; GUILARDUCI et al., 2006).

A isoterma de Sips é representada pela Equação 6:

$$q_e = \frac{q_m (K_s C_e)^{1/m}}{1 + (K_s C_e)^{1/m}} \quad (6)$$

onde q_e e C_e têm os mesmos significados que nas isotermas anteriores, q_m corresponde à máxima capacidade de sorção (mg g^{-1}); K_s é a constante de equilíbrio de Sips (L mg^{-1}) e $1/m$ representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1. Se $1/m = 1$ significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir e, $1/m < 1$ representa o aumento da heterogeneidade (PRAUS et al., 2008; GUILARDUCI et al., 2006).

O modelo de isoterma Dubinin-Radushkevich (D-R) considera que o tamanho da molécula adsorvato é comparável ao tamanho dos microporos do adsorvente, e que a relação de equilíbrio de adsorção para uma determinada combinação de adsorvato-adsorvente pode ser expressa independentemente da temperatura, usando o potencial de adsorção (ϵ) (LIANG et al., 2010).

$$\epsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \quad (7)$$

O modelo de D-R assume uma distribuição Gaussiana para a curva e pode ser descrito de acordo com a Equação 8:

$$q_e = q_m e^{-b_{DR} \epsilon^2} \quad (8)$$

onde q_m é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e b_{DR} é a constante relativa à energia livre de adsorção E_{ads} (kJ mol^{-1}) por molécula de adsorbato no momento da transferência da fase líquida para a superfície do sólido, que pode ser determinado pela Equação 9 (LIANG et al., 2010).

$$E_{ads} = \frac{1}{(2b_{DR})^{1/2}} \quad (9)$$

Esse modelo descreve o processo como um efeito de preenchimento relacionado à energia livre de adsorção, mais do que uma adsorção camada a camada, de forma que a exatidão da equação D-R varia para diferentes sistemas adsorvente-adsorvato e diferentes concentrações, ajustando-se apenas a concentrações baixas (MASTRAL et al., 2003).

O valor da energia de adsorção média, E_{ads} , calculado pelo modelo de isotermas de D-R indicará se a interação adsorvente/adsorvato é física ou química. (TEIXEIRA et al., 2001)

Valores de E_{ads} no intervalo de 1 a 8 kJ mol⁻¹ indica fisissorção, valores de E_{ads} no intervalo de 8 a 16 kJ mol⁻¹ indica troca iônica e valores de E_{ads} maior que 20 kJ mol⁻¹ indica adsorção química (OYANGO et al., 2006; TAHIR e RAUF, 2004).

3.6.1.2 Cinética de adsorção

As cinéticas de adsorção são utilizadas para explicar o mecanismo de adsorção. Entre os modelos cinéticos existentes na literatura, os de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem englobam a maioria dos sistemas de adsorção.

A taxa constante de adsorção proposta por Lagergren (1898), utilizando reação cinética de primeira ordem é representada pela equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

em que k_1 (min⁻¹) é a constante de adsorção para a equação de primeira ordem, q_t e q_e (mg g⁻¹) são a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de adsorvente em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente.

A integral da equação 6, supondo que no tempo $t=0$, $q=0$, resulta na equação 7:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (7)$$

e equação 8:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

O mecanismo de pseudosegunda ordem proposto por Ho e McKay (1999), é representado por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

em que q_e e q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de adsorvato adsorvidas por unidade de adsorvente em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente, k_2 é a constante de adsorção para uma reação de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). A integral da equação 9, supondo que no tempo $t=0$, $q=0$, resulta na equação 10:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (10)$$

e equação 11:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (11)$$

Os valores das constantes, podem ser obtidos pela equação e comparados com os valores obtidos na literatura (Lagergren, 1898; Ho e McKay, 1999).

3.7 Adsorventes

A adsorção é um fenômeno comum de todas as superfícies (como a adsorção de moléculas de um gás pelas paredes do tubo em que este está escoando formando o característico perfil de velocidades). Mas no caso da operação unitária, precisa-se melhorar essa superfície, para que uma pequena massa de material possa realizar

uma adsorção significativa. Esse tipo de material é o adsorvente (SCHEER, 2002; RODRIGUES, 2009).

A principal característica dos adsorventes é a chamada superfície específica, que mostra a superfície total da partícula por unidade de massa. Quanto maior essa superfície, melhor será a capacidade da partícula adsorver moléculas. Os três principais adsorventes são: carvão ativado, sílica-gel e zeólitas, mas também se tem outros menos usuais, como alumina ativada e resinas poliméricas (SCHEER, 2002).

Dentre os citados, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado nos processos de adsorção, pois apresenta alta eficiência na remoção de poluentes orgânicos em efluentes. Entretanto, o carvão ativado tem como desvantagem o seu preço relativamente caro (GUPTA et al., 2011; MAGRIOTIS et al., 2014a e VIEIRA et al., 2012).

Assim, estudos visando obter adsorventes de baixo custo tem recebido muita atenção (MAGRIOTIS et al., 2014b). Entre os adsorventes de baixo custo estão em destaque os argilominerais devido a sua grande área superficial e a presença de cátions que possibilitam uma troca catiônica (HONG et al., 2008).

3.7.1 Caulinita

A caulinita é um argilo-mineral formado pelo intemperismo de feldspatos, no qual o potássio é eliminado, restando um alumino-silicato hidratado. Sua fórmula química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, sendo 39,5% de Al_2O_3 , 46,5% de SiO_2 e 14,0% de H_2O . Como características principais do mineral, podem-se citar o hábito micáceo, clivagem perfeita, dureza entre 2,0 e 2,5 na escala Mohs, brilho terroso, cor branca, massa específica entre 2,6 e 2,63 g/cm³ e sistema cristalino monoclinico (KLEIN, 2001; DANA, 1974).

A caulinita é um argilomineral dioctaedral amplamente encontrado em solos e sedimentos do mundo (KHAWMEE et al., 2013; IBÁÑEZ et al., 2013; KUROCHKINA et al., 2013 e IACOVIELLO et al., 2013).

Quanto às propriedades eletrocinéticas, a caulinita apresenta ponto isoelétrico em pH ácido entre 4,6 e 4,3 (RODRIGUES, 2009).

Apresenta folhas adjacentes acopladas por ligações de hidrogênio envolvendo grupos silanol $\equiv\text{SiOH}$ e aluminol $\equiv\text{Al-OH}$, grupos O-H na borda do mineral e os sítios de carga permanente, $\equiv\text{X}$ na superfície basal, como mostrado na figura 3.4 abaixo (SOLC et al., 2011).

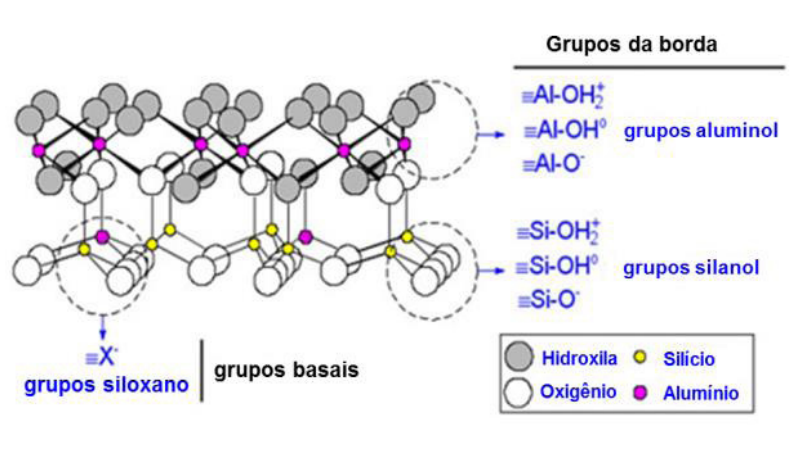


FIGURA 3.3 Estrutura da Caulinita (SOLC et al., 2011).

3.7.2 Caulinita como adsorvente

Durante o século XX, o processamento dos argilominerais para fins industriais nos países desenvolvidos ampliou-se a partir de tecnologias de baixa qualidade, utilizando equipamentos baratos de operações unitárias para processos altamente sofisticados de engenharia química e de química. Esses minerais constituem a principal fração coloidal do solo e são amplamente estudados para aplicação como adsorvente e/ou catalisadores, cujo comportamento é notoriamente governado pela extensão e a natureza da superfície externa (COELHO et al., 2007; MORALES-CARRERA, 2009).

Devido a sua propriedade não-poluente, os argilominerais ocupam um lugar de destaque em processos de purificação e tratamento de água (LOMBARDI et al., 2002).

A caulinita é um argilomineral dotado de ampla variedade de aplicações. É considerada um aditivo de baixo custo que confere propriedades ao material que ela for adicionada (KARAOGLU et al., 2010; MAGRIOTIS et al., 2012).

A caulinita é um argilomineral muito utilizado em processos industriais (indústria de papel, cerâmica, cimento, tintas, dentre outras) (KARAOGLU et al., 2010; MAGRIOTIS et al., 2012). Devido às suas características físico-químicas, sua abundância e seu baixo custo sua aplicação tem sido relevante na área ambiental como adsorvente para remoção de contaminantes catiônicos de efluentes como por exemplo na remoção de eteramina usada na flotação de minério de ferro (MAGRIOTIS et al., 2010; SALES et al., 2013; MAGRIOTIS et al., 2014a).

No caso da aplicação da caulinita na remoção de contaminantes aniônicos, como oxiânions inorgânicos, o processo de adsorção deve ser mais estudado, uma vez que a carga superficial negativa do material adsorvente pode causar repulsão com o adsorvato (XI et al., 2010).

Entre os argilominerais, a caulinita é o único lamelar que possui folhas assimétricas e eletricamente neutras, tendo ânions OH^- de um lado e O^{2-} do outro lado das folhas 1:1. Por causa dessa característica sua estrutura cristalina apresenta um caráter hidrofílico (WANG et al., 2015). Outra característica desse adsorvente, é praticamente não apresentar substituição isomórfica em sua estrutura, devido à existência da ligação de hidrogênio e ao baixo grau de carga permanente ($<0,01$ íon por célula unitária/ $-0,064$ a $-0,5$ C/m²) (KANG e JEONG, 2015) e, assim, a capacidade de troca catiônica da caulinita também sendo relativamente baixa, variando de 3 a 15 C mol kg⁻¹, enquanto sua área superficial específica varia de 10 a 50 m² g⁻¹ (KHAWMEE et al., 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Adsorvato

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se como adsorvato o Flotisor 7176 (Clariant, São Paulo, Brazil), diluído em água. O sal existente no flotisor é o xantato amílico de potássio, de fórmula molecular $C_6H_{11}OS_2K$.

Foi preparada uma solução estoque de 4 g L^{-1} utilizada nos processos de flotação. Essa solução foi estocada e utilizada durante o período de 10 dias.

4.2 Adsorvente

A amostra de caulinita utilizada no trabalho é uma caulinita natural, originada de Ijaci região sul de Minas Gerais, Brasil. A estrutura da caulinita está representada na figura 3.4. A amostra foi extraída de uma mina local chamada “Mineradora Química e Minérios”. A caulinita foi fragmentada até uma granulometria de $0,425 \text{ mm}$ e usada nos testes sem nenhum tratamento prévio.

4.2.1 Caracterização do adsorvente

Os seguintes métodos de caracterização e análise foram utilizados:

4.2.1.1 Composição química

A composição química da caulinita foi determinada usando um Philips (Almelo, Netherlands) modelo CUBIX 3600 espectrômetro de fluorescência por raios-X. E os dados do Raio X foram obtidos em um espectrômetro Philips modelo PW 1710 usando $\text{Cu K}\alpha_1$ radiação digital de 4° a $90^\circ 2\theta$.

4.2.1.2 Análise textural

A área superficial específica do adsorvente foi medida em testes de adsorção e dessorção a -196°C , de acordo com método Brunauer, Emmett, Teller (BET), utilizando um analisador Micromeritics (Dublin, Ireland) modelo ASAP 2020.

4.2.1.3 Potencial Zeta

Para determinação do potencial zeta, suspensões de caulinita (partículas com tamanhos menores que 37 μm) foram divididas em frascos cônicos de 250 mL contendo 2mL de solução de nitrato de sódio como eletrólito, e ajustados os valores de pH entre 2 e 12 com tempo de sedimentação de 2 h em 22°C. Os potenciais foram medidos usando um sistema Zeta Meter (Staunton, VA, USA) 3.0+ ZM3-D-G: tensões variando entre 75 e 200 mV, e potenciais zeta expressos como média de valores em 20 repetições.

4.3 Minério

A amostra de minério sulfetado de chumbo (ROM) é proveniente da Mina de Morro Agudo em Paracatu – MG. O minério foi cominuído após análise granulométrica (figura 4.1) até atingir 60% passante em 45 μm , conforme processo industrial da Votorantim.

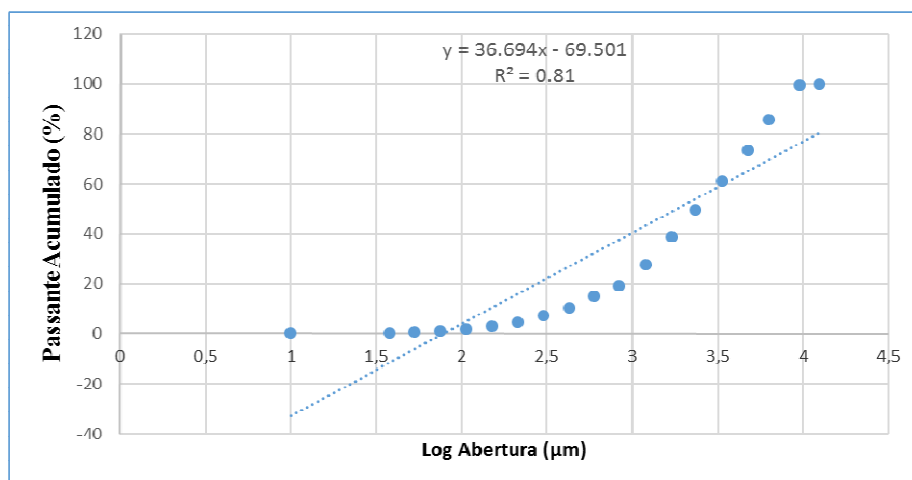


FIGURA 4.1 Análise granulométrica do minério.

A cominuição foi realizada em etapas: uma massa de aproximadamente 3kg foi colocada em moinho de barras por 20 minutos até que 1kg dessa massa apresentasse uma granulometria de 60% passante em 600 μm . A partir daí, em cada dia de flotação, 1kg já moído inicialmente voltava a ser cominuído no moinho de barras por 40 minutos, até que atingisse a granulometria ideal de 60% passante em 45 μm .

Essa amostra era flotada no mesmo dia para evitar oxidação da superfície da galena.

4.4 Flotação

Os ensaios de flotação foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minérios da Escola de Engenharia da UFMG. As condições da flotação foram similares às condições usadas pela Votorantim (razão coletor/minério = 60 g/t), e replicadas a fim de recolher um efluente representativo ao real.

Utilizaram-se 500 g de amostra do minério, 100 mL da solução de coletor (Flotador 7176 2 g L⁻¹) e 10 gotas de espumante mibicol para sulfetos da Clariant, a vazão de ar foi de 2,5 cm/s.

Foi descartado o flotado e o resíduo da flotação submetido à filtração à vácuo e armazenado para o início dos testes.

Um ensaio de flotação foi realizado em cada dia de teste a fim de não ter perdas do coletor por oxidação ou degradação.

Em paralelo aos ensaios de flotação com o xantato, o procedimento foi repetido sem a presença do coletor para retirarmos o “branco”, amostra contendo todos as substâncias que constituem o efluente com exceção do xantato, para referência na quantificação do xantato no espectrofotômetro de ultra violeta.

4.5 Determinação da concentração do xantato

A quantificação do coletor no efluente de flotação foi determinada por análise de espectrofotometria no ultravioleta visível. Após o tempo de contato com o adsorvente, alíquotas do efluente foram retiradas por uma seringa, acoplada em um filtro contendo membrana filtrante de 45µm, transferidas diretamente para a cubeta do UV-vis e analisadas entre 200 e 400 nm. O pico de absorbância ocorreu em 301 nm. Foi calculada a área do pico em cada análise e realizada a interpolação na curva analítica.

4.6 Ensaios de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados com volumes entre 50 e 200mL de amostras de efluente da flotação do minério de galena com concentração de aproximadamente 4.7 mg L^{-1} . Foi utilizada massa de caulinita in natura entre 0.5 e 2.0g, agitação constante de 100 rpm no shaker (orbital shaker TS-520D, YIDHER), temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e valores de pH entre 4.0 e 12.0 . Para determinação da concentração de xantato remanescente, alíquotas das soluções foram retiradas em intervalos apropriados, (15, 30, 45, 60, 90 e 120 min), filtradas em filtros de seringa e analisadas espectrofotometricamente em 301 nm.

Para a determinação do tempo de equilíbrio dos sistemas xantato/caulinita, realizou-se uma análise monitorada de 24 horas. Para tanto, 100mL do efluente de flotação contendo aproximadamente 5ppm de xantato em pH natural da flotação (9.5), foi colocado em contato com 1g de adsorvente.

A quantificação foi realizada a partir da área do pico de absorbância característico do xantato. O percentual de remoção (%R) de xantato foi calculado pela equação 12:

$$\%R = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (12)$$

Onde, C_o é a concentração inicial do xantato (mg L^{-1}) and C_t é a concentração de xantato (mg L^{-1}) no tempo t .

A influência do volume de efluente na mesma quantidade de adsorvente (50, 100, 150 e 200 mL de efluente e 1 g de caulinita) foi estudada, assim como a influência da quantidade de adsorvente em um mesmo volume de efluente (0.5, 1.0, 1.5 e 2.0 g de caulinita em 100 mL de efluente) e também a influência do pH na remoção de xantato por adsorção na caulinita. A alteração do pH foi realizada utilizando soluções de HCl e NaOH 1% p/V (pH 4,0 7,0 10 e 12), e o tempo de contato em todos os ensaios foi de 2 horas. Todas os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

4.7 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas utilizando-se os parâmetros otimizados nos experimentos de adsorção. Para isso, foram preparadas soluções do adsorvato em concentrações variáveis entre 10 e 2.000 mg L⁻¹. Todos os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A quantidade de xantato adsorvida por massa de adsorvente q_e (mg g⁻¹) foi determinada pela equação:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (13)$$

onde, C_o é a concentração inicial de xantato (mg L⁻¹), C_e é a concentração de xantato (mg L⁻¹) no equilíbrio, m é a massa de adsorvente (g) and V é o volume da solução (L).

4.8 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi determinada medindo-se o tempo em que o processo atinge o equilíbrio (5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos), nas mesmas condições dos ensaios de adsorção. Os resultados foram analisados de acordo com os modelos cinéticos existentes na literatura, os de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem que englobam a maioria dos sistemas de adsorção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Caulinita

5.1.1.1 Composição química da caulinita

A composição química da caulinita está apresentada na tabela 5.1.

TABELA 5.1 Composição química da caulinita.

Constituinte	Concentração (%)
	Caulinita
SiO ₂	45,75
Al ₂ O ₃	37,41
Fe ₂ O ₃	2,64
CaO	0,00
MgO	0,40
SO ₃	0,00
Na ₂ O	0,08
K ₂ O	0,45
Perda por ignição	15,35

Observa-se que a caulinita estudada apresenta teores de SiO₂ e Al₂O₃ de acordo com o descrito pela literatura de 46,54% e 39,50% respectivamente (SOLC et al, 2011).

5.1.1.2 Análise textural

A área superficial específica obtida pelo método BET está apresentada na Tabela 5.2.

TABELA 5.2 Área superficial específica do adsorvente.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Poros		Diâmetro do Poro BET (Å)
		Area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
Caulinita	34,3	40,7	0,2183	245,3

Como pode ser observado na tabela, os valores de área superficial específica obtido para a caulinita estudada (S_{BET}) encontra-se dentro da média dos resultados apresentados na literatura: 10 a $50 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (KHAWMEE et al, 2013). A diferença entre os valores de área superficial dos diferentes tipos de caulinita pode ser justificada pela composição química delas, um maior teor de óxidos reserva uma maior área superficial (KHAWMEE et al, 2013).

5.1.1.3 Potencial Zeta

Foram realizadas análises do potencial zeta com o intuito de investigar a influência da variação do pH na superfície do adsorvente. A figura 5.1 apresenta o potencial zeta em diferentes valores de pH da caulinita estudada.

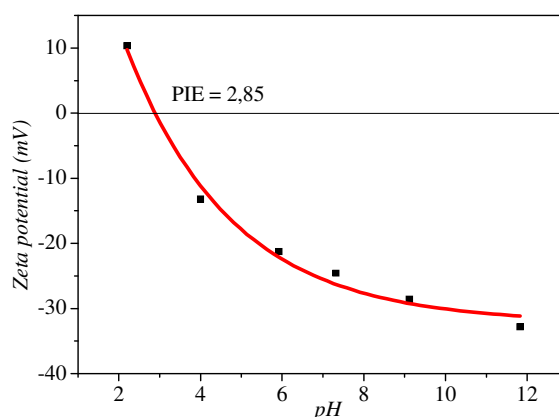


FIGURA 5.1 Influência do pH no potencial zeta da caulinita

Observa-se um aumento da carga negativa da superfície da caulinita com o aumento do pH, isso pode ser atribuído à adsorção de íons OH^- nos centros de carga positiva da caulinita ou a deprotonação da superfície. A diminuição da carga negativa com a diminuição do pH, é devido à adsorção de H^+ nos centros de carga negativa (ALKAN, et al 2005).

Outros estudos realizados com argilas, dentre elas a caulinita, constataram que o aumento do pH ocasiona acentuação na carga negativa (LIU et al, 2002).

O aumento da temperatura também contribui para um potencial zeta mais negativo. MPOFU et al. (2004) realizou experimentos em temperaturas de 20°C, 40°C e 60°C, e obtiveram respostas de -30mV, -34mV e -46 mV respectivamente.

Ao estudarem a influência de íons metálicos no potencial zeta da caulinita, YUKSELEN e KAYA (2003) observaram variações mais elevadas de pH=3 para pH=8 em soluções contendo íons metálicos do que em água, mas que essa variação diminuiu se os cátions são bivalentes.

5.2 Determinação da concentração do xantato

A quantificação do xantato foi realizada por análise espectrofotométrica na região do ultravioleta visível. Para isso, uma curva analítica na matriz do efluente de flotação foi realizada analisando-se no comprimento de onda de 301 nm soluções de concentração entre 0,4 e 10 mg L⁻¹. A figura 5.2 mostra a curva analítica bem como os dados de linearização.

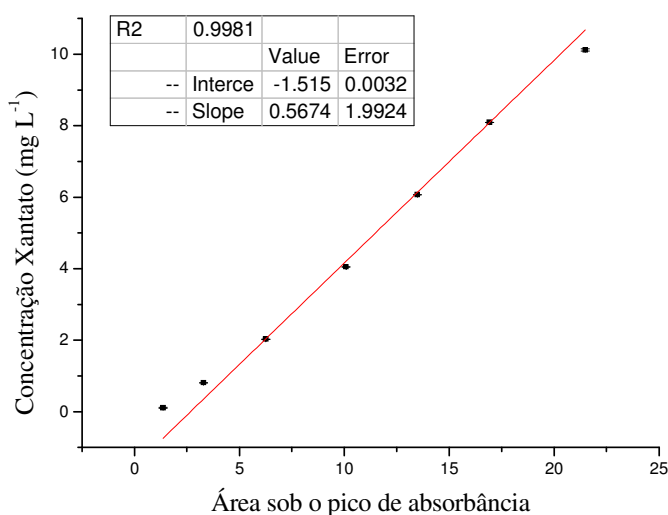


FIGURA 5.2 Curva analítica do xantato em efluente de flotação de minério.

Considerando as concentrações de xantato medidas durante todo o experimento, foram desconsiderados os dois primeiros pontos (de concentrações mais baixas), e realizada uma nova linearização apresentada na figura 5.3.

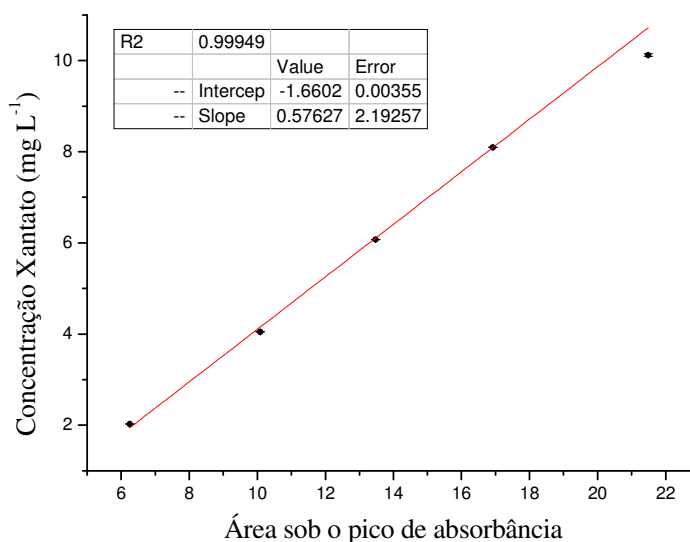


FIGURA 5.3 Curva analítica do xantato em efluente de flotação de minério considerando concentrações de 2 a 10 mg L⁻¹.

Observa-se que o coeficiente de linearização R² para a segunda curva foi de 0,99949 apresentando uma relação linear entre a área de absorvância e a concentração do xantato.

5.3 Parâmetros de análise de adsorção

Os parâmetros para a análise de adsorção considerados foram: o tempo de contato, a massa do adsorvente, o volume do efluente e o pH.

A concentração de xantato em todos os testes foi a concentração obtida após os ensaios de flotação: 4,7 mg L⁻¹ com uma variação de 6,3%.

5.3.1 Tempo de contato

O estudo da influência do tempo de contato na remoção do xantato foi realizado com o efluente in natura após a flotação, com concentração inicial de 4,93 mg L⁻¹, o pH 9,5

característico do processo, uma relação de massa de adsorvente por volume de efluente de 1:100 (1 g / 100 mL) e utilizando como adsorvente a caulinita. As alíquotas foram analisadas em um período de tempo variando de 0,25 a 24 horas. Os resultados estão dispostos na figura 5.4.

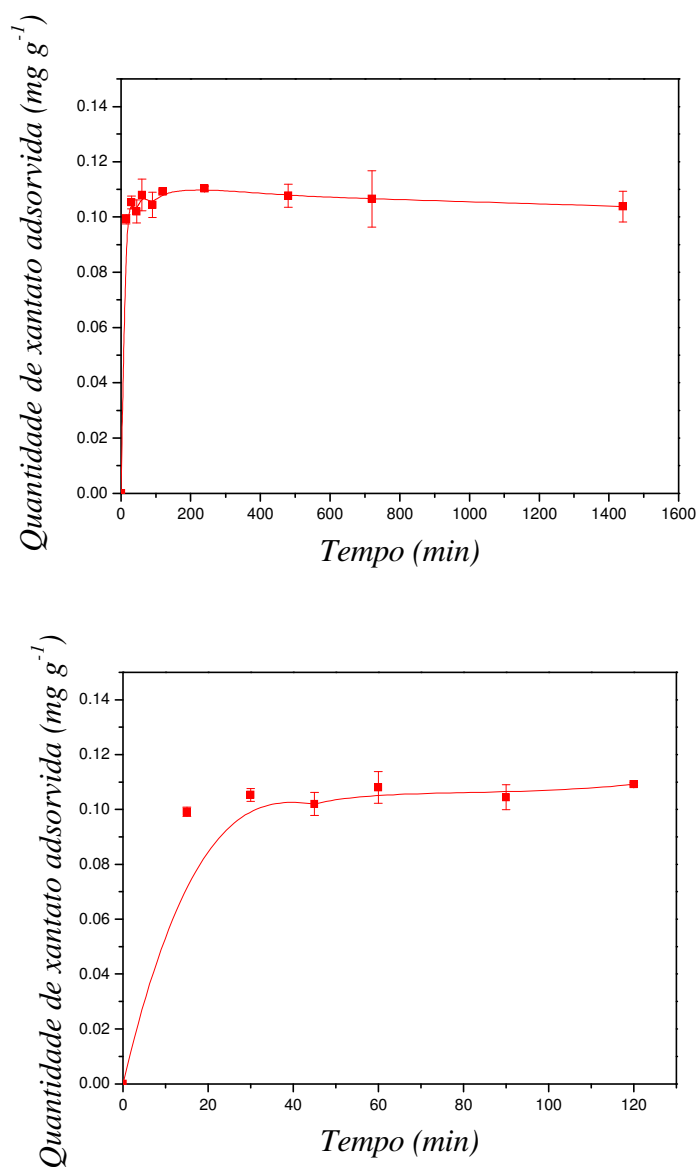


FIGURA 5.4 Cinética de adsorção de xantato em caulinita (a) até vinte e quatro horas (b) até duas horas.

Observa-se que o equilíbrio de adsorção foi atingido após 30 minutos, com remoção de 0,1 mg g^{-1} de xantato. Assim, para garantir a realização dos experimentos em condição de equilíbrio, os experimentos subsequentes, para análise de outros parâmetros como o volume de efluente, a massa de adsorvente e o pH, foram realizados utilizando duas horas como tempo de equilíbrio.

5.3.2 Volume de efluente

Com o intuito de verificar a influência do volume de efluente na adsorção de xantato em caulinita, foi realizado um estudo variando o volume de efluente em 50, 100 e 200 mg L^{-1} , e a concentração inicial de xantato no efluente foi de 4.45 mg L^{-1} . Para essa análise utilizou-se o tempo de equilíbrio de 2 horas, massa de adsorvente fixa em 1 g e pH normal da flotação (9,5). Foram retiradas alíquotas dos frascos com uma seringa acoplada em uma membrana filtrante, e realizadas leituras nos tempos de contato de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Os resultados da influência do volume de efluente em uma massa fixa de adsorvente estão apresentados nas figuras 5.5 e 5.6.

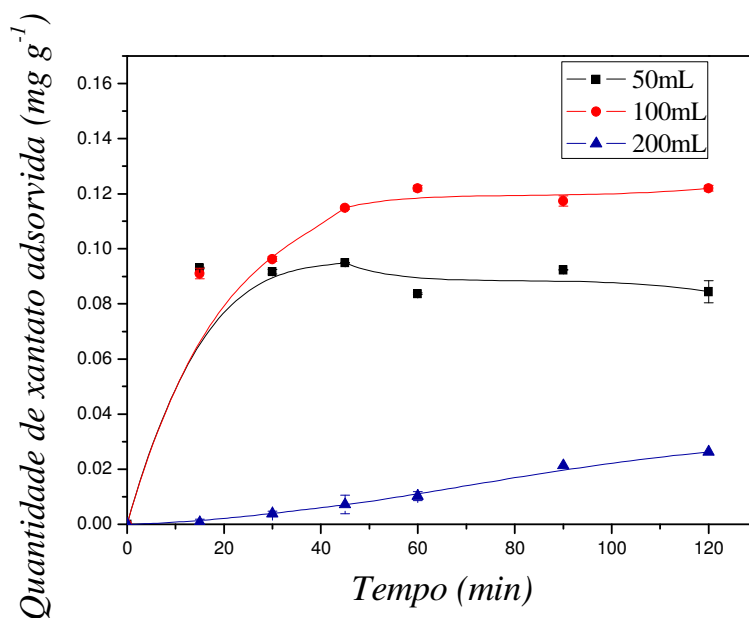


FIGURA 5.5 Influência do volume de efluente na remoção de xantato pela caulinita.

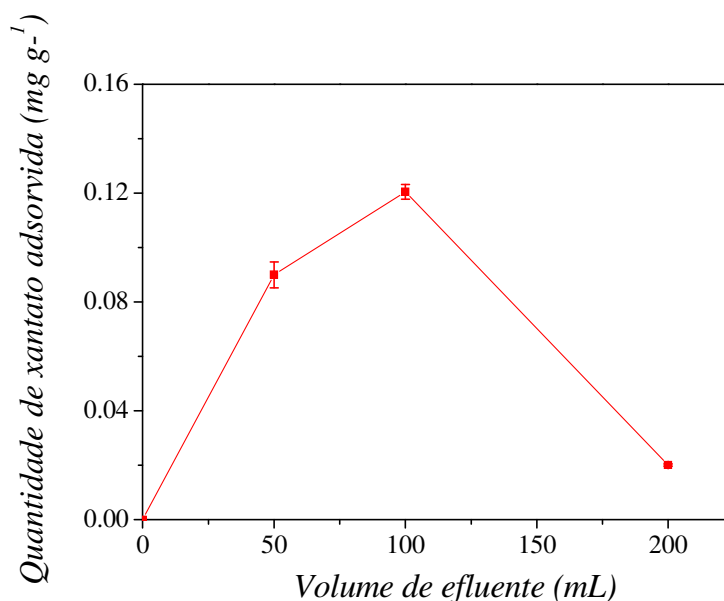


FIGURA 5.6 Comparativo entre as quantidades de xantato adsorvidas, no equilíbrio, em volumes diferentes de efluente.

Observa-se um aumento da quantidade de xantato adsorvida quando o volume é alterado de 50 para 100 mL, e um decréscimo de adsorção quando esse volume passa a ser 200 mL. Podemos concluir que a massa de 1g de caulinita adsorve com uma maior eficiência em 100 mL de efluente, 50 mL foi considerado um volume pequeno para essa massa, ocorrendo em alguns momentos decantação da caulinita e assim dificultando o processo de adsorção. Quando o volume de efluente aumenta para 200 mL, a relação adsorvato/adsorvente pode ser desfavorecida, ou seja, passa a ter mais adsorvato e uma mesma quantidade de sítios ativos. É possível considerar ainda que o aumento do volume de efluente tenha interferido na homogeneização do sistema, ou seja, a agitação para esse volume maior, pode ter sido insuficiente e comprometido os resultados das análises.

5.3.3 Relação massa adsorvente/volume do efluente

A fim de obter a melhor quantidade de adsorvente na adsorção de xantato na caulinita foram realizados experimentos variando-se a massa de adsorvente em 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0 g e um volume fixo de efluente de 100 mL. As adsorções foram realizadas utilizando-se pH 9.5, a concentração de xantato do efluente de flotação de 4.42 mg L⁻¹, tempo de equilíbrio de 2h. Foram retiradas alíquotas dos frascos com uma seringa

acoplada em uma membrana filtrante, e realizadas leituras nos tempos de contato de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Os resultados da influência da massa do adsorvente em um volume fixo de efluente estão apresentados nas figuras 5.7 e 5.8.

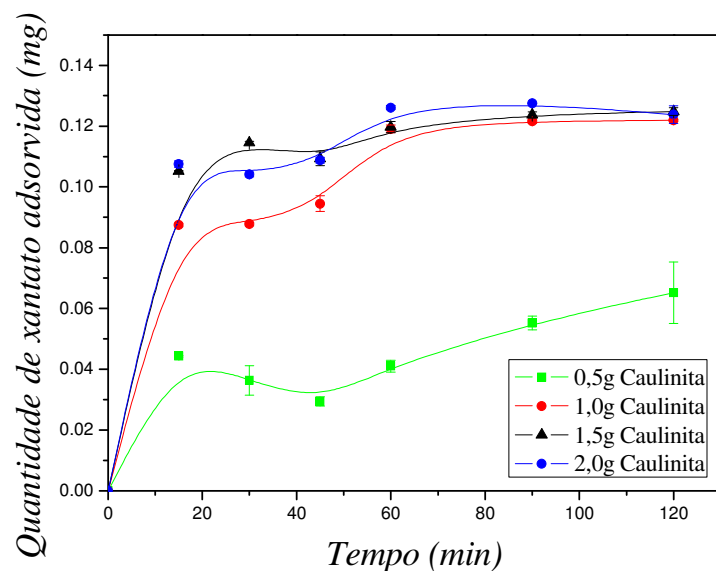


FIGURA 5.7 Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de xantato em caulinita.

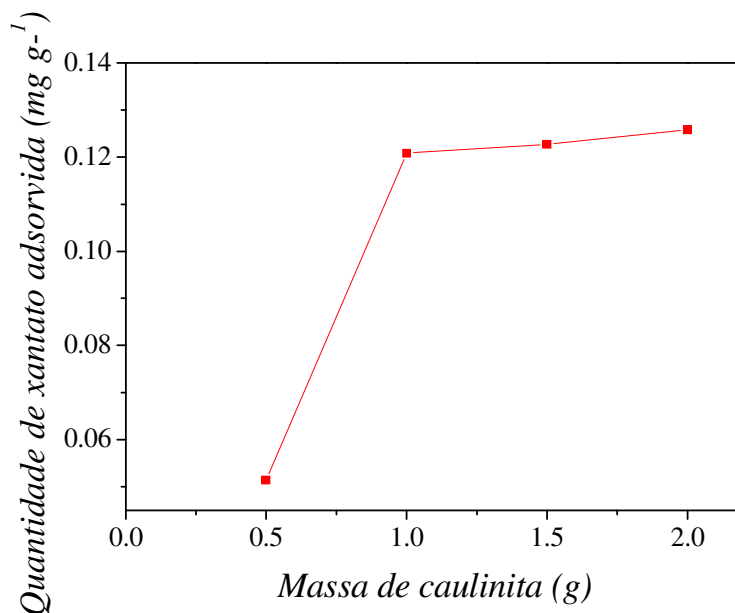


FIGURA 5.8 Comparativo entre as quantidades de xantato adsorvidas, no equilíbrio, em massas diferentes de caulinita.

A eficiência da adsorção na remoção de xantato do efluente aumentou significativamente quando a quantidade de adsorvente aumentou de 0,5 g para 1,0 g. Este aumento na eficiência pode ser explicado pelo aumento da área superficial onde ocorre a adsorção. Entretanto o aumento da quantidade de adsorvente para 1,5 g e 2,0 g não acarretou mudanças significativas na adsorção.

A pequena diferença na remoção do xantato para as quantidades de adsorvente entre 1,0 e 2,0 g, pode ser explicada pelas forças de adsorção que podem estar diminuindo, mais sítios ativos e com isso uma maior extensão da superfície, e a mesma quantidade de adsorvato (LEAL et al., 2012). Dessa forma considerou-se a relação 1:100 como sendo a relação massa de adsorvente (g) e volume de efluente (mL) ótima.

5.3.4 pH

No estudo de adsorção, a influência do pH é um importante parâmetro a ser considerado, uma vez que o pH pode mudar a carga superficial do adsorvente, causar a ionização do adsorvato, podendo aumentar ou diminuir a eficiência da adsorção.

Para verificar a influência do pH na remoção de xantato foram feitos testes de adsorção em cinco diferentes valores de pH: 4; 5,5; 7; 10 e 12. Os valores de pH foram ajustados utilizando-se soluções de HCl ou NaOH 1% p/v.

Utilizaram-se os parâmetros otimizados previamente: relação massa de adsorvente e volume de efluente 1:100, tempo de equilíbrio de 2 horas e a concentração inicial de xantato no efluente foi de 4,62 mg L⁻¹. Foram retiradas alíquotas dos frascos com uma seringa acoplada em uma membrana filtrante, e realizadas leituras nos tempos de contato de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Os resultados da influência da massa do adsorvente em um volume fixo de efluente estão apresentados nas figuras 5.9 e 5.10.

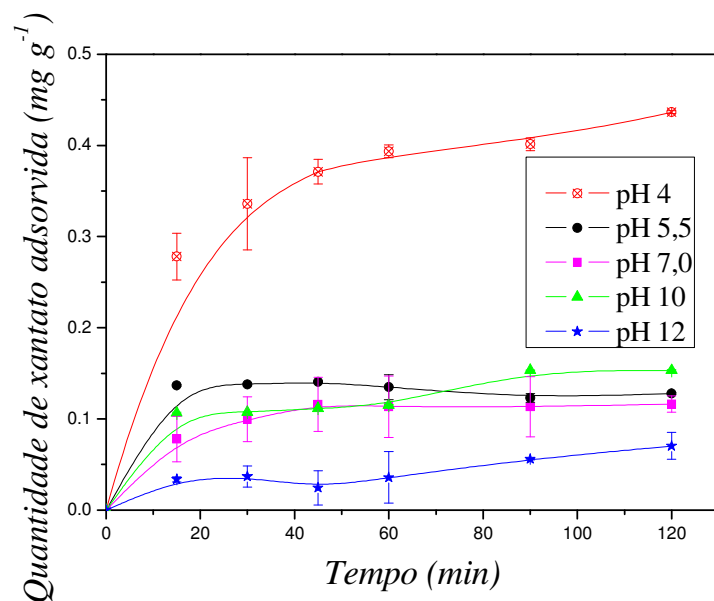


FIGURA 5.9 Influência do pH na adsorção de xantato em caulinita.

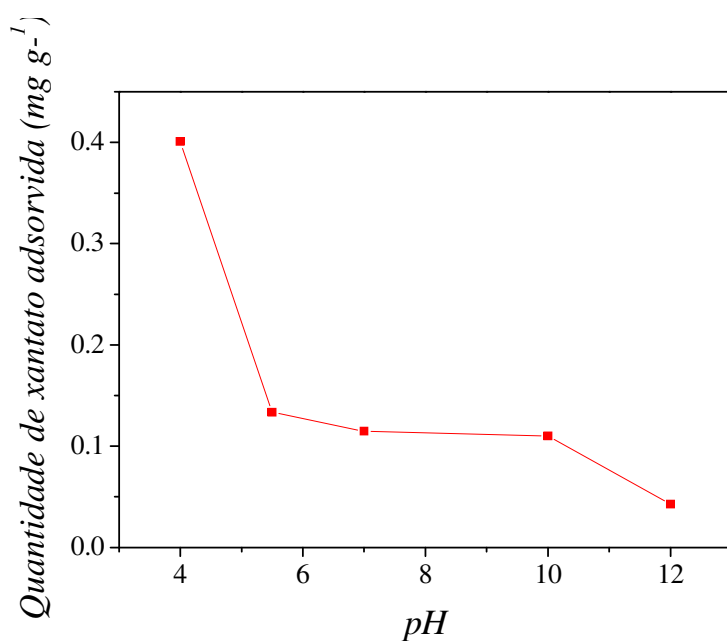


FIGURA 5.10 Comparativo entre a quantidade de xantato adsorvida em caulinita, no equilíbrio, em diferentes valores de pH.

Os resultados mostram que a adsorção é fortemente influenciada pelo pH. A quantidade de xantato removida foi de $0,40 \text{ mg g}^{-1}$ (95%) em pH 4. A eficiência de

remoção de xantato aumenta em valores baixos de pH. A carga superficial da caulinita em pH 4 é pouco negativa (figura 5.1) favorecendo a adsorção do ânion xantato. Quando os valores de pH vão aumentando, a carga superficial da caulinita se torna cada vez mais negativa e ocorre a repulsão entre a superfície da caulinita e o íon xantato diminuindo a adsorção.

Porém, em valores baixos de pH, ocorre a degradação do íon xantato em ácido xântico e hidróxido de potássio, resultando em uma diminuição da concentração de xantato no efluente (HARRIS, 1984). Entre pH 5.5 e 10 a quantidade de xantato adsorvida não varia significativamente, dessa forma, foi utilizada o valor de pH do efluente natural de flotação próximo de 10 para os cálculos de cinética de adsorção.

5.4 Isoterma de adsorção

Para a análise da isoterma de adsorção preparou-se soluções de xantato na matriz do efluente em concentrações variadas de 0 a 2000 mg L⁻¹. O procedimento utilizou os parâmetros escolhidos da cinética de adsorção.

Os resultados experimentais comparativos às isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips estão mostrados na figura 5.11.

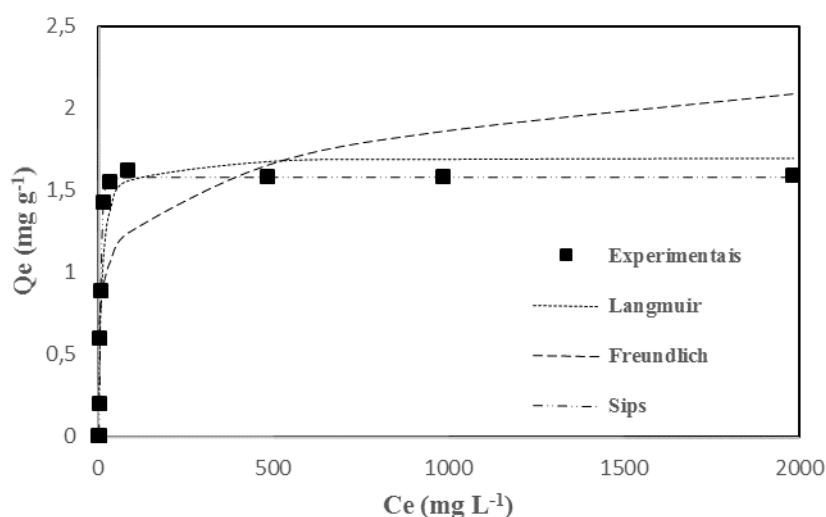


FIGURA 5.11 Isoterma da adsorção do xantato em caulinita

Observa-se que a quantidade de xantato adsorvida por unidade de adsorvente (q_{eq}) foi de 1,5861 mg g⁻¹ ou $7,852 \times 10^{-6}$ mol g⁻¹ na caulinita estudada, conforme

Estudos de adsorção de xantato em adsorventes com superfícies carregadas negativamente, mostram também adsorção entre 3×10^{-5} mol g⁻¹ e 17×10^{-5} mol g⁻¹ para adsorção em pirita (PENHA et al., 2001).

Outros estudos de adsorção em caulinita na literatura, confirmam os valores para adsorvatos aniônicos. TANAKA et al. (2009), com tetrakis (*p*-sulfonatophenyl)porphyrin em caulinita mostrou que a adsorção é quase nula. Sugeriu que fossem feitas modificações em sua superfície para tornar os sítios menos negativos e favorecer a adsorção.

Os resultados obtidos das isotermas de adsorção foram comparados com os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich.

Os valores encontrados após a comparação com os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich para adsorção de xantato em caulinita estão dispostos na tabela 5.3.

TABELA 5.3 Linearização dos dados das isotermas.

Modelo		Caulinita
Langmuir	Q_m (mg g ⁻¹)	1,6994
	K_L (L mg ⁻¹)	0,129
	R^2	0,9178
	ARE	3,3495
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} kg ⁻¹ L ^{1/n})	0,5443
	n_F	6,046
	R^2	0,5953
	ARE	4,7147
Sips	Q_m (mg g ⁻¹)	1,5798
	K_S (L mg ⁻¹)	0,1826
	m	0,3838
	R^2	0,9923
	ARE	2,3766
Dubinin-Radushkevich	Q_m (mg g ⁻¹)	1,5861
	b_{DR} (mol ² kJ ²)	$3,71 \times 10^{-06}$
	E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	67,47
	R^2	0,9962
	ARE	4,0804

As isotermas de adsorção permitem também dar à adsorção um significado matemático, e prevê o modelo adequado para o mecanismo de adsorção. A Tabela 5.3 mostra os valores obtidos no teste e o erro (ARE). Quanto mais baixo é o valor, mais o dado experimental se ajusta ao valor obtido pelo modelo da isoterma (HO e MCKAY, 1999). O valor mais baixo do erro agregado ao valor de R^2 mais próximo de 1, confirmou estatisticamente um melhor ajuste à isoterma de Sips para os testes de adsorção de xantato em caulinita.

Por meio dos dados de E_{ads} obtidos pelo modelo de D-R, observa-se que a adsorção de xantato em caulinita, é uma adsorção química.

5.6 Cinética de adsorção

O estudo da pseudo ordem da cinética de adsorção foi realizado para a caulinita utilizando os parâmetros de adsorção escolhidos e pH natural de flotação.

Foram testados os modelos de cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os resultados estão apresentados na tabela 5.4.

TABELA 5.4 Resultados para cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo	Caulinita
Experimental q_e (mg g ⁻¹)	0,1248
Pseudo-primeira ordem	
k_1 (min ⁻¹)	10,00
q_e (mg g ⁻¹)	0,1145
R^2	0,9469
χ^2	0,0149
Pseudo-segunda ordem	
k_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	3,4231
q_e (mg g ⁻¹)	0,1289
R^2	0,9956
χ^2	0,0043

A partir dos valores de coeficiente de correlação (r^2) é possível observar que a adsorção de xantato apresenta uma cinética de pseudo-segunda ordem para a adsorção em caulinita. Embora os valores estejam próximos, a ordem se confirma também quando se observa os valores de calculados e experimentais para a quantidade máxima de xantato adsorvida (q_e).

Esses resultados são comprovados por outros estudos utilizando a caulinita como adsorvente e diferentes adsorvatos. DOGAN et al. (2008) com corantes Maxilon amarelo e vermelho, UNUABONAH, et al. (2008) com corante anilina azul em caulinita modificada com tetraborato de sódio, SARI et al. (2007) com chumbo, BHATTACHARYYA e GUPTA (2008) com íons Fe³⁺, Co²⁺ e Ni²⁺ em caulinita e

UNUABONAH et al. (2007) com íons de chumbo em caulinita modificada com fosfato têm verificado que a cinética de adsorção segue o mecanismo de pseudo-segunda ordem.

6 CONCLUSÕES

Os resultados de potencial zeta sugerem uma superfície carregada negativamente à caulinita, o que permite discutir considerando as cargas repulsivas em relação ao adsorvato.

Para adsorção de xantato em caulinita os melhores parâmetros foram: volume de efluente contendo xantato de 100 mL, massa de adsorvente 1 g, o pH ótimo foi em 4.0, mas como ambientes muito ácidos pode causar a degradação xantato em ácido xântico, utilizou-se os valores de pH entre 5.5 e 10, onde a adsorção não mudou significativamente e o tempo de contato 2 horas.

O parâmetro que apresentou a maior influência na adsorção foi o pH, já que a variação desse parâmetro modifica a carga superficial do adsorvente, o grau de dissociação do sal e pode causar a reação de hidrólise transformando o sal em ácido e base.

A adsorção não sofre grandes influências entre pH 5.5 e 10, mas em valores maiores a superfície da caulinita se torna extremamente negativa dificultando a adsorção.

A remoção de xantato em condições naturais de flotação, sem nenhuma alteração do sistema, foi da ordem de 30%.

Para um processo industrial em que a concentração de xantato no efluente é da ordem de 5 ppm, uma tonelada de efluente poderia ser tratada com 1 Kg de caulinita, em pH natural da flotação para uma remoção de 30%.

Os resultados de cinética e isoterma de adsorção do xantato em caulinita, mostram que a velocidade da reação ocorre de acordo com o modelo cinético de pseudosegunda ordem, e apresentam-se de acordo com o previsto por Sips.

De acordo com o exposto, o método apresenta-se eficaz e promissor para a sua utilização industrial em sistemas de tratamento de efluentes de flotação da galena.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando a escassez de trabalhos acerca da remoção de xantato dos efluentes de flotação, é recomendado que outras vertentes sejam seguidas para aumentar a eficiência da remoção utilizando adsorventes de baixo custo e de fácil acesso.

Alterar a superfície da caulinita acidificando-a, pode ser uma alternativa de diminuir a carga negativa superficial da mesma, e dessa forma, aumentar a eficiência de remoção.

Pesquisar a respeito de efluentes de processos de flotação de outros minerais que também utilize xantato e utilizar a caulinita como adsorvente.

Pesquisas sobre dessorção do xantato e um posterior reuso como coletor, a fim de minimizar o uso e circulação desse reagente.

Pesquisas sobre degradação e oxidação do xantato, e a remoção desses compostos também por adsorção antes de impactar o meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACERO, J.L.; BENITEZ, F. J.; LEAL A. I.; REAL, F. J.; TEVA, F. Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse, J. Hazard. Mater., 177 (2010), pp. 390–398.

ALKAN, M.; DERMIBAS, O.; DOGAN, M. Electrokinetic properties of kaolinite in mono and multivalente electrolyte solutions. Microporous and Mesoporous Materials. V.83, p. 867-876, 2008.

ANA – Agência Nacional de Águas; Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM, A gestão dos recursos hídricos e a mineração. Brasília: ANA, (2006), 334 p.

ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. Froth Flotation: Relevant Facts and the Brazilian Case, Tecnologia Mineral, v.70 (1995), p.1-38.

ARIAS, J. A busca de reagents para soluções específicas. Revista Minério e Minerales. V. 301, 2008.

ATKINS, P. W. Physical Chemistry, Oxford, 5a. ed., 1994.

BABU, B.V.; GUPTA, S. Adsorption of Cr (VI) using activated neen leaves: kinetics studies. Adsorption. V.14, p.85-92, 2008.

BARRETO, M. L. Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. 215p.

BHATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe (III), Co (II) e Ni (II) in aqueous medium. Applied Clay Science. V. 41, p. 1-9, 2008

BITTON, G. Wastewater microbiology. 2 ed. USA, Ed. Wiley-Liss, 578p. 1999.

BRENNTAG CANADA INC., Material safety data sheet, 2009.

BULATOVIC, S. M. Handbook of flotation reagents. United Kingdom, Ed. Elsevier Science e Technology Books, Netherlands, v. 1, 2007.

CHEN, Y.; WEN, Y.; TANG, Z.; LI, L.; CAI, Y.; ZHOU, Q. Removal processes of disinfection byproducts in subsurface-flow constructed wetlands treating secondary effluent, *Water Res.*, 51 (2014), pp. 163–171.

CIOLA, R., “Fundamentos da Catálise”, Ed. Moderna, São Paulo, 1981.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S. de; SANTOS, H.S. de. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, set./out. 2007.

COSTA, M.J.C. Tratamento biológico de efluente de lava-jatos. Dissertação de Mestrado. PRODEMA/Universidade Federal da Paraíba/ Universidade Estadual da Paraíba. 108p, 2006.

DANA, J. D. Manual de Mineralogia. 1 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1974, 642p.

DESAI, J. D.; BANAT, I.M.; *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 1997, 61, 47.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Relatório de Gestão, 2013.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral Brasileiro, v.34 2014.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Informe Mineral, 2015.

DNPM/DIDEM; outros países: Mineral Commodity Summaries – U.S. Geological Survey. 2008.

DOGAN, M.; KARAOGLU, M.H.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 2008.

FERNANDES, F.R.G.; MATOA, G.M.M.; CASTILHOS, Z.C.; LUZ, A.B. 2007. Tendências tecnológicas Brasil 2015. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, SGB/CPRM – Serviço Geológico do Brasil.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem. 57A (1906) 385–470.

FUERSTENAU, M. C.; MILLER, J.C.; KUHN, M.C. Chemistry of flotation. Kingsport: Kingsport Press, 1985, p. 15-20.

GIORDANO, G., 1999. Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos. Niterói – RJ, 1999. 137 p. Dissertação de Mestrado (Ciência Ambiental) Universidade Federal Fluminense.

GUANG-YI, L.; HONG, Z.; TAI-GEN, D. The separation of Cu/Fe sulfide minerals at slightly alkaline conditions by using ethoxycarbonyl thionocarbamates as collectors: Theory and practice. Minerals Engineering 19 (2006) 1380-1384.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. Quim. Nova v.29, p. 1226-1232, 2006.

GUNSON, A. J.; Klein, B.; VEIGA, M.; DUNBAR, S. Reducing mine water requirements, Journal of Cleaner Production, 21(1) (2012), 71-82.

GUPTA, V.K.; GUPTA, B.; RASTOGI, A.; AGARWAL, S.; NAYAK, A. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113, J. Hazard. Mater, 186 (2011), 891-901.

HARRIS, H.G. Xanthates. Encyclopedia of Chemical Technology. v.24, Cap. 11, 1984.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process, Process Biochem, 34 (1999) 451-465.

HONG, H.; JIANG, WEI-THE.; ZHANG, X.; TIE, L.; LI, Z. Absorption of Cr(VI) on STAC-modified rectorite. *Applied. Clay. Science.* V.42, 292-299, 2008.

HUGHES, T.C. AM2 – A hydroxamate flotation collector reagent for oxides and axidised mineral systems. *Australian journal of mining.* Meldourne. July/august 2005, pp. 58-59.

IACOVIELLO, F.; MARTINI, I. Clay minerals in cave sediments and terra rossa soils in the Montagnola Senese karst massif, *Geological Quarterly*, v. 57, n. 3 (2013) p. 527-536.

IBÁÑEZ, J.J.; ZINCK, J.A.; DAZZI, C. Soil geography and diversity of the European biogeographical regions, *Geoderma*, v. 192 (2013) p.142-153.

KANG, S.; JEONG, H.Y. Sorption of a nonionic surfactant Tween 80 by minerals and soils, *J.Hazard Mater.*, 284 (2015), 143-150.

KARAOGLU, M.H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. Kinect analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination, Amsterdam*, v. 256, n. 1/3, p. 154-156, June 2010.

KHAWMEE, K.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; SINGH, B. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils, *Geoderma*, v. 192 (2013), p. 120-131.

KLEIN, C. *The Manual of Mineral Science.* New York: John Wiley & Sons, 2001, 646P.

KUROCHKINA, G.N.; PINSKIY, D.L.; FEDOTOV, G.N.; HAJNOS, M.; SOKOLOWSKA, Z.; CIESLA, I. Transformation of the structural organization of clay sediments and soils under the impact of polyelectrolytes, *Soil Mineralogy and Micromorphology*, v. 46, n. 8 (2013), p. 897-907.

KUZINA, Z.P.; MAKSIMOV, N.G.; SAMOYLOV, V.G.; Interaction of butyl xanthate with oxidized surface of sphalerite. *The European journal of mineall processing and environmental protection*, Vol.5, No.1, 1303-0898, 2005, pp. 78-83, 2004.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Band 24, No. 4, (1898), 1-39.

LANGMUIR, L. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361–1403.

LEAL, P. V. P.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Study of adsorption of methylene blue dye in waste babaçu. J. Biotec. Biodivers. v. 3, N.4: pp. 166-171, Nov. 2012.

LEJA, J. Surface chemistry of froth flotation. New York: Plenum Press. 1982. p.265-269, 301-306, 522-532, 758.

LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents. Journal of Hazardous Materials. 174: 756–762: 2010.

LIU, J.; ZHOU, Z.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Bitumen-clay interactions in aqueous media studied by zeta potencial distribution measurement. Journal of Colloid and Interface Science. V.252, p.409-418, 2002.

LOMBARDI, K.C. et al. Structural and morphological characterization on the PP-0559 kaolinite from Brazilian Amazon region. Journal Brazilian Chemical Society, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 270-275, 2002.

LÓPEZ-MALDONADO, E. A.; OROPEZA-GUZMAN, M. T.; J.L. JURADO-BAIZAVAL, J. L.; OCHOA-TERÁN, A. Coagulation-flocculation mechanisms in wastewater treatment plants through zeta potential measurements, J. Hazard. Mater., 279 (2014), pp. 1–10.

LUZ, A. B.; POSSA, M. V.; ALMEIDA, S.L. de. Tratamento de minérios. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1998. 676p.

MAGRIOTIS, Z.M.; LEAL, P.V.B.; SALES, P.F.; PAPINI, R.M.; VIANA, P.R.M. Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents. *J. Hazard. Mater*, 184 (2010), 465-471.

MAGRIOTIS, Z.M.; PAPINI, R.M.; SALES, P.F.; VIANA, P.R.M.; RODRIGUES, O.M.S. Application of Adsorbents for Water Pollution Control: A Cheap Alternative for Industrial and Mining Wastewater Treatment. *Amit Bhatnagar*, p. 272-190. 2012.

MAGRIOTIS, Z.M.; LEAL, P.V.B.; SALES, P.F.; PAPINI, R.M.; VIANA, P.R.M.; ARROYO, P.A. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. *Applied Clay Science*, v. 91-92, p. 55-62. Feb. 2014a.

MAGRIOTIS, Z.M.; VIEIRA, S.S.; SACZK, A.A.; SANTOS, N.A.V.; STRADIOTTO, N.R. Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014b), 2199-2210.

MARANHÃO, N. (2006), Planejamento de recursos hídricos e a atividade mineral, Seminário Nacional Geociências do Projeto Setor Mineral: Tendências Tecnológicas – Painel Recursos Hídricos, Rio de Janeiro.

MASTRAL, A. M. et al. measurements of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbons at Very Low Concentrations. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 42, p. 155-161, 2003.

MORALES-CARRERA, A. M. et al. Argilas bentoníticas da península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2287-2293, nov. 2009.

MPOFU, P.; ADDAI-MENSAH, J.; RALSTON, J. Temperature influence of nanoionic polyethylene oxide and anionic polyacrylamide on flocculation and dewatering behavior of kaolinite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science.* V.271, p. 145-156, 2004.

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. S. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. In: Encontro nacional de tratamento de minérios e metalurgia, 21., 2005, Natal. Anais... Natal Holos, 2005. p. 63-75.

NOVOTNY, V. Diffusive Pollution From Agriculture – A Worldwide Outlook. Water Science and Technology, v. 39, n. 3, p. 1-13, 1999.

ONU – Organização das Nações Unidas (ONU-Água), Agência Nacional de Águas (2012) www.ana.gov.br/onu_água2012 data de acesso: 15/11/2015.

OYANGO, M.S.; KOIJIMA, Y.; AOYI, O.; BERNARDO, E.C.; MATSUDA, H., 2006. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchange zeolite F-9. J. Colloid Interface Sci. 279, 341-350.

PEARSE, M.J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. Mineral Engineering. v. 18, p. 139-149, 2005.

PECINA, E.T.; URIBE, A.; NAVA, F.; FINCH, J.A. The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems. Minerals Engineering v.19 (2006) 172-179.

PENHA, F.G.; SPIDER, V.C.; DEBACHER, N.A. 2001. Adsorção de xantatos sobre pirita. Quim. Nova, Vol. 24, No. 5, 612-615.

PHETPHAISIT, C. W.; YUANYANG, S.; CHAIYASITH, W.C. Polyacrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-grafted-natural rubber as bio-adsorbent for heavy metal removal from aqueous standard solution and industrial wastewater, J. Hazard. Mater., 301 (2015), pp. 163-171.

PRAUS, P.; TURICOVÁ, M. VALÁSKOVÁ, M. Study of Silver Adsorption on Montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.* 2008;19(3):549-556.

PRESS, F.; GROTZINGER, J.; SIEVER, R.; JORDAN, T. H. Para Entender a Terra. Tradução: MENEGAT, R. (coord.). 4a edição. Porto Alegre: Bookman, 2006.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; OLLER, I.; KLAMERTH, N.; AGUERA, A.; RODRIGUEZ, E. M.; MALATO, S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents *Water Res.*, 47 (2013), pp. 1521–1528.

RABOCKAI, T. *Físico-Química de Superfícies*. Washington, D.C.: OEA, 128 p., 1979.

REUNGOAT, J.; ESCHER, B.I.; MACOVA, M.; ARGAUD, F.X.; GERNAJAK, W.; KELLER, J. Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents, *Water Res.*, 46 (2012), pp. 863–872.

RODRIGUES, O. M. S. Estudos de flotação de caulinita. 2009. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RODRIGUEZ, A.; MUÑOZ, I.; PERDIGÓN-MELÓN, J.A.; CARBAJO, J.B.; MARTÍNEZ, M.J.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; GARCIA-CALVO, E.; ROSAL, R. Environmental optimization of continuous flow ozonation for urban wastewater reclamation, *Sci. Total. Environ.*, 437 (2012), pp. 68–75.

SALES, P.F.; MAGRIOTIS, Z.M.; ROSSI, M.A.L.S.; TARTUCI, L.G.; PAPINI, R.M.; VIANA, P.R.M. Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 480-488, May. 2013.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, v.149, p.283-291, 2007.

SARI, S.; OZDEMIR, G.; YANGIN-GOMEZ, C.; ZENGİN, G.E.; TOPUZ, E.; AYDIN, E.; PEHLIVANOĞLU-MANTAS, E.; OKUTMAN TAS, D. Seasonal variation of diclofenac concentration and its relation with wastewater characteristics at two municipal wastewater treatment plants in Turkey, *J. Hazard. Mater.*, 272 (2014), pp. 155–164.

SCHEER, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

SECONDES, M.F.N.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V.; BALLESTEROS Jr.F. Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration activated carbon adsorption and ultrasound irradiation J. Hazard. Mater., 264 (2014), pp. 342–349.

SHERIDAN, M.S.; NAGARAJ, D.R.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. 2002. The use of a factorial experimental design to study collector properties of N-allyl-o-alkyl thionocarbamates collector in the flotation of a copper ore. Minerals Engineering 15 (2002) 333-340.

SKINNER, B. J.; ORTER, S. C. The Dynamic Earth, 3^a ed, New York, John Wiley 563p. 1995.

SILVA RAMOS, M. L. (2006), A gestão das águas subterrâneas e a atividade mineral, Seminário Nacional Geociências do Projeto Setor Mineral: Tendências Tecnológicas – Painel Recursos Hídricos, Rio de Janeiro.

ŠOLC, W.; GERZABEK, M. H.; LISCHKA, H.; TUNEGA, D. Wettability of kaolinite (001) surfaces – Molecular dynamic study. 169, p. 47-54, 2011.

TAHIR, S.S.; RAUF, N., 2004. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. Chemosphere, 63, 1842-1848.

TANAKA, Y.; OKADA, T.; OGAWA, M. Adsorption of tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin on kaolinite. J Porous Mater (2009) V.16 p. 623-629.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. Química nova. v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

UNUABONAH, E.I.; ADEBOWALE, K.O.; DAWODU, F.A. Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of aniline blue dye by sodium tetraborate-modified kaolinite clay adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. V.157, p.397-409, 2008.

UNUABONAH, E.I.; ADEBOWALE, K.O.; OLU-OWOLABI, B.I. Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*. V.144, p.386-395, 2007.

VIEIRA, S.S.; MAGRIOTIS, Z.M.; SANTOS, N.A.V.; CARDOSO, M.G.; SACZK, A. Macauba palm (*Acrocomiaaculeata*) presscake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes, *Chem. Eng. J.* 183 (2012), 152-161.

VIJAYARAGHAVAN, K.; WON, S. W.; MAO, J.; YUN, Y. Chemical modification of *Corynebacterium glutamicum* to improve methylene blue biosorption. *Journal of Chemical Engineering* V.145, p.1-6, 2008.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 2. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 243 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 1).

VON SPERLING, E. Qualidade da Água em Atividades de Mineração. In: DIAS, L.E.; MELLO, J. W.V. (Org.) *Recuperação de Áreas Degradadas*. Viçosa: ed. Folha de Viçosa Ltda, 1998. p. 95-105.

WAGNER, A. et. alli. A eleição presidencial e a mineração. *Gazeta Mercantil* 20 de setembro de 2002. p.A3.

WANG, X.; HUANG, Y.; PAN, Z.; WANG, Y.; LIU, C. Theoretical investigation of lead vapor adsorption on kaolinite surfaces with DFT calculations *J. Hazard Mater.*, 295 (2015) 43-54.

WEEB, M.; RUBER, H.; LEDUC, G. The toxicity of various mining flotation reagents to rainbow trout, *Water Research*, vol. 10, (1976) p. 303-306.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Preparation, characterization of surfactantes modifiend Clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 48, n. 1, p. 92-96, Jan. 2010.

YU, J.; LV, L.; LAN, P.; ZHANG, S.; PAN, B.; ZHANG, W. Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 225–226 (2012), pp. 99–106.

YUKSELEN, Y.; KAYA, A. Zeta potencial of kaolinite the presence of alkali, alkaline earth and hydrolysable metal ions. *Water, Air and Soil Pollution*, V.145, p. 155-168, 2003.