

SAMUEL RODRIGUES CASTRO



**RECUPERAÇÃO DE ZINCO DE EFLUENTE DO BENEFICIAMENTO
DE CAULIM UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DE
MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

Orientadora: Prof^ª. Adriane Salum

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
JUNHO 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

“Recuperação de Zinco de Efluente do Beneficiamento de Caulim Utilizando-se a Técnica de Membranas Líquidas Surfatantes”

Autor: Samuel Rodrigues Castro
Orientadora: Prof^ª. Adriane Salum

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte
JUNHO 2010

À minha, tão amada mãe, Dalvinha.

...“Que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que se quer ser, e que o tempo é curto. Que não importa onde já se chegou, mas onde se pode ir ainda, pois o melhor de realizar um sonho é poder começar a pensar em outros muito maiores.”...

W. SHAKESPEARE

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e capacidade de desenvolver esse trabalho!

À Adriane Salum, por ter me orientado com tamanha sabedoria! Pela oportunidade, confiança, dedicação e paciência. Pelos conselhos e amizade. Por ter contribuído pelo meu crescimento profissional e, também, pessoal, sendo este último, acredito, o melhor resultado desse trabalho.

Ao grupo de pesquisa dos Laboratórios de Operações de Separação Sólido-Líquido e Líquido-Líquido Extração (Departamento de Engenharia Química – UFMG), por compartilharem o conhecimento e, também, pela a amizade. Um agradecimento especial à professora Tânia L. S. Miranda e aos colegas Cibele Konzen e Julio C. Balarini.

Aos meus pais, Fernando B. de Castro e Dalva A. R. Castro, pelo apoio incondicional, por serem um exemplo de vida, lutas e conquistas.

Aos meus irmãos, Saulo R. Castro e Fernanda M. R. Castro, por apoiarem, participarem e torcerem em todos os momentos.

Ao meu filho, João Vitor E. Castro, por ser motivação e alimentar, sempre, minha vontade de crescer, ser... melhor!

À minha amada, Mariana Coelho, por ter sido ouvido, abraço, carinho nas horas em que precisei. Por ter me apoiado, incentivado nas horas em que desanimei. Por ter tido paciência e compreensão. Por dividir a vida comigo, pelo seu amor!

À minha Dinha, Maria R. Menezes, segunda-mãe, por participar, se preocupar e “cuidar”.

Aos meus amigos, irmãos que escolhi, por estarem sempre ao meu lado. À Renata Abelha, pela amizade construída.

À Caolim Azzi Ltda., por ter fornecido subsídios técnicos, essenciais à realização do trabalho.

Aos integrantes do LAQ-DEQ (Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química - UFMG), pelas análises realizadas. Ao Matheus Friaça e, em especial, ao Prof. Emílio Osório Neto, pela disponibilidade, generosidade e ensinamentos.

Ao CNPq, por tornar possível a realização deste trabalho por meio da bolsa concedida ao longo de todo o trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG, pelo aporte financeiro para realização deste trabalho.

RESUMO

Foi estudado o processo de recuperação de zinco a partir do efluente do beneficiamento do caulim, com o objetivo geral de se avaliar a remoção seletiva do zinco desse efluente. O estudo visou à extração do zinco metálico, a partir de um processo de separação adequado, com a avaliação do efeito de algumas variáveis importantes e a definição de condições adequadas para a operação dessas variáveis. Dessa forma, foi selecionada a técnica de membranas líquidas surfatantes no estudo de remoção do zinco desse efluente. As variáveis avaliadas foram: tempo de permeação, composição da membrana (concentrações de extratante e de surfatante) e pH da fase externa. Para compor a fase membrana foram investigadas 6 diferentes concentrações de CYANEX[®] 301 (1, 2, 3, 5, 7 e 10% m/v), duas concentrações do surfatante ECA 4360 (1,0 e 1,5% m/v) e o diluente utilizado foi o ESCAID[™] 110. A fase interna foi composta por ácido sulfúrico 1,0 M e sulfato de lítio, este utilizado como traçador em uma concentração de 0,05 M, com o objetivo de avaliar os percentuais de quebra da membrana no processo. A fase externa era composta pelo efluente gerado no beneficiamento do caulim e foram investigadas 3 diferentes condições de pH (0,5; 1,0 e 1,5, esta correspondente ao pH natural do efluente). O pH era ajustado, quando necessário, com ácido sulfúrico concentrado. Operando com um tempo de permeação de 20 minutos, uma membrana constituída de 7,0% m/v de CYANEX 301, 1,0% m/v de ECA 4360 e 92% m/v de ESCAID[™] 110, e pH da fase externa do efluente igual a 1,5, o valor natural, foram obtidas as melhores extração e reextração de zinco. Os resultados para essas condições, em relação a uma concentração inicial de zinco na fase externa igual a 718mg.L⁻¹, foram: percentual de extração de 59% em massa e concentração de zinco na fase interna de 2.832mg.L⁻¹, um percentual de enriquecimento igual a 386%. Essa condição implicou uma concentração final de zinco na fase externa de, aproximadamente, 310mg.L⁻¹, em estágio único.

ABSTRACT

In this work, the process of zinc recovery from kaolin treatment plant effluent was studied, with the general objective of evaluating the selective removal of zinc from this effluent. The study aimed at the extraction of this metal, by using an adequate separation process, with the evaluation of the effect of some important parameters and the definition of adequate conditions for the operation of these variables. So, liquid membrane surfactant technique was chosen for zinc removal study from this effluent. The studied variables were: permeation time, membrane composition (extracting and surfactant composition) and pH of the external phase. In order of composing the membrane phase, six different concentrations of CYANEX[®] 301 (1, 2, 3, 5, 7 and 10% w/v) and two different concentrations of the surfactant ECA 4360 (1,0 and 1.5% w/v) were investigated. ESCAID[™] 110 was the diluent used. The internal phase was composed by 1,0M sulfuric acid solution and lithium sulfate, this reagent used as tracer in a concentration of 0.05M, with the objective of evaluating the membrane breakup in the process. The external phase was composed by the effluent from kaolin treatment plant and three different pH conditions were investigated (0.5, 1.0 and 1.5, the last one corresponding to the natural pH of the effluent). Concentrated sulfuric acid was used for pH correction, when necessary. The best results for the extraction and reextraction were obtained for a permeation time of 20min, a membrane composed by 7.0% w/v of CYANEX[®] 301, 1.0% w/v of ECA 4360 and 92% w/v of ESCAID[™] 110, and with a pH of the external phase equals to 1.5, as said, the natural pH of the effluent. The results for the aforementioned conditions, with respect to an initial zinc concentration in the external phase of 718mg.L⁻¹, were: an extraction yield of 59% in mass and a zinc concentration in the internal phase of 2,382mg.L⁻¹, meaning an enrichment of 386%. This condition implied in a final zinc concentration in the external phase of, approximately, 310mg.L⁻¹, in a single stage extraction.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. O Caulim	4
2.1. Histórico	4
2.2. Propriedades	5
2.3. Aplicações Industriais	6
2.4. Depósitos Cauliníticos.....	8
2.5. Reservas e Mercado de Caulim	9
2.6. O Beneficiamento do Caulim	12
2.6.1. Beneficiamento a seco	12
2.6.2. Beneficiamento a úmido.....	13
2.7. Efluentes Gerados no Processo de Beneficiamento e a Legislação Ambiental.....	23
2.8. Caolim Azzi Ltda. – Um Estudo de Caso.....	24
3. Recuperação de Íons Metálicos Presentes em Efluentes Líquidos.....	32
3.1. Membranas Líquidas	37
3.1.1. Membranas líquidas surfatantes	39
3.1.1.1. Etapas do processo de extração por MLS.....	42
3.1.1.2. Mecanismos de permeação	45
3.1.1.3. Aplicações e vantagens das MLS	48
3.1.1.4. Problemas associados à técnica de MLS	49
3.1.1.5. Considerações gerais do processo MLS	52
4. Extração de Zinco.....	55
4.1. Teoria dos Ácidos e Bases Duros e Macios (HSAB).....	55
4.2. Aplicações	57
5. Metodologia.....	74
5.1. Caracterização do Efluente Ácido	74
5.2. Avaliação e Definição do Sistema de Extração e das Variáveis de Estudo	75
5.3. Procedimento Experimental	78
5.3.1. Emulsificação	79

5.3.2. Permeação.....	79
5.3.3. Decantação.....	81
5.3.4. Desemulsificação.....	82
5.4. Determinação das Respostas	83
5.5. Metodologia Analítica	86
5.6. Materiais e Equipamentos	86
6. Resultados e Discussão.....	89
6.1. Caracterização do Efluente	89
6.2. Análise da Variação do pH da Fase Externa nos Ensaios de Extração por MLS.....	91
6.3. Influência da concentração de extratante na fase membrana em função do tempo de permeação.....	93
6.3.1. Ensaios realizados no pH do efluente ($\text{pH} = 1,5 \pm 0,073$).....	94
6.3.2. Ensaios realizados em $\text{pH} = 1,0$	114
6.3.3. Ensaios realizados em $\text{pH} = 0,5$	127
6.3.4. Análise comparativa para os valores de pH estudados.....	138
7. Conclusões.....	146
8. Sugestões para Trabalhos Futuros	148
9. Referências Bibliográficas.....	149
Apêndice A: Espectrometria de Absorção Atômica.....	158
Apêndice B: Resultados dos Ensaios de Permeação	161

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Distribuição de caulim nos setores de consumo.	7
FIGURA 2.2 - Produção de caulim no Brasil e no mundo.	10
FIGURA 2.3 - Fluxograma simplificado do processo de beneficiamento de caulim a seco.	13
FIGURA 2.4 - Diagrama de fluxo simplificado e genérico para o beneficiamento de caulim por via úmida.	14
FIGURA 2.5 - Delaminação de pilhas de caulim.	17
FIGURA 2.6 - Etapa de Desareamento.	25
FIGURA 2.7 - Transporte de matéria-prima ao Trommel – Desareamento.	26
FIGURA 2.8 - Peneiras de 60#.	26
FIGURA 2.9 - Hidrociclone.	27
FIGURA 2.10 - Estoque do subproduto do caulim e filtro-prensa.	27
FIGURA 2.11 - Subproduto do caulim.	28
FIGURA 2.12 - Tanques de alvejamento.	28
FIGURA 2.13 - Caulim com elevado grau de alvura.	29
FIGURA 2.14 - Filtros-Prensa.	29
FIGURA 2.15 - Torta de caulim filtrada	30
FIGURA 2.16 - Secador tipo “Flash Dryer”.	30
FIGURA 2.17 - Aeroseparador e caulim pronto para ser comercializado.	31
FIGURA 3.1 - Representação esquemática de uma membrana líquida surfatante.	38
FIGURA 3.2 - Estabilização das interfaces do sistema MLS pelo surfatante, formando emulsões múltiplas. a) A/O/A; b) O/A/O.	41
FIGURA 3.3 - Etapas de extração para a técnica MLS.	42
FIGURA 3.4 - Disposição das gotículas de fase interna segundo a ação do campo elétrico aplicado (a) Polarização das gotículas e alinhamento na direção do campo estabelecido (perspectiva em corte superior da célula de desemulsificação); (b) Diagrama esquemático das etapas de coalescência das gotículas devido à força de atração originada pela presença do campo elétrico.	45
FIGURA 3.5 - Perfil de concentração através de uma membrana líquida plana.	46
FIGURA 3.6 - Mecanismo de co-transporte.	47

FIGURA 3.7 - Mecanismo de contra-transporte.	48
FIGURA 3.8 - Representação esquemática de fenômenos não ideais (REIS, 1999).	51
FIGURA 4.1 - Representação esquemática da preparação da MLS.	64
FIGURA 4.2 - Efeito da concentração do extratante sobre o coeficiente de transferência de massa do zinco.	68
FIGURA 4.3 - Percentual de extração zinco e níquel em função do pH da solução aquosa utilizando CYANEX [®] 301 100 % vol.	69
FIGURA 4.4 - Efeito da concentração de ácido sulfúrico na reextração de zinco e de ferro. Condições: relação O/A = 1:1, velocidade de agitação = 500 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 minutos.	70
FIGURA 4.5 - Efeito da concentração de ácido clorídrico na reextração de ferro. Condição: tempo de contactação = 10 minutos.	71
FIGURA 5.1 – Reator de vidro utilizado nos ensaios descontínuos de permeação.	80
FIGURA 5.2 - Formação da emulsão múltipla.	80
FIGURA 5.3 - Separação das fases após a permeação.	81
FIGURA 5.4 - Montagem do capacitor cilíndrico (perspectiva em corte).	83
FIGURA 5.5 - Fórmula química estrutura do extratante CYANEX [®] 301.	87
FIGURA 6.1 - Variabilidade dos resultados de análise química das concentrações das espécies metálicas Zn, Fe e Al presentes no efluente ácido.	91
FIGURA 6.2 - Mecanismo de contra-transporte para a extração de zinco em meio ácido.	92
FIGURA 6.3 - Variação dos valores médios de pH da fase externa em função do tempo de permeação (concentração de surfatante = 1% m/v).	93
FIGURA 6.4 - Percentual de extração de zinco para diferentes concentrações de CYANEX [®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).	94
FIGURA 6.5 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 5% m/v de CYANEX [®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).	96
FIGURA 6.6 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX [®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).	97

- FIGURA 6.7 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 10% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 97
- FIGURA 6.8 - Estrutura proposta para o complexo oligomérico de cobre com CYANEX[®] 301.98
- FIGURA 6.9 - Percentual de reextração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 100
- FIGURA 6.10 - Percentual de reextração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 100
- FIGURA 6.11 - Percentual de reextração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 10% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 101
- FIGURA 6.12 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio, para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 103
- FIGURA 6.13 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 103
- FIGURA 6.14 - Percentual de quebra da membrana em função do tempo de permeação, para as concentrações de extratante na fase membrana de 5 e 7% m/v, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 105
- FIGURA 6.15 - Percentual de extração de zinco para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,5% m/v). 106
- FIGURA 6.16 - Influência da concentração de surfatante na extração de zinco para concentrações de 5 e 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5. 106

- FIGURA 6.17 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,5% m/v). 109
- FIGURA 6.18 - Percentual de reextração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,5% m/v). 109
- FIGURA 6.19 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio, para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,5% m/v). 110
- FIGURA 6.20 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5. 111
- FIGURA 6.21 - Percentual de reextração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5. 111
- FIGURA 6.22 - Percentual de enriquecimento de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5. 112
- FIGURA 6.23 - Percentual de quebra da membrana para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5. 113
- FIGURA 6.24 - Percentual de extração de zinco para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301, na fase membrana em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 114

- FIGURA 6.25 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 10% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 116
- FIGURA 6.26 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 117
- FIGURA 6.27 - Percentual de reextração de zinco e ferro, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 118
- FIGURA 6.28 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 119
- FIGURA 6.29 - Percentual de quebra da membrana, para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 120
- FIGURA 6.30 - Percentual de extração de zinco para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301, na fase membrana em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,5% m/v). 121
- FIGURA 6.31 - Percentual de extração de zinco para concentrações de 5 e 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0 e 1,5% m/v de ECA 4360 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0. 122
- FIGURA 6.32 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,5% m/v). 123
- FIGURA 6.33 - Percentual de reextração de zinco e ferro, para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,5% m/v). 123
- FIGURA 6.34 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio, para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase

- membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,5% m/v). 124
- FIGURA 6.35 - Percentual de reextração de zinco para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX® 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0. 125
- FIGURA 6.36 - Percentual de enriquecimento de zinco para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX® 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0. 125
- FIGURA 6.37 - Percentual de quebra da membrana para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX® 301 e 1,0 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0. 126
- FIGURA 6.38 - Percentual de extração de zinco, para diferentes concentrações de CYANEX® 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 127
- FIGURA 6.39 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 10% m/v de CYANEX® 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 129
- FIGURA 6.40 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 130
- FIGURA 6.41 - Percentual de reextração de zinco e alumínio, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 130
- FIGURA 6.42 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 131

- FIGURA 6.43 - Percentual de quebra da membrana, para diferentes concentração de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v). 132
- FIGURA 6.44 - Percentual de extração de zinco, para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,5% m/v). 133
- FIGURA 6.45 - Percentual de extração de zinco, para concentrações de 5 e 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0 e 1,5% m/v de ECA 4360 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5. 134
- FIGURA 6.46 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5. 135
- FIGURA 6.47 - Percentual de reextração de zinco para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5. 136
- FIGURA 6.48 - Percentual de enriquecimento da fase interna para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5. 137
- FIGURA 6.49 - Percentual de quebra da membrana para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5. 138
- FIGURA 6.50 - Gráfico comparativo dos percentuais de extração e de reextração de zinco para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH. 139
- FIGURA 6.51 - Gráfico comparativo dos percentuais de extração e de reextração de zinco para fase membrana constituída por 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de

ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.	139
FIGURA 6.52 - Gráfico comparativo dos percentuais de extração e de reextração de zinco para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX [®] 301 e 1,5% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.	140
FIGURA 6.53 – Percentuais de enriquecimento em zinco da fase interna, para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX [®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.	141
FIGURA 6.54 - Percentuais de enriquecimento em zinco da fase interna, para fase membrana constituída por 7% m/v de CYANEX [®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.	142
FIGURA 6.55 - Percentuais de enriquecimento em zinco da fase interna, para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX [®] 301 e 1,5% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.	142
FIGURA 6.56 - Percentuais de quebra da membrana, para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX [®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.	143
FIGURA 6.57 - Percentuais de quebra da membrana, para fase membrana constituída por 7% m/v de CYANEX [®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.	144
FIGURA 6.58 - Percentuais de quebra da membrana, para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX [®] 301 e 1,5% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.	144
FIGURA 6.59 - Percentual de extração de zinco, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX [®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360 na fase membrana e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX [®] 301 e 1,5% m/v de ECA 4360, em função do tempo de permeação, em pH 1,5.	145
FIGURA A.1 - Esquema instrumental da espectrofotometria de absorção atômica.	159

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Principais estatísticas do mercado de caulim no Brasil no período de 2005 a 2007.	10
TABELA 2.2 - Principais empresas de produção comercializada de caulim.	11
TABELA 3.1 - Série de potenciais eletroquímicos a 25°C e concentração de 1,0 molal.	34
TABELA 4.1 - Classificação de bases duras e macias.	56
TABELA 4.2 - Classificação de ácidos duros e macios.	56
TABELA 4.3 - Diferentes extratantes produzidos pela CYTEC.	58
TABELA 4.4 - Extratantes ácidos comerciais usados na extração de metais	60
TABELA 5.1 - Sistema de extração utilizado.	75
TABELA 5.2 - Condições de operação do sistema de extração.	76
TABELA 5.3 - Composição das membranas analisadas.	77
TABELA 5.4 - Variáveis selecionadas para análise.	78
TABELA 6.1 - Determinação dos principais íons metálicos presentes no efluente do processamento do caulim e respectivos limites padrões de lançamento estipulados pela Resolução CONAMA 357 (17/03/2005).	90
TABELA B.1 - Concentrações das espécies metálicas mais expressivas no efluente ácido, obtidas por análise de absorção atômica.	161
TABELA B.2 - Evolução dos valores médios de pH da fase externa com as etapas de permeação.	162
TABELA B.3 - Evolução dos percentuais de extração de zinco em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.	163
TABELA B.4 - Evolução dos percentuais de extração utilizando fase membrana com 5% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.	163
TABELA B.5 - Evolução dos percentuais de extração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.	164

TABELA B.6 - Evolução dos percentuais de reextração utilizando fase membrana com 5% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.	164
TABELA B.7 - Evolução dos percentuais de reextração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.	165
TABELA B.8 - Evolução dos percentuais de enriquecimento utilizando fase membrana com 5% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.	165
TABELA B.9 - Evolução dos percentuais de enriquecimento utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.	166
TABELA B.10 - Evolução dos percentuais de quebra em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.	166
TABELA B.11 - Evolução dos percentuais de extração utilizando fase membrana com 10% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.	167
TABELA B.12 - Evolução dos percentuais de extração de alumínio em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.	167
TABELA B.13 - Evolução dos percentuais de extração de zinco em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual a 1,0 e concentração de surfatante igual a 1,0.	168
TABELA B.14 - Evolução dos percentuais de extração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual a 1,0 e concentração de surfatante igual a 1,0.	168
TABELA B.15 - Evolução dos percentuais de reextração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual a 1,0 e concentração de surfatante igual a 1,0.	169

TABELA B.16 - Evolução dos percentuais de enriquecimento utilizando fase membrana com 7% de Cyanex 301 – pH da fase externa igual a 1,0 e concentração de surfatante igual a 1,0.	169
TABELA B.17 - Evolução dos percentuais de quebra em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual a 1,0 e concentração de surfatante igual a 1,0.	170
TABELA B.18 - Evolução dos percentuais de extração de zinco em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual a 0,5 e concentração de surfatante igual a 1,0.	170
TABELA B.19 - Evolução dos percentuais de extração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual a 0,5 e concentração de surfatante igual a 1,0.	171
TABELA B.20 - Evolução dos percentuais de reextração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual a 0,5 e concentração de surfatante igual a 1,0.	171
TABELA B.21 - Evolução dos percentuais de quebra em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual a 0,5 e concentração de surfatante igual a 1,0.	172
TABELA B.22 - Percentuais de Extração / Reextração para membranas com 5 e 7% m/v de extratante em diferentes valores de pH na fase externa, concentração de surfatante igual a 1,0 e 20 minutos de permeação.	172
TABELA B.23 - Evolução dos percentuais de enriquecimento utilizando fase membrana com 5% m/v de Cyanex 301 e concentração de surfatante igual a 1,0.	172
TABELA B.24 - Evolução dos percentuais de enriquecimento utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 e concentração de surfatante igual a 1,0.	173
TABELA B.25 - Evolução dos percentuais de quebra utilizando fase membrana com 5% m/v de Cyanex 301 e concentração de surfatante igual a 1,0.	173
TABELA B.26 - Evolução dos percentuais de quebra utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 e concentração de surfatante igual a 1,0.	173

- TABELA B.27 - Evolução dos percentuais de extração em diferentes valores de pH da fase externa, concentração de extratante igual a 5% e concentração de surfatante igual a 1,5. 174
- TABELA B.28 - Evolução dos percentuais de reextração em diferentes valores de pH da fase externa, concentração de extratante igual a 5% e concentração de surfatante igual a 1,5. 174
- TABELA B.29 - Evolução dos percentuais de enriquecimento em diferentes valores de pH da fase externa, concentração de extratante igual a 5% e concentração de surfatante igual a 1,5. 175
- TABELA B.30 - Evolução dos percentuais de quebra em diferentes valores de pH da fase externa, concentração de extratante igual a 5% e concentração de surfatante igual a 1,5. 175

NOMENCLATURA

<i>MLS</i>	membrana líquida surfatante
<i>FE</i>	fase externa
<i>FM</i>	fase membrana
<i>FI</i>	fase interna
<i>FIC</i>	fase interna carregada
<i>A</i>	fase aquosa
<i>O</i>	fase orgânica
M_1, M_2	solutos
<i>E</i>	extratantes
<i>R</i>	reagente
<i>COEL</i>	coalescedor eletrostático
<i>%E</i>	percentual de extração
<i>%R</i>	percentual de reextração
<i>%Enr</i>	percentual de enriquecimento
<i>%Q</i>	quebra percentual da fase membrana
<i>m</i>	quantidade mássica da espécie metálica, dada em gramas
<i>[Me]</i>	concentração da espécie metálica no meio
<i>V</i>	volume da fase em questão, dado em litros
<i>m</i>	massa da espécie metálica em questão, dada em mg
<i>pH</i>	pH inicial da fase externa
<i>rpm</i>	velocidade de agitação – rotações por minuto
<i>°GE</i>	unidade americana de medida de alvura
<i>ISO</i>	unidade européia de medida de alvura
<i>#</i>	mesh, unidade granulométrica – série de Tyler
<i>AAS</i>	espectrofotometria de absorção atômica

Subscritos:

<i>i</i>	condição inicial
<i>f</i>	condição final
<i>extr</i>	extraído
<i>reex</i>	reextraído

Sobrescritos:

FE	fase externa
FI	fase interna

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o tratamento de efluentes constitui uma parte crucial da maioria dos processos industriais. Devido às exigências das legislações, que vêm se tornando cada vez mais rígidas, as companhias têm sido obrigadas a investir no tratamento de seus efluentes, de modo a reduzir a concentração de espécies contaminantes de caráter nocivo, tais como certos íons metálicos, neles presentes. No presente estudo, o efluente em questão é oriundo de uma indústria de beneficiamento de caulim em que o zinco é utilizado para alvejamento químico desse material e o tratamento do efluente proposto no presente trabalho envolve a técnica de membranas líquidas surfatantes, visando à recuperação de zinco com seletividade.

O caulim é um minério argiloso constituído por silicatos de alumínio, hidratados, normalmente encontrado na natureza associado a impurezas como mica, quartzo, feldspato e óxidos de ferro e titânio. Ele é utilizado principalmente na indústria de papel, mas também tem larga aplicação em cerâmicas, refratários, tintas, borrachas, plásticos, fibras de vidro e catalisadores. As aplicações do caulim estão intimamente ligadas à sua alvura e, por isso, torna-se necessário retirar suas impurezas através do beneficiamento (SILVA, 2007).

O beneficiamento do minério de caulim, de forma geral, consiste em etapas de separação física, em classificadores e peneiras, seguidas de alvejamento, filtragem e secagem. O alvejamento é a etapa de principal interesse, pois nela, conforme mencionado, é gerado o efluente utilizado neste trabalho. Essa etapa consiste em uma lixiviação ácida para retirada de óxidos de ferro do minério, na qual a lixívia é uma água ácida, contendo principalmente ferro e alumínio, provenientes do próprio minério, além do zinco, que é utilizado como agente redutor para remoção de impurezas constituídas de ferro (III), que comprometem a alvura do produto final.

Esse efluente não pode ser descartado sem o tratamento adequado, devido à elevada concentração de metais e seu pH ácido (pH ~ 1,5). O alumínio, em elevadas concentrações, pode provocar perda de memória e surgimento de demências no ser humano, além de inibir processos fisiológicos em animais. O excesso de ferro pode ocasionar aumento na produção de radicais livres de oxigênio, responsáveis por doenças degenerativas e pelo processo de envelhecimento. O

excesso de zinco, por sua vez, pode acarretar a redução de cobre no organismo, provocando o surgimento de dor muscular, anorexia, sangramento intestinal e anomalias cerebrais.

As legislações vigentes, responsáveis pelo controle de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora em corpos de água, são estabelecidas, no Brasil, pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e, no estado de Minas Gerais, pela Comissão de Política Ambiental (COPAM). A resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e outras providências em nível federal (BRASIL, 2005). A deliberação normativa COPAM nº 10, de 16 de dezembro de 1986, estabelece normas e padrões para a qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, e outras providências dentro do estado de Minas Gerais (MINAS GERAIS, 1986).

A forma mais comum de tratamento de efluentes envolve a precipitação do metal como hidróxido, sal básico ou sulfetos. Entretanto, lamas que contêm hidróxidos e sulfetos, geradas em operações de precipitação, resultam em problemas severos uma vez que, dificilmente, sofrem processamento para a recuperação dos metais. Extração por solvente e troca iônica permitem a recuperação dos íons, mas não são frequentemente utilizadas, pois possuem custos de implantação e operação elevados, quando comparados aos valores dos metais recuperados.

A técnica de separação por Membranas Líquidas Surfatantes (MLS) é uma alternativa atraente para o processo convencional de extração líquido-líquido, por combinar os processos de extração e reextração em uma só etapa. Ainda em comparação com a extração líquido-líquido, pequenas quantidades de extratante são usualmente necessárias e, em decorrência disso, menores são os custos envolvidos com reagentes. Além disso, a técnica apresenta elevada eficiência para recuperação de solutos a partir de soluções diluídas, o que a torna de grande interesse para o tratamento de efluentes industriais. Por outro lado, é possível encontrar dificuldades na obtenção de uma membrana estável e evitar problemas comuns da técnica, como ruptura da membrana e dificuldades de desemulsificação. Para alguns sistemas, esses problemas podem ser minimizados pela seleção adequada das condições operacionais (REIS & CARVALHO, 2004).

Em vista do exposto, o objetivo geral do presente trabalho é o tratamento do efluente ácido, gerado pela empresa Caolim Azzi Ltda., no processo de beneficiamento do caulim, mais exatamente, na etapa de alvejamento químico, para recuperação de zinco, utilizando-se a técnica de Membranas Líquidas Sulfatadas, avaliando-se a influência de alguns parâmetros operacionais que afetam diretamente essa recuperação.

2. O CAULIM

O caulim é uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca. Os caulins são silicatos hidratados de alumínio, cuja composição química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A caulinita, mineral predominante dos caulins, juntamente com a haloisita, é um silicato hidratado de alumínio, cuja célula unitária é expressa pela fórmula $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ (LUZ & CHAVES, 2000). A haloisita possui a mesma composição química da caulinita, todavia contém uma camada adicional de moléculas de água de fácil desidratação (SILVA, 2007).

A temperatura de fusão do caulim encontra-se entre 1650 e 1775°C, por variabilidade nas formações geológicas. Possui granulometria mais grosseira, baixa resistência mecânica e baixa plasticidade, quando comparado aos demais tipos de argila, apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas e densidade de $2,6 \text{ g.cm}^{-3}$ (PORMIN, 2006).

Normalmente, o caulim ocorre associado a impurezas que podem atingir de 40 a 50% em volume do material extraído, sendo constituídas, de um modo geral, por areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio (LUZ & CHAVES, 2000).

2.1. Histórico

A cidade de Ching-teh-chien, localizada no nordeste da província de Kiangsi, na China, é conhecida por ser um centro de manufaturas de porcelana desde o ano 800. Seu nome foi dado pelo imperador Ching-Tsung, cuja dinastia vigorou de 998 a 1023 e, na ocasião, a produção de porcelana era monopolizada pelo governo e os produtos eram reservados à família imperial. De acordo com ceramistas e geólogos chineses, as mercadorias de porcelana, naquela época, ou antes da Dinastia Ming, eram feitas de briquetes brancos constituídos de pedra pulverizada, resultante da alteração hidrotermal e/ou do intemperismo de rocha felsítica, contendo finos de quartzo, feldspato, muscovita (ou moscovita) e caulim.

A primeira aparição do termo “terra de Kauling” foi em 1604, em um documento chinês, na dinastia Ming. O nome caulim é uma modificação do termo “Chinese Kauling”, que significa cume alto. Este é o nome de um monte perto da província de Jauchou Fu, a 45 km da cidade de Ching-teh-chien, onde o material foi encontrado.

O termo caulim foi apresentado à sociedade europeia por Père d'Entrecolles, um missionário jesuíta, por volta do ano de 1712, quando o mesmo enviou uma amostra do caulim às autoridades francesas. O termo caulinita foi proposto, pela primeira vez, por Johnson e Blake, em 1867, “como uma espécie mineral ou como um novo ou inapropriado nome para o mineral do caulim”. Ross e Kerr, em 1930, adotaram o termo caulinita como termo usual.

A exploração da argila de Kauling teve início no século XVII, e alcançou os maiores índices nos séculos XVII e XVIII, chamado período da “era dourada” para a porcelana. As reservas dessa região se esgotaram em 200 anos. Novos depósitos, porém, foram descobertos em outras áreas e foram comercializados como argila de Kauling, a argila para porcelana (CHEN *et al.*, 1997).

2.2. Propriedades

As propriedades físicas e químicas do caulim determinam sua utilização. Essas propriedades podem variar de acordo com a fonte geográfica da argila e seu beneficiamento (MURRAY & KOGEL, 2005). O caulim é um bem mineral extremamente versátil e apresenta, dentre suas características (SILVA, 2007):

- Ser quimicamente inerte em uma grande faixa de pH (3 a 9);
- Ser de coloração branca ou quase branca, isto é, possuir alvura elevada;
- Ser macio e pouco abrasivo;
- Ter capacidade de cobertura quando usado como pigmento e reforçador para as aplicações de carga;
- Ser de fácil dispersão;

- Possuir baixa condutividade térmica e elétrica;
- Possuir compatibilidade com praticamente todos os adesivos (proteína, caseína), devido à dispersão e inércia química;
- Ser um produto de preço competitivo em relação aos materiais alternativos;
- Não ser tóxico.

O caulim apresenta, ainda, mineralogia, forma, tamanho das partículas, propriedades reológicas e estabilidade da suspensão característicos, que contribuem na sua classificação e podem ser adequados aos diversos tipos de aplicações.

2.3. Aplicações Industriais

O caulim apresenta propriedades adequadas a um grande número de aplicações industriais importantes, fato que o torna uma matéria-prima amplamente utilizada e foco de pesquisas.

Suas principais aplicações atualmente são como agentes de enchimento (“filler”) no preparo de papel; como agente de cobertura (“coating”) para papel *couché* e na composição das pastas cerâmicas. Em menor escala, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, cremes dentais, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades.

Na FIGURA 2.1, estão ilustradas as principais aplicações do caulim, bruto e beneficiado, nos setores de consumo.

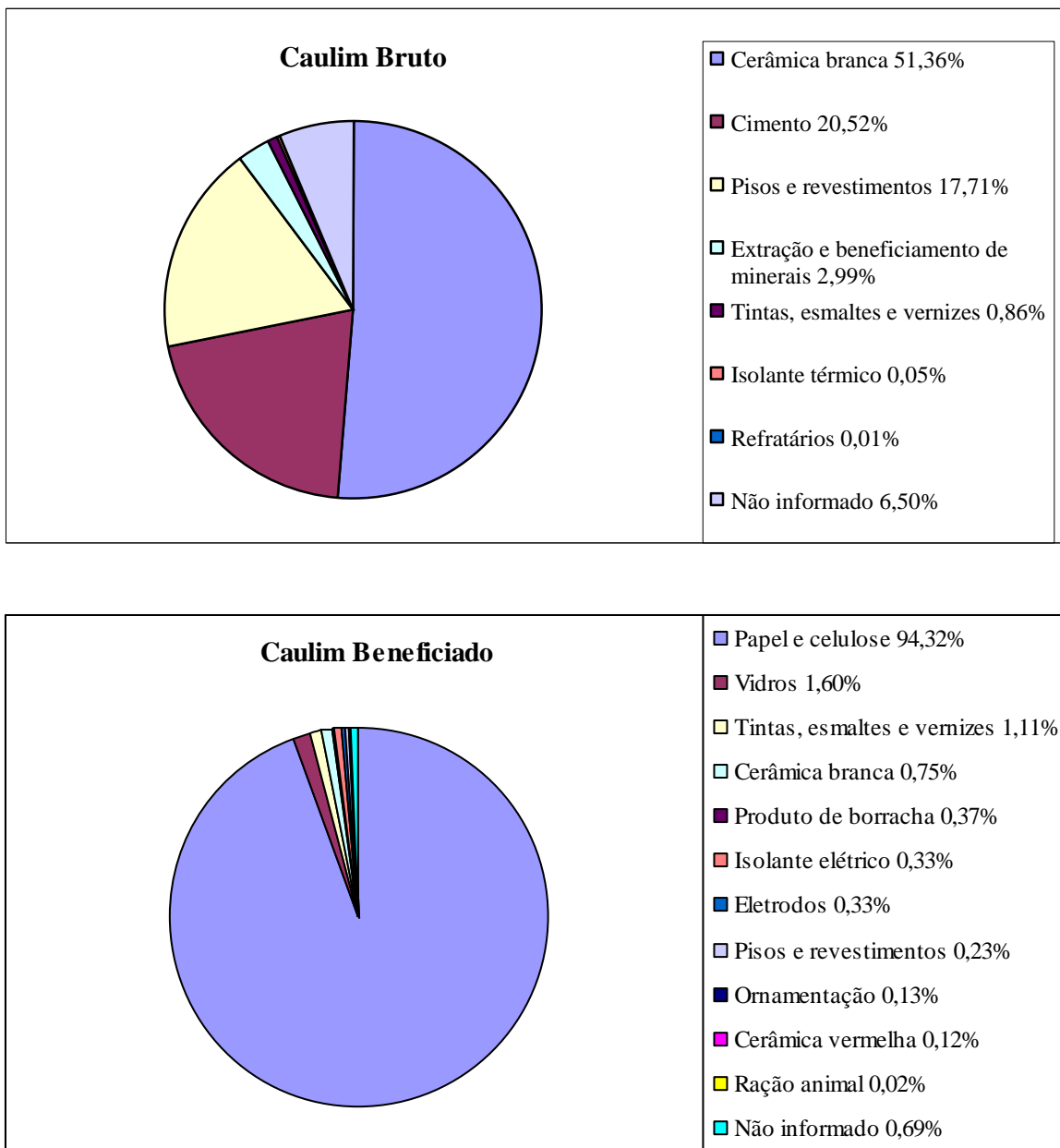


FIGURA 2.1 - Distribuição de caulim nos setores de consumo.

FONTE: MÁRTIRES & SILVA, 2007.

2.4. Depósitos Cauliníticos

Caulins são resultantes de alterações de silicatos de alumínio, particularmente, os feldspatos, e podem ocorrer em dois tipos de depósitos: os primários (residuais) e os secundários (sedimentares).

Os depósitos de caulim primários ou residuais são descritos como sendo o resultado da alteração de rochas *in situ*, decorrente da percolação de fluidos quentes. Segundo LUZ & CHAVES (2000), de acordo com a sua origem, esses depósitos são classificados em:

- *Depósitos intemperizados* - ocorrem em regiões de clima tropical (quente e úmido), onde as condições físico-químicas favorecem a decomposição dos feldspatos e de outros aluminossilicatos presentes em granitos, pegmatitos e rochas metamórficas;
- *Depósitos hidrotermais* - a alteração da rocha ocorre quando há circulação de fluidos quentes, originados do interior da crosta terrestre;
- *Depósitos solfataras* - as rochas são alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapores d'água, ricos em enxofre.

Os depósitos secundários ou sedimentares são oriundos da deposição de materiais transportados por correntes de água doce. São caracterizados pela seleção natural, gerada pelo transporte, que acumula partículas mais finas e bem selecionadas, de forma que o material fica menos abrasivo. Apresentam teores mais baixos de quartzo e de mica, no entanto ocorrem contaminados com óxidos de ferro e minerais de titânio, que podem alterar a sua cor branca original. Uma das principais características dos caulins provenientes de depósitos sedimentares é o seu alto rendimento em caulinita, normalmente acima de 60% (MORAES *et al.*, 2006).

Segundo SILVA (2007), os depósitos secundários são classificados em três tipos:

- *Caulim Sedimentar* - possui uma elevada percentagem de caulinita após o beneficiamento (superior a 60% em peso), cujo produto resultante é adequado à indústria de papel;

- *Areia Caulínica* - contém menos de 20% de caulinita. Seu beneficiamento gera como subproduto areia para a construção civil, desde que a mina seja próxima a um centro urbano, pois o produto possui baixo valor agregado;
- *Argilas Plásticas (“Ball Clays”), Refratárias e Silicosas (“Flint Clays”)* - constituídas essencialmente de caulinita e possuem illita ou montmorilonita finamente dispersas, matéria orgânica e baixo teor de ferro. Essas argilas são bastante usadas na indústria cerâmica.

2.5. Reservas e Mercado de Caulim

Das reservas brasileiras (medidas e indicadas), aproximadamente 97% encontram-se na região norte do País, nos estados do Pará, Amapá e Amazonas. O Brasil é o sexto maior produtor de caulim, com aproximadamente 2,8 milhões de toneladas em 2008, que corresponde a 6,2% da produção mundial de aproximadamente 44,7 milhões de toneladas. Os Estados Unidos são os maiores produtores globais.

Os Estados Unidos, a Comunidade dos Estados Independentes (formada pelas 11 repúblicas que formavam a antiga União Soviética), Coreia do Sul, República Tcheca, Brasil e Reino Unido são responsáveis por 62% do caulim produzido no mundo.

Na FIGURA 2.2, é mostrada a produção de caulim no Brasil e no mundo.



FIGURA 2.2 - Produção de caulim no Brasil e no mundo.

FONTE: MÁRTIRES & SILVA, 2007.

Ressalta-se que apenas o Brasil produz o minério caulim já beneficiado para uso na indústria de papel e que o principal competidor do caulim no mercado de papel é o carbonato de cálcio.

Além do Amapá e Pará, que produzem caulim para revestimento e cobertura de papel, São Paulo, Paraná, Bahia, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Santa Catarina também são estados produtores. Esse caulim é utilizado, principalmente, no setor de cerâmicas brancas, como vasos e porcelanas Na TABELA 2.1, são apresentados dados das estatísticas do mercado de caulim no Brasil, no período de 2005 a 2007 (SENA & MÁRTIRES, 2008).

TABELA 2.1 - Principais estatísticas do mercado de caulim no Brasil no período de 2005 a 2007.

Discriminação			2005 ^(p)	2006 ^(p)	2007 ^(p)
Produção:	Bruta (minério)	(10 ³ t)	6.150	6.200	6.382
	Beneficiada	(10 ³ t)	2.410	2.455	2.527
Importação:	Bens primários	(10 ³ t)	7,1	9,4	14,4
		(10 ³ US\$-FOB)	4,0	5,2	7,1
	Manufaturados	(10 ³ t)	15,7	17,7	28,7
		(10 ³ US\$-FOB)	8,7	13,4	23,5
Exportação:	Bens primários	(10 ³ t)	2.072	2.404	2.364
		(10 ³ US\$-FOB)	225	269	303
	Manufaturados	(10 ³ t)	2,5	2,8	3,1
		(10 ³ US\$-FOB)	3.625	4.407	6.060
Consumo aparente (1):	Beneficiado	(10 ³ t)	345,1	60,4	177,4
Preço médio:	Beneficiado ⁽²⁾	(US\$/t-FOB)	108,70	112,08	128,39

Fontes: DNPM, MDIC – SECEX. Notas: (1) Produção + Importação – Exportação; (2) Média de preços nacionais para o mercado externo; (p) Preliminar; (r) Revisado.

As grandes reservas de caulim existentes no País são de capacidade considerável e de excelente qualidade, o que justificaria investimentos contínuos em capacidade instalada, infra-estrutura e logística nos principais mercados consumidores mundiais.

Entre as principais empresas produtoras, a Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC mantém a liderança da produção nacional, sendo seguida pela empresa Caulim da Amazônia S/A (CADAM) e Pará Pigmentos S/A (PPSA).

Na TABELA 2.2, é indicada a participação no mercado das principais empresas brasileiras de caulim.

TABELA 2.2 - Principais empresas de produção comercializada de caulim.

EMPRESAS	LOCALIZAÇÃO	PARTICIPAÇÃO (%)
IMERYS RIO CAPIM CAULIM S/A	PA	40,87
CADAM S.A.	AP	29,34
PARÁ PIGMENTOS S.A	PA	22,33
EMPRESA DE MINERAÇÃO HORII LTDA	SP	2,84
EMPRESA DE CAOLIM LTDA	MG	0,74
COLORMINAS – COLORIFÍCIO E MINERAÇÃO S/A	GO, RS, SC	0,61
CBE – COMPANHIA BRASILEIRA E EQUIPAMENTO	MA, PA	0,57
OLIVERIO A. RIBEIRO & CIA. LTDA	RS	0,44
CAOLIM AZZI LTDA	MG	0,38
TERRA MATER PARTIC. E EMPREENDIMENTOS LTDA	PR, SC	0,35

FONTE: MÁRTIRES & SENA, 2008.

Apesar do estado do Amazonas deter expressivas reservas, ainda não há empresa produzindo caulim naquele estado (MÁRTIRES & SENA, 2008).

2.6. O Beneficiamento do Caulim

Os depósitos de caulim são variáveis tanto na quantidade como na qualidade. Além disso, o caulim bruto está associado a impurezas e, no seu estado natural, não atende às especificações de mercado. As impurezas, como óxidos de ferro e titânio, mica e feldspato, influenciam diretamente na cor e alvura do caulim, comprometendo sua qualidade. Outra importante exigência é a granulometria do produto final. A indústria possui faixas de tolerância reduzidas para a granulometria do caulim a ser utilizado. Assim, métodos clássicos de classificação, como o peneiramento, não podem ser empregados devido à granulometria extremamente fina das partículas. O caulim é, portanto, separado por métodos gravimétricos, como sedimentação, em tanques para esse fim, calhas de separação compridas e centrifugação (TRAWINSKI & EISENLOHR, 1980).

Para promover o melhor aproveitamento dos diferentes tipos de caulim, adaptar o produto a diferentes usos e equilibrar os fatores que influenciam a qualidade do produto, é necessário realizar operações de beneficiamento.

Existem dois processos de beneficiamento: a seco e a úmido (SILVA, 2007), discutidos a seguir.

2.6.1. Beneficiamento a seco

O processo de beneficiamento a seco é simples, utilizado para caulins com baixo teor de quartzo, elevada alvura e distribuição granulométrica adequada (mais de 90% inferior a 2 μm). O caulim bruto é inicialmente fragmentado por britagem. Em seguida, passa por secadores rotativos, que removem a umidade armazenada no material bruto (20 a 25% de umidade) e que permite uma posterior pulverização em moinhos de rolos. Na etapa seguinte, o caulim é conduzido para a classificação pneumática, em ciclones ou com o uso de flotação com ar, em que as partículas mais finas são conduzidas para o topo do separador por uma corrente de ar quente (PRASAD *et al.*, 1991; SILVA, 2007). Na FIGURA 2.3, é mostrado um fluxograma simplificado do processo de beneficiamento de caulim a seco.

O processo a seco evita operações de desaguamento e secagem da suspensão, ambas dispendiosas, porém, a maioria dos caulins, em seu estado natural, não possui os pré-requisitos necessários para ser processada dessa forma e, por isso, predomina o beneficiamento a úmido (LIMA & LUZ, 1991).

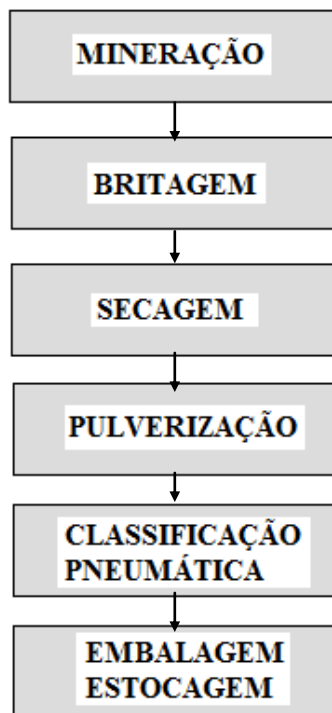


FIGURA 2.3 - Fluxograma simplificado do processo de beneficiamento de caulim a seco.

2.6.2. Beneficiamento a úmido

O beneficiamento a úmido a partir do caulim bruto (ROM - *run of mine*), ilustrado na FIGURA 2.4, consta basicamente das etapas de dispersão, desareamento, separação granulométrica em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alveamento químico (lixiviação), filtração, secagem, calcinação e transporte. Outras operações podem ser incorporadas ao processo no intuito de obter um produto com propriedades

específicas. Essa seqüência é utilizada, principalmente, para a retirada de impurezas, como óxidos de ferro, de titânio e mica, que influenciam diretamente na alvura do caulim.

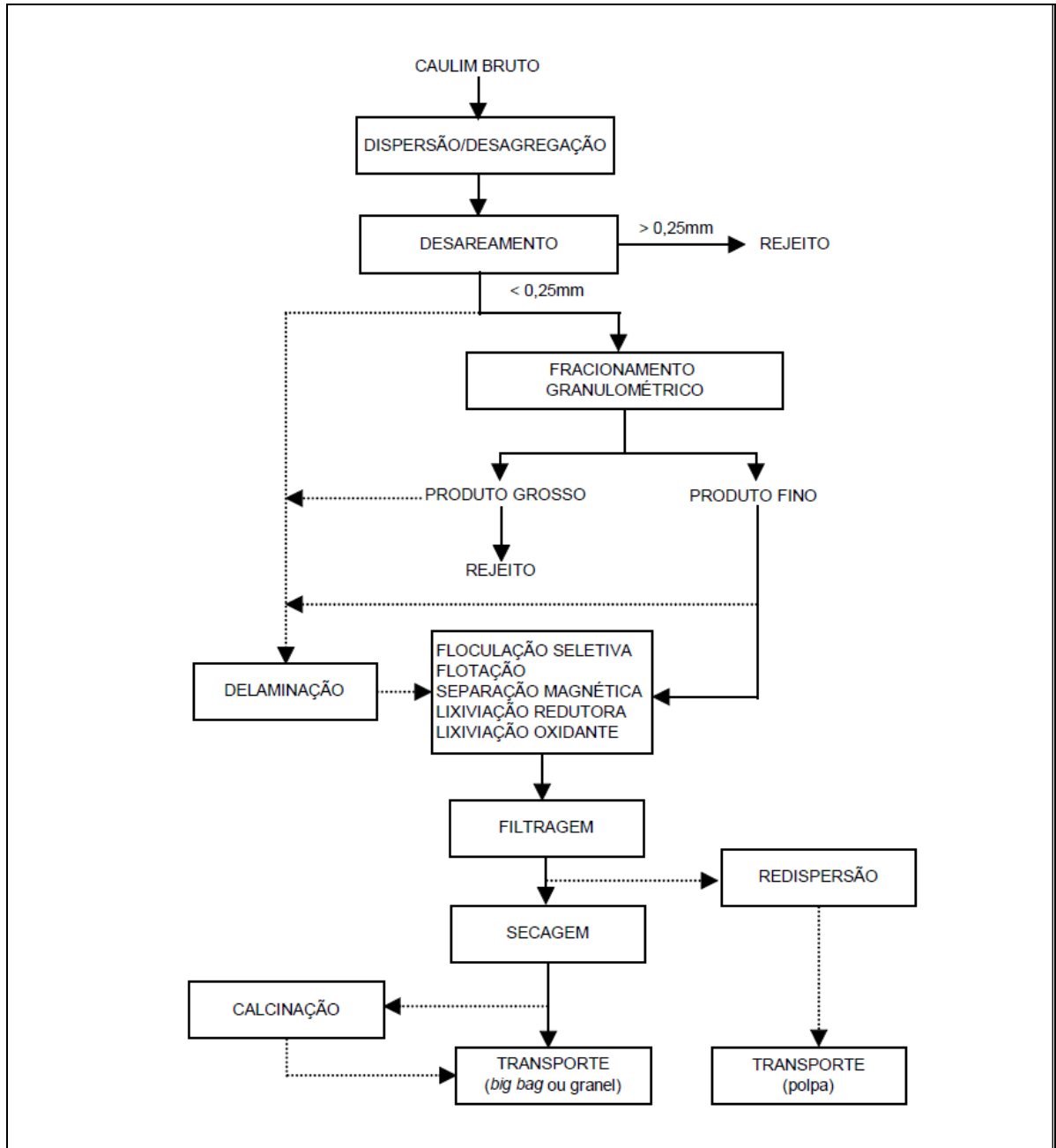


FIGURA 2.4 - Diagrama de fluxo simplificado e genérico para o beneficiamento de caulim por via úmida.

FONTE: MONTE *et al*, 2001.

Detalhando as etapas de beneficiamento a úmido, tem-se:

Dispersão

O caulim não precisa ser moído no beneficiamento a úmido. Seu estado natural permite a desintegração em seus componentes naturais por dispersão em água, muitas vezes com a adição de agentes químicos. A etapa de dispersão transforma o caulim bruto em uma polpa aquosa usando um dispersante químico, como polifosfato de sódio (PRASAD *et al.*, 1991), e um reagente para ajuste de pH, sob agitação constante.

Quando o caulim é muito fino e possui baixo teor de quartzo, é possível utilizar tanques com agitadores rotativos. Caso contrário, dois tanques trabalham em série (TRAWINSKI & EISENLOHR, 1980). Outro desintegrador comum é o lavador de facas. Um sistema de facas, fixado a um eixo, transporta o material ao longo de um tanque comprido. O material grosso é transportado para fora com alcatruzes.

Para que essa etapa seja eficiente, a concentração de sólidos deverá variar de 20 a 50%. Altas concentrações de sólidos permitem aproveitar a fricção recíproca entre as partículas. É importante destacar que, quanto menor for a concentração de sólidos, menor será a quantidade de dispersante químico e maior será o tempo de secagem, o que resulta em uma queda na produção (SILVA, 2007).

O objetivo da dispersão é desagregar, mecanicamente, as partículas de caulim para que essa lama dispersa seja bombeável (MURRAY & KOGEL, 2005).

Desareamento

Após a dispersão, a polpa de caulim é submetida à etapa de desareamento. Esta consiste na remoção do material mais grosso (granulometria superior a 250 μm) e/ou de densidade maior que a da caulinita (SILVA, 2007), com objetivo de separá-la de outros minerais presentes no mineral (MURRAY & KOGEL, 2005). Os principais equipamentos utilizados no desareamento são: peneiras, classificadores de arraste, ciclones e hidrosseparadores.

O rejeito do desareamento é constituído por mica, quartzo, feldspato e alguns óxidos de ferro e de titânio, e comercializado como subproduto para a indústria da engenharia civil, indústria da borracha, ou retorna para a cava da mina (SILVA, 2007).

Após o desareamento, o caulim, na forma de polpa, é estocado em tanques, no próprio local da usina, onde é submetido a uma série de análises e, eventualmente, misturado a outros caulins, como forma de padronização da matéria-prima. A seguir, a polpa é beneficiada para se obter um produto com as especificações desejadas (LUZ & CHAVES, 2000).

As etapas de dispersão e desareamento proporcionam uma recuperação em massa de caulim de aproximadamente 88% (MONTE *et al*, 2002).

Fracionamento

Se o caulim proveniente da etapa de desareamento possuir variações inaceitáveis em sua distribuição granulométrica ou apresentar uma porcentagem elevada de grossos, é necessário realizar uma nova etapa de classificação denominada fracionamento (SILVA, 2007).

Os principais equipamentos usados no fracionamento são ciclones e centrífugas contínuas, as quais utilizam força centrífuga para promover a classificação das partículas, já que estas possuem granulometria muito fina (< 44 mm) em uma polpa muito viscosa. Tanques de sedimentação e hidrosseparadores são também utilizados em menor frequência por apresentarem menor desempenho; no entanto, vêm sendo substituídos por centrífugas e ciclones (LUZ & CHAVES, 2000).

Delaminação

Após a Segunda Guerra Mundial, a produção de caulim para revestimentos aumentou muito. Isto levou a um descarte grande de partículas de caulinita nos rejeitos dos decantadores e centrífugas. Esse rejeito consistia em pilhas de caulinita grosseira e aglomerados (MURRAY & KOGEL, 2005). Vários estudos foram realizados com o objetivo de minimizar essas perdas. A operação encontrada para executar a importante função de desmanchar esses aglomerados, com formato de

forma de pilhas, tecnicamente chamados de *stacks* ou *booklets*, é a delaminação. Esta é, normalmente, aplicada ao produto grosso do fracionamento do caulim (LUZ & CHAVES, 2000).

A delaminação é uma técnica que consiste na agitação, com alta rotação e, conseqüente alta taxa de cisalhamento, da polpa de caulim, na presença de pequenas esferas de vidro, quartzo ou plástico, como meio moedor, a fim de aumentar a ação mecânica. Sempre são utilizados defloculantes e dispersantes para separarem as partículas individuais, além de reguladores para manterem o meio alcalino.

Os equipamentos usados são tanques com agitação intensa, denominados delaminadores e consomem muita energia na operação. Enfim, a delaminação é um processo em que uma pilha, ou agregado de caulinita, é separada em várias placas de pequena espessura (vide FIGURA 2.5) e tem por objetivo melhorar as propriedades de cobertura do caulim (LUZ & CHAVES, 2000). O produto da delaminação possui elevada alvura e pode ser utilizado na indústria de revestimento de papel.

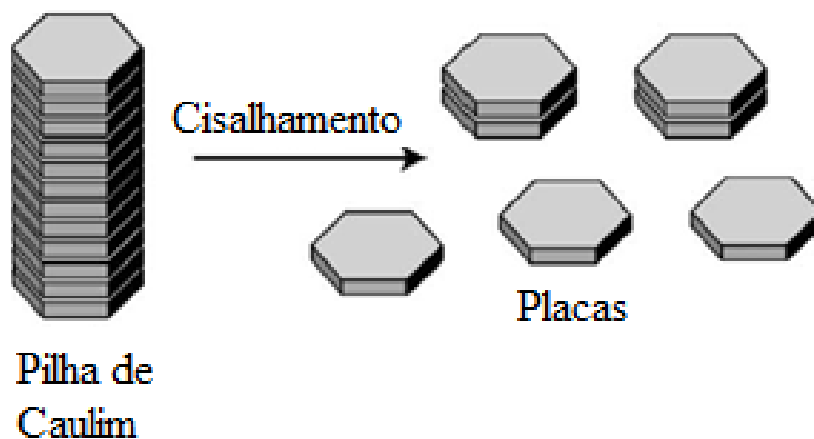


FIGURA 2.5 - Delaminação de pilhas de caulim.

FONTE: MURRAY & KOGEL, 2005.

Alvejamento

A característica mais importante do caulim e de grande influência econômica é a sua alvura. A remoção de impurezas é feita mediante a utilização de alguns processos que exploram propriedades físico-químicas, tanto da caulinita quanto das impurezas. Todos os produtos do caulim que tenham elevado brilho usam um ou mais desses processos para melhorar sua coloração (MURRAY & KOGEL, 2005).

Os processos de clareamento mais utilizados (SILVA, 2007), detalhados a seguir, são: separação magnética, alvejamento químico, flotação e floculação seletiva.

Separação Magnética

O processo de separação magnética é baseado na diferença entre as susceptibilidades magnéticas de diversos minerais; impurezas como óxidos de ferro, óxidos de titânio e mica possuem susceptibilidades magnéticas da ordem de 10^{-6} cm^{-3} . Quando colocadas sob um campo magnético, elas se magnetizam de forma a fortalecerem ou enfraquecerem o campo e, dessa forma, possibilitarem a separação.

A separação magnética que utiliza intensidade de campo na ordem de 2 tesla (T) freqüentemente é ineficiente frente às baixas susceptibilidades magnéticas; assim, em algumas situações, é necessária a utilização de separadores magnéticos de alta intensidade, com campo próximo a 5 T ($1 \text{ T} = 10^4 \text{ G} = 1 \text{ Weber/m}^2$, em que G é Gauss).

Os separadores magnéticos são capazes de gerar produtos com elevada alvura e baixo custo. No entanto, a separação magnética não é suficiente para alvejar o caulim até a alvura exigida pelas especificações comerciais, mas viabiliza a remoção de minerais portadores de ferro, aumentando a eficiência das etapas posteriores de alvejamento e trazendo uma economia substancial no consumo dos reagentes utilizados no alvejamento químico (SILVA, 2007).

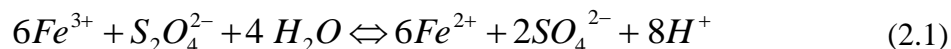
Alvejamento químico

O caulim é submetido ao processo de alvejamento ou branqueamento químico, por lixiviação, em que são solubilizados os minerais de ferro ainda não removidos na etapa anterior.

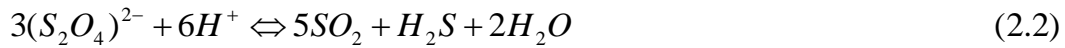
Essa etapa proporciona ao caulim um aumento de 2 a 5% de brancura ISO, unidade padrão dos sistemas europeu, asiático e australiano, e correspondente a aproximadamente 2,13 a 5,32% de alvura em °GE, unidade que determina o grau de alvura do caulim, muito utilizada pelo mercado norte-americano. Dependendo dos contaminantes, a lixiviação a ser feita deverá ser oxidante ou redutora (MONTE *et al*, 2002).

Lixiviação Oxidante: é utilizada quando se deseja remover a matéria orgânica remanescente no caulim após a separação magnética. A remoção é realizada com o uso de reagentes químicos, como peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio e/ou hipoclorito de sódio, que são capazes de destruir as ligações duplas das moléculas de impurezas orgânicas, produzindo compostos químicos com massa molecular menor, freqüentemente ácidos carboxílicos, que são solúveis em água (CARVALHO, 1996).

Lixiviação Redutora: vários estudos revelaram uma correlação direta entre o aumento na alvura do caulim e a remoção de ferro. O processo consiste basicamente na redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , que é a forma mais solúvel em água e passível de remoção após a operação de filtragem. O óxido e o hidróxido férrico possuem solubilidade bastante limitada e, para se tornarem solúveis, é necessária a adição de um reagente redutor na suspensão de caulim. Ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$), de zinco ou de alumínio, ou também zinco e alumínio metálicos são utilizados como agentes redutores, reduzindo o Fe^{3+} a Fe^{2+} , e formando o sulfato de ferro, que é removido com o filtrado. A reação entre esse redutor e o ferro trivalente pode ser expressa pela EQUAÇÃO (2.1):



A reação é favorecida para valores de pH compreendidos entre 3,0 e 4,5. O potencial redox dessa reação aumenta à medida que o pH diminui, no entanto, a estabilidade do agente redutor ($Na_2S_2O_4$) diminui, ocorrendo reações sucessivas que podem vir a dar origem à precipitação de enxofre elementar, comprometendo, em consequência, a alvura do caulim. As EQUAÇÕES (2.2) e (2.3) ilustram essas reações (SILVA, 2007).



Estudos sobre o desempenho de reagentes redutores revelaram que o ditionito de zinco e o zinco em pó são mais eficientes no alvejamento químico que o ditionito de sódio e, por isso, ainda são muito utilizados (LUZ, 1995). Porém, se tratando de zinco, um metal pesado, deve levar-se em conta toda a questão ambiental envolvida. Segundo SILVA (2007), o ditionito de alumínio e o alumínio metálico também apresentam maior eficiência que o ditionito de sódio e sua utilização também deve ser avaliada do ponto de vista ambiental.

Flotação

A primeira flotação de caulim foi realizada em 1961 pela Engelhard Corporation. A flotação normalmente é conduzida sobre o produto fino do fracionamento e, atualmente, o processo é utilizado para a remoção de impurezas mineralógicas contidas no caulim, como mica, feldspato, quartzo, além do anatásio, substâncias que prejudicam a alvura. Vários tipos de coletores são utilizados e estes são escolhidos de acordo com a separação desejada.

A flotação é um processo de concentração, não de purificação. Operando com baixíssimos níveis granulométricos, apresenta grandes dificuldades do ponto de vista da remoção das impurezas do caulim, dentre elas, perdas de caulinita (LUZ & CHAVES, 2000).

Floculação Seletiva

A floculação seletiva consiste em remover impurezas de óxidos de titânio contidas no caulim. Para isso, utiliza-se um agente floculante, normalmente sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), que, além de diminuir o pH, favorece a coagulação do caulim em forma de flocos. A porcentagem de sólidos na coagulação situa-se entre 20 e 30% em peso e, depois que os flocos são sedimentados, ela se eleva para mais de 60% (LUZ & CHAVES, 2000). Para utilizar esse processo, existem duas possíveis rotas principais (SILVA, 2007):

- dispersão do caulim em água, seguida da floculação das impurezas de óxido de titânio e separação por sedimentação;

- dispersão do caulim em água, seguida da floculação da caulinita, mantendo as impurezas em suspensão e removendo a caulinita por sedimentação.

Embora a floculação seletiva tenha proporcionado resultados satisfatórios, a remoção de impurezas de titânio do caulim por esse método possui algumas limitações (LUZ & CHAVES, 2000):

- requer uma polpa diluída (aproximadamente 20% de sólidos), de maneira que uma quantidade considerável de água deve ser removida;
- promove perdas de caulim devido ao seu aprisionamento nos flocos sedimentados;
- o floculante residual tem um efeito prejudicial sobre o produto final.

Separação Sólido/Líquido

Esse processo é realizado de acordo com as etapas apresentadas a seguir (LUZ & CHAVES, 2000):

Desaguamento

Este é constituído por duas etapas distintas: espessamento e filtragem. No espessamento é feita a adição de floculantes, tendo-se um aumento na percentagem de sólidos da polpa. Na filtragem, tem-se um novo aumento na percentagem de sólidos, com a retirada de aquoso na forma de filtrado.

Espessamento

O caulim, na forma de polpa, proveniente da etapa de alvejamento, antes do desaguamento, é submetido a um ajuste de pH entre 3 e 4, o qual está próximo do ponto de carga zero da caulinita, provocando a coagulação das partículas. O ponto de carga zero é o pH do solo no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo.

Sulfato de alumínio é adicionado nessa etapa para ajudar a coagulação. Neste ponto, a polpa se encontra com 20 a 30% de sólidos e é coagulada. Os flocos sedimentam e se compactam, elevando a percentagem de sólidos para mais de 60%.

Filtragem

A polpa mais rica em sólidos provenientes da etapa de espessamento é alimentada em filtros de tambor a vácuo ou filtro-prensa, obtendo-se uma torta com cerca de 65% de sólidos. Uma das funções da filtração é remover o sulfato ferroso da argila, além de reduzir a umidade para a etapa de defloculação ou secagem.

Defloculação

A defloculação é a estabilização de uma nova suspensão de caulim por meio de um aditivo adsorvido na superfície das partículas, que aumenta as forças de repulsão por carga elétrica ou impedimento estérico. O caulim é defloculado sob condições alcalinas, com auxílio de um agente dispersante como, por exemplo, poliacrilato e carbonato de sódio (LUZ & MIDDEA, 2004).

Propriedades reológicas das suspensões de caulim defloculado em água são determinantes na indústria de papel. A torta proveniente dos filtros de tambor a vácuo, contendo cerca de 65% de sólidos, é defloculada em um tanque com agitação, produzindo uma polpa com 58% de sólidos, que é enviada a secadores (MONTE et al., 2002).

Secagem

A polpa pré-dispersa é alimentada em secadores tipo "spray dryer", onde é aquecida por um jato de ar em contracorrente, à temperatura de 300°C, gerando um produto final com 1 a 6% de umidade.

Outra alternativa é o uso de secadores de esteira ou rotativos, em que a secagem é realizada com auxílio de ar quente, obtido por meio da troca térmica entre ar e óleo aquecido. O produto pode ser transportado na forma granular ou, se necessário, pode ser posteriormente secado até a umidade atingir valores abaixo de 0,5% e desagregado em moinhos de martelo (MURRAY, 1986 apud LUZ & CHAVES, 2000).

Não se seca a polpa totalmente para facilitar o manuseio da mesma em etapas posteriores. Na indústria de caulim, é comum referir-se ao produto da secagem com a denominação de "argila ácida", pois o pH da dispersão está em torno de 4,5 (LUZ & CHAVES, 2000).

Calcinação

Caulins tratados termicamente são utilizados pela indústria de papel, como pigmentos, ou no recobrimento de imperfeições. O tratamento térmico produz um calcinado com alvura e opacidade elevada (MURRAY & KOGEL, 2005).

Temperaturas entre 650 e 700°C são aplicadas no processo de calcinação para a remoção de hidroxilas estruturais (desidroxilação), e contribuem na formação de produtos utilizados para melhorar a resistência e a opacidade na cobertura do papel.

Quando calcinados entre 1.000 e 1.050°C, o produto possui baixa abrasividade e alvura elevada (90% ISO). Assim, o produto calcinado pode ser usado como extensor para TiO₂ na cobertura de papel e como carga na formulação de tintas e plásticos (SILVA, 2007).

2.7. Efluentes Gerados no Processo de Beneficiamento e a Legislação Ambiental

A indústria do caulim gera vários transtornos como a produção excessiva de particulados durante o transporte e a produção de resíduos sólidos e líquidos nas etapas de beneficiamento. Esses rejeitos podem conter, além do zinco (Zn), outros metais pesados contaminantes, altamente reativos e bioacumuláveis, como o ferro (Fe), alumínio (Al) e cádmio (Cd) (SILVA *et al.*, 2001). No beneficiamento, o zinco é utilizado na etapa de alveamento. Ele é adicionado, em geral, na forma metálica, como agente redutor. Assim, ele é oxidado a Zn⁺² e reduz o ferro presente no minério de Fe⁺³ a Fe⁺², solubilizando o ferro no efluente.

As legislações vigentes, responsáveis pelo controle de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora em corpos de água, são estabelecidas, no Brasil, pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e, no estado de Minas Gerais, pela Comissão de Política Ambiental (COPAM). A resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e outras providências em nível

federal (BRASIL, 2005). A deliberação normativa COPAM nº 10, de 16 de dezembro de 1986, estabelece normas e padrões para a qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, e outras providências dentro do estado de Minas Gerais (MINAS GERAIS, 1986).

O zinco é oriundo de processos naturais e antropogênicos e, sendo um elemento essencial para o ser humano e animais, age como componente catalítico e estrutural de várias enzimas envolvidas no metabolismo de energia. Nesses organismos, a falta de zinco provoca depressão, lesões de pele e infertilidade (ALLOWAY, 1993). Por outro lado, o excesso de zinco pode acarretar a redução de cobre no organismo, provocando o surgimento de dor muscular, anorexia, sangramento intestinal e anomalias cerebrais (SHIMMA, 1995). A gravidade da poluição causada pelo zinco é acentuada pela possibilidade de sua associação com o cádmio. A toxicidade desses dois metais deve-se à capacidade de se combinarem com macromoléculas difusoras presentes nas membranas celulares, o que ocasiona os fenômenos de bioacumulação e de biomagnificação ao longo da cadeia alimentar (TAVARES & CARVALHO, 1992).

Com relação ao limite de emissão de compostos inorgânicos em corpos de água doce, o artigo 34, parágrafo 5º, da resolução do CONAMA e o artigo 15 da resolução COPAM estabelecem padrões de lançamentos com valores máximos de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de zinco (BRASIL, 2005; MINAS GERAIS, 1986). Segundo estudo realizado por JORDÃO *et al.* (2002), a presença do íon metálico de zinco nos corpos de água, decorrente da emissão de efluentes de indústrias de caulim no município de Muriaé (MG), encontra-se com concentração até 1.970 vezes superior ao limite determinado pela legislação federal (BRASIL, 2005). No município de Mar de Espanha (MG), com concentração até 6 vezes superior. Observa-se a inadequação dos níveis de emissões e a necessidade evidente de se tratar esses tipos de efluentes utilizando técnicas que sejam eficazes e, acima de tudo, seletivas, na remoção dos íons metálicos nocivos ao meio ambiente.

2.8. Caolim Azzi Ltda. – Um Estudo de Caso

A Caolim Azzi Ltda. é uma empresa de porte médio, com capital 100% nacional, fundada em 1955 na Fazenda Santa Maria, no Município de Mar de Espanha na Zona da Mata Mineira. Sua

atividade está relacionada ao beneficiamento de caulim e seus subprodutos e à comercialização de outros minerais, cujas ocorrências estão relacionadas ao caulim. A planta de beneficiamento possui uma área aproximada de 5.000 m² e sua produção é de 900 toneladas/mês de caulim branco, o que corresponde a um terço da capacidade instalada.

A lavra de onde é extraído o minério de caulim se localiza em São Miguel do Anta, a 230 km da planta. A matéria-prima chega à usina transportada por caminhões, onde é descarregada e estocada em pilhas.

O desareamento é a primeira etapa do processo de beneficiamento, em que ocorre uma separação favorecida pela densidade diferencial dos componentes. O minério bruto é classificado em um equipamento chamado Trommel (FIGURA 2.6), uma espécie de peneira rotativa, que separa a carga em cinco frações: cascalho grosso, cascalho fino ou pedrisco, areia grossa, areia fina e caulinita impura, que apresenta menor densidade.

A carga é alimentada no Trommel por meio de uma correia transportadora (FIGURA 2.7), onde é adicionada água ao processo, formando-se uma polpa.

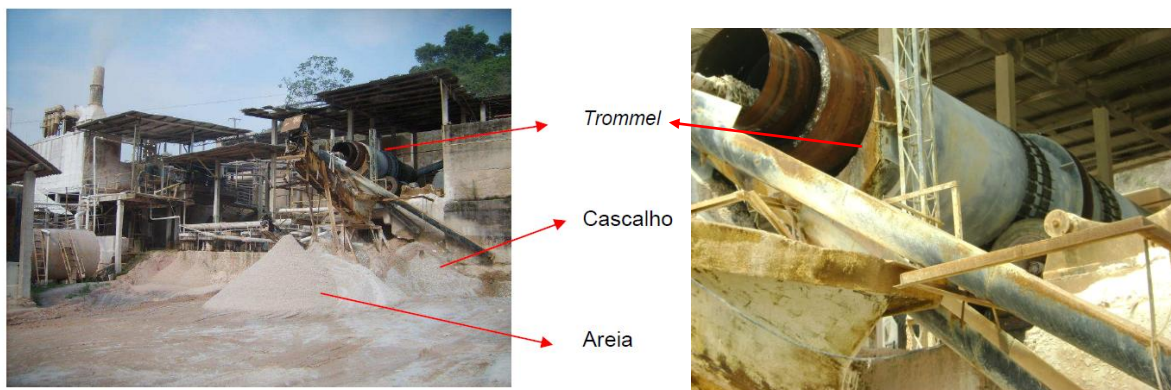


FIGURA 2.6 - Etapa de Desareamento.



FIGURA 2.7 - Transporte de matéria-prima ao Trommel – Desareamento.

Quatro das frações de maior granulometria separadas no Trommel são retiradas do processo e encaminhadas a outros setores para aproveitamento, como construção civil e outros e, em conjunto, representam aproximadamente 70% do minério bruto. Dessa forma, apenas 30% da matéria-prima seguem no processo de beneficiamento.

A fração mais fina, que continua no processo, é enviada para uma série de peneiras de 60# (250 μ m), conforme mostrado na FIGURA 2.8. Nestas, é feito o acréscimo de mais água, formando uma lama. O material retido nessas peneiras, constituído majoritariamente por mica, é retirado do processo e tem a devida destinação comercial.



FIGURA 2.8 - Peneiras de 60#.

O minério que passa através das peneiras de 60# é encaminhado para a etapa de fracionamento em um hidrociclone (FIGURA 2.9), no qual é efetuada mais uma separação. O “overflow” do ciclone segue para peneiras de 325# (45 μ) e o “underflow” para peneiras de 200# (75 μ).



FIGURA 2.9 - Hidrociclone.

Nas peneiras de 200#, tanto o material passante quanto o material retido passam por um filtro-prensa (Figura 2.10) e depois são secos em um secador rotativo. Essas duas frações dão origem a subprodutos do caulim (FIGURAS 2.10 E 2.11), que não são submetidos à etapa de branqueamento. Por isso possuem coloração avermelhada e, de acordo com a granulometria, são destinados como matéria-prima para as indústrias de borracha (-200#) e de ração animal (+200#).



FIGURA 2.10 - Estoque do subproduto do caulim e filtro-prensa.

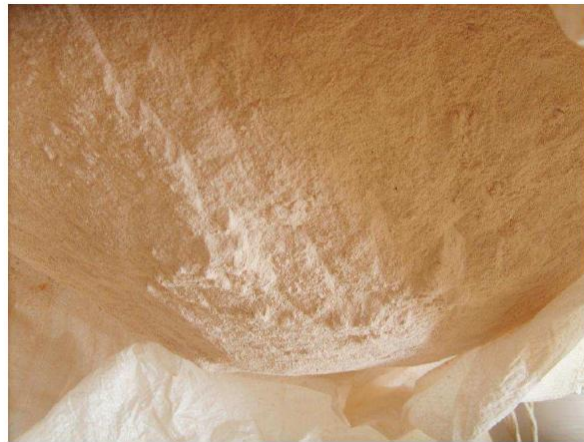


FIGURA 2.11 - Subproduto do caulim.

Nas peneiras de 325#, o material passante constitui uma lama contendo de 7 a 10% de sólidos, que vai para um tanque de decantação. O material de fundo é retirado quando atinge 35 a 40% de sólidos e é enviado a um ou mais tanques de alvejamento (FIGURA 2.12), dependendo da demanda de produção.



FIGURA 2.12 - Tanques de alvejamento.

Nos tanques de alvejamento, são adicionados H_2SO_4 (85%) para acidificar o meio e ditionito de sódio e/ou zinco metálico, como agentes redutores. O zinco é muito mais eficiente na redução, mas está sendo parcialmente substituído devido ao seu alto grau de toxicidade ambiental, por se tratar de um metal pesado. A polpa permanece no tanque cerca de 40 minutos, até que sua alvura atinja um valor entre 84 e 86 °GE (unidade padrão do sistema norte-americano).

O grau de alvura é um termo usado na indústria para se referir à refletividade de um material à incidência de uma luz específica; considera-se um material branqueado aquele com um grau de alvura superior a 80 °GE. Esse controle é feito em laboratório (vide FIGURA 2.13), com auxílio de um aparelho denominado PHOTOVOLT.



FIGURA 2.13 - Caulim com elevado grau de alvura.

Após o alvejamento, a polpa branqueada é acumulada em um tanque pulmão, onde aguarda para ser filtrada, sendo esta a etapa mais lenta e, assim, limitante da produção. Aos poucos, a polpa segue para os filtros-prensa (FIGURA 2.14) e o filtrado ácido, com pH entre 1,5 e 2,5, é enviado para um tanque de decantação. Tal filtrado constitui o efluente estudado no presente trabalho. No tanque de decantação, é adicionada cal até que o pH atinja um valor entre 6,5 e 7,0, condições tais em que ocorre a precipitação principalmente de sulfato de ferro, que é armazenado para possível destinação como fertilizante.



FIGURA 2.14 - Filtros-Prensa.

A torta filtrada (FIGURA 2.15) contém de 28 a 30% de umidade e é armazenada em pilhas até ser enviada para a etapa de secagem. A secagem da torta de caulim filtrada é feita em um secador tipo “Flash Dryer” (FIGURA 2.16), onde o caulim é seco em contracorrente, com gás quente produzido pela queima de lenha.



FIGURA 2.15 - Torta de caulim filtrada



FIGURA 2.16 - Secador tipo “Flash Dryer”.

O gás de secagem promove o arraste de partículas mais finas de caulim e, para que elas possam ser recuperadas, a mistura gás-particulado passa por uma bateria de ciclones, onde ocorre tal separação. O caulim recuperado nessa etapa, extremamente fino (abaixo de 6 μm), é vendido como matéria-prima para a fabricação de velas de carro.

O sólido seco no secador é enviado a um aerosseparador (FIGURA 2.17), com o objetivo de retirar impurezas remanescentes do processo (ferrugem, carvão, madeira), garantindo a pureza e a alvura do caulim, sendo esta a última etapa do processo. Na saída desse equipamento, o caulim é ensacado em sacos de 25 kg ou em *big bags* de 1 tonelada.



FIGURA 2.17 - Aerosseparador e caulim pronto para ser comercializado.

3. RECUPERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PRESENTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS

Metais pesados estão entre os mais prejudiciais constituintes dos rejeitos e efluentes industriais, devido à alta reatividade e bioacumulação. Por sua toxicidade, eles devem ser removidos antes do descarte. Por outro lado, eles são materiais valiosos, o que torna importante sua recuperação (ZIELINSKI *et al.*, 1998). Várias são as técnicas de separação que podem ser utilizadas com essa finalidade, destacando-se, dentre elas, a precipitação, a cementação, a extração líquido-líquido, a troca iônica e as membranas líquidas surfatantes, discutidas a seguir.

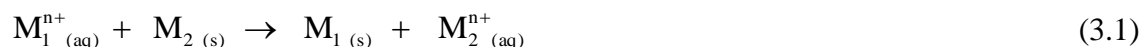
Nas indústrias, a precipitação é utilizada para a recuperação de compostos metálicos e, principalmente, para o tratamento dos efluentes líquidos, em função de sua simplicidade operacional e baixo custo. Normalmente, é uma etapa final de purificação em muitos processos hidrometalúrgicos, uma vez que é freqüentemente usada para separar as impurezas, sendo essa separação física ou química (HABASHI, 1993).

Na precipitação física, melhor definida como cristalização, nenhum reagente é adicionado, mas a concentração e a temperatura são ajustadas, de modo a criar uma condição de supersaturação para que os cristais sejam formados. A supersaturação representa a força propulsora para o processo e pode ser definida pela razão entre a concentração de soluto na solução aquosa e a concentração de equilíbrio do soluto na solução (concentração de saturação), em determinada temperatura. Quando o sistema aquoso atinge a supersaturação “crítica”, há uma tendência das moléculas e ou íons se associarem formando-se núcleos de cristalização. É usualmente um processo lento, em que os cristais obtidos possuem alta solubilidade em água e, geralmente, contêm água de cristalização. Seu tamanho pode ser controlado e são maiores do que os obtidos na precipitação química.

Na precipitação química, também chamada cristalização reativa ou apenas precipitação, reagentes são adicionados ao sistema para promoverem a precipitação de um elemento específico. É usualmente um processo rápido em função do alto grau de supersaturação da solução aquosa,

alcançado em curto período de tempo. Essas elevadas supersaturações levam à formação de um grande número de cristais de tamanho reduzido. A definição do agente precipitante a ser utilizado na precipitação de um íon metálico específico depende, além do fator econômico, de fatores como solubilidade do precipitado formado; características de filtração, lavagem e secagem do sólido; e pureza do precipitado. Na prática não é tão simples a escolha de um agente precipitante que atenda a todas essas especificações.

Outra técnica muito utilizada na recuperação dos metais pesados é a cementação. A cementação é um processo em que se precipita um metal (M_1), a partir da solução aquosa que o contém, pela adição de outro metal M_2 (vide EQUAÇÃO 3.1).



A reação global é uma oxi-redução, mas há uma diferença entre a reação química de oxi-redução e a reação eletroquímica, como é o caso da cementação. No primeiro caso, a transferência de elétrons se dá em um mesmo local físico (solução), o que não ocorre na cementação, em que as semi-células encontram-se separadas por uma distância finita arbitrária, sendo necessário que a fase sólida (M_2) seja condutora ou semicondutora, daí o termo reação eletroquímica. O metal M_2 se dissolve anodicamente (reação de oxidação) e o íon metálico é catodicamente descarregado (reação de redução). A reação global é, portanto, o somatório de semi-reações eletrolíticas “curto-circuitadas”. A cementação se distingue do processo de deposição eletrolítica, pois a fonte de elétrons é um metal menos nobre que o metal a ser depositado e não uma fonte de elétrons (bateria, etc.). O nome *cementação* deve-se ao fato de usualmente M_1 se cementar em M_2 .

A força-motriz para o processo de cementação é a diferença de potencial eletroquímico dos pares M_2 - M_1^{n+} . M_2 é o metal redutor, menos nobre, com um potencial eletroquímico de oxidação E_2 e M_1^{n+} é o íon do metal mais nobre presente em solução, com um potencial eletroquímico de oxidação E_1 . Para que a reação seja possível do ponto de vista termodinâmico, essa diferença deve ser positiva ($\Delta E = E_2 - E_1$ e $\Delta E > 0$). A escolha do metal M_2 é, portanto, ditada pelas posições relativas, na série de potenciais eletroquímicos, desse metal e do metal M_1 que se deseja

reduzir. Na TABELA 3.1, é mostrada essa série para a temperatura de 25°C e concentração de 1,0 molal (SALUM & BALARINI, 2007).

O zinco pode ser utilizado como agente de cementação em vários processos. No processo Merrill-Crowe, de cementação do ouro com zinco, faz-se o tratamento de soluções cianetadas de ouro (ROSE & NEWMAN, 1937). Esse processo foi introduzido comercialmente em 1890, tornando-se rapidamente o preferido na indústria do ouro.

O zinco também é utilizado na cementação de outros metais. No caso do processo de cementação em plantas de zinco, por exemplo, tem-se que M_2 é o zinco metálico e M_1^{n+} são as impurezas Cu, Cd, Pb, Co, Ni. A reação (3.1) pode ser, então, representada por:



No entanto, cabe ressaltar que a utilização de outros metais para cementar o zinco não é uma prática muito comum, devido ao baixo potencial de redução do zinco frente a esses metais.

TABELA 3.1 - Série de potenciais eletroquímicos a 25°C e concentração de 1,0 molal.

Semi-reação	Potencial padrão de oxidação – E_h^0 (V)	Variação da energia livre padrão - ΔG^0 (kcal)
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e_o^-$	+ 1,66	- 114,80
$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2 e_o^-$	+ 1,19	- 54,88
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e_o^-$	+ 0,76	-35,19
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e_o^-$	+ 0,44	- 20,29
$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2 e_o^-$	+ 0,40	-18,58
$Co \rightarrow Co^{2+} + 2 e_o^-$	+ 0,30	-13,84
$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2 e_o^-$	+ 0,25	-11,53
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2 e_o^-$	+ 0,13	- 5,81
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2 e_o^-$	0	0
$Sb \rightarrow Sb^{3+} + 3 e_o^-$	- 0,10	-
$As \rightarrow As^{3+} + 3 e_o^-$	- 0,28	-
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e_o^-$	- 0,34	+ 15,54
$Ag \rightarrow Ag^+ + e_o^-$	- 0,80	+ 18,45
$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2 e_o^-$	- 1,20	+ 55,34
$Au \rightarrow Au^+ + e_o^-$	- 1,68	+ 38,74

A extração líquido-líquido é uma operação unitária de separação de grande aplicação para separação e recuperação de metais. Ela se baseia na distribuição de um ou mais solutos entre dois solventes líquidos imiscíveis (ou apenas parcialmente miscíveis) entre si, um de natureza orgânica e outro de natureza aquosa.

Nas operações de extração líquido-líquido, a solução que contém o componente a ser extraído é chamada de alimentação, e o líquido com o qual a alimentação é colocada em contato é chamado de solvente. O solvente rico no soluto de interesse, após a operação, é chamado de extrato, e o líquido residual do qual o soluto foi removido é chamado de refinado (TREYBAL, 1981). A técnica é constituída basicamente de três etapas: extração, lavagem e reextração.

Na extração líquido-líquido de espécies metálicas, a fase aquosa rica em um ou mais metais é colocada em contato com uma fase orgânica contendo um reagente responsável pela extração de uma ou mais dessas espécies. Essa reação é reversível, de modo que a(s) espécie(s) metálica(s) pode(m) ser reextraída(s) para uma outra fase aquosa, resultando na obtenção de uma solução usualmente mais concentrada no(s) soluto(s) de interesse e mais pura, permitindo, ainda, a regeneração da fase orgânica para reutilização no processo.

A fase orgânica é geralmente formada por três componentes: extratante, diluente e modificador. O extratante é o componente ativo do solvente, responsável pela extração do soluto da fase de alimentação para a fase solvente; o diluente é um líquido de natureza orgânica, no qual o extratante e o modificador estão dissolvidos; e o modificador é uma substância adicionada ao solvente, quando necessário, para evitar a formação de terceira fase.

A separação dos componentes, pela técnica de extração líquido-líquido, depende do equilíbrio termodinâmico desses componentes entre as fases líquidas. O conhecimento desse equilíbrio é importante para se saber qual a proporção de solvente em relação à alimentação deve ser utilizada e qual a taxa de transferência de massa do processo, para assim determinar a eficiência de cada estágio. Além dos dados de equilíbrio termodinâmico, outros fatores devem ser levados em consideração, para a definição do sistema líquido-líquido. Dentre eles, destacam-se o coeficiente de distribuição, seletividade e insolubilidade do solvente (SALUM & KONZEN, 2007).

A técnica de extração líquido-líquido tem grande aplicação industrial, principalmente na indústria química, farmacêutica e hidrometalúrgica (PEREIRA *et al.*, 2007). Existem vários estudos demonstrando a sua utilização na separação de metais em solução, com elevados percentuais de extração como resultado. Alguns exemplos são: a extração de sulfato de zinco de efluentes industriais, utilizando o D2EHPA como extratante (PEREIRA *et al.*, 2007), a extração seletiva de zinco de licores de galvanização, em meio clorídrico, com CYANEX[®] 301 (GARDUCCI, 2006).

Também a troca iônica é uma técnica que pode ser utilizada na recuperação de metais pesados presentes em efluentes. Trata-se de uma operação unitária particular, de conceitos compartilhados com a operação de adsorção, embora tenha áreas de aplicações específicas. O processo envolve a troca reversível de íons de mesma carga, entre uma fase imóvel, que pode ser uma rede cristalina ou um gel, e uma solução contatada à fase imóvel. Se os íons trocados estão carregados positivamente, trata-se de uma troca iônica catiônica, caso contrário (íons carregados negativamente), a troca seria aniônica. A taxa de difusão dos íons entre o trocador e a solução é determinada, não apenas pela diferença de concentração nas duas fases (diferença de potencial químico), mas também pela necessidade de se manterem ambas as fases, eletronicamente neutras (RICHARDSON *et al.*, 2002).

Em alguns casos, os aluminossilicatos, utilizados em processos de troca iônica como fase estacionária, ocorrem naturalmente, mas também podem ser manufaturados. A estrutura de aluminossilicatos é formada por átomos de silício, alumínio e oxigênio. Se na estrutura há água, então esta pode ser retirada por tratamento térmico, o que resulta em uma estrutura porosa, de acesso controlado por “janelas” de dimensões moleculares precisas. Moléculas maiores que as janelas são excluídas, daí a nomenclatura peneiras moleculares, dada também às resinas de troca iônica. Se a estrutura continha, originalmente, não apenas água, mas também uma solução salina, o processo de secagem provavelmente deixa cátions e ânions nos poros criados pela perda de água. Quando imersa em um líquido polar, um ou ambos os íons devem estar livres para se moverem. Comumente apenas íons de uma polaridade se movem livremente, enquanto os da outra são mantidos de forma firme à estrutura. A troca de íons é, então, possível entre os íons móveis na resina e íons de cargas similares da solução circundante, desde que os íons sejam de tamanhos apropriados e a neutralidade elétrica seja mantida.

A mais antiga e perene aplicação da troca iônica é em tratamento de água, para desmineralização e amaciamento prévio à utilização industrial, recuperação de componentes de efluentes aquosos, anteriormente à emissão ou recirculação (ARDEN, 1968). A troca iônica pode ainda ser utilizada para separar espécies iônicas em vários líquidos (HELFRICH, 1962; SCHWEITZER, 1988) e trocadores iônicos podem ser utilizados para catalisarem reações específicas ou serem aplicados para separações cromatográficas.

Na literatura, são encontrados trabalhos nos quais a operação de troca iônica foi utilizada em tratamentos de efluentes industriais para a recuperação de metais, como o zinco (SIMPSON & LAURIE, 1999).

Uma técnica que vem sendo pesquisada e com grande potencial de aplicação no tratamento de efluentes são as membranas líquidas surfatantes, objeto do presente trabalho, que, por este motivo, será tratada com mais detalhes que as técnicas anteriormente mencionadas.

3.1. Membranas Líquidas

Segundo FRANKENFELD & LI (1987) e DEL CERRO & BOEY (1988), a extração por membranas líquidas envolve o transporte de solutos através de camadas finas de líquido interpostas entre duas fases líquidas miscíveis. Há dois tipos de membranas líquidas: as membranas líquidas surfatantes e as membranas líquidas suportadas. Elas são conceitualmente similares, mas substancialmente diferentes em suas estruturas e elaboração.

As membranas líquidas surfatantes, objeto de estudo no presente trabalho, são emulsões múltiplas que podem apresentar dois tipos de configurações de fases: aquosa/orgânica/aquosa (A/O/A) ou orgânica/aquosa/orgânica (O/A/O). A membrana consiste na fase que é interposta entre a fase externa contínua e a fase interna encapsulada na emulsão, como apresentado na FIGURA 3.1.

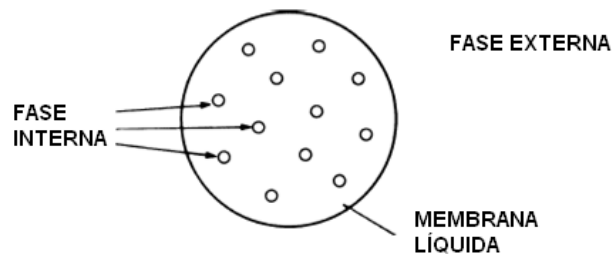


FIGURA 3.1 - Representação esquemática de uma membrana líquida surfatante.

FONTE: RICHARDSON *et al.*, 2002.

O preparo de uma membrana líquida desse tipo envolve a emulsificação da fase mais interna em um solvente imiscível com essa fase, o qual deve conter um surfatante e, dependendo da aplicação e do sistema, outros aditivos. A emulsão resultante é, então, dispersa na fase contínua, tanto em vasos de mistura quanto em colunas de extração. A área interfacial para transferência de massa pode ser tão alta quanto $3.000\text{m}^2.\text{m}^{-3}$. O transporte de massa pode ser da fase contínua para a fase interna encapsulada ou, em volume reduzido, em sentido contrário. As condições de equilíbrio podem ser alteradas por aditivos que promovam reações químicas ou enzimáticas na fase receptora. Depois da extração do produto de interesse, a emulsão é separada em seus respectivos componentes, normalmente por tratamento térmico ou elétrico.

Nas membranas líquidas suportadas, o líquido imiscível com as duas outras fases é mantido no interior de um suporte sólido, inerte, microporoso, por forças capilares. O suporte é tipicamente uma membrana microporosa, de características mais convenientes para processos dependentes de pressão. Grandes áreas para transferência de massa, até cerca de $1.000\text{m}^2.\text{m}^{-3}$, podem ser atingidas utilizando-se módulos espirais ou fibra oca (RICHARDSON *et al.*, 2002).

Comparando a extração por membranas com a extração líquido-líquido convencional, tem-se que na primeira, extração e reextração ocorrem, simultaneamente, em cada lado da membrana. Como a membrana líquida é uma camada delgada e grandes áreas para transporte de massa podem ser criadas, usualmente tempos de contato curtos são necessários para se atingir a separação. Algumas vantagens da técnica incluem redução nas quantidades de solvente e na dimensão de equipamentos.

A separação por meio de membranas líquidas fornece forças-motrizes muito superiores, quando comparada à extração líquido-líquido. Além disso, como o solvente funciona apenas como um rápido mediador, sua capacidade de carregamento é um parâmetro menos relevante que na extração líquido-líquido. A permeação líquida é impulsionada por diferença de potencial químico, em geral traduzido por diferenças de concentração, contudo, alterações de pressão e de temperatura ou a aplicação de um campo elétrico, também podem induzir a transferência de massa no processo. No entanto, para que haja uma eficácia do método, é necessário que todas as variáveis envolvidas no processo sejam otimizadas.

O desenvolvimento da extração por membranas líquidas tem se dado, principalmente nas áreas de hidrometalurgia e tratamento de água. Existem, também, avanços potenciais para a utilização em biotecnologia, como extração a partir de mostos fermentativos, e engenharia biomédica, como oxigenação sanguínea (FRANKENFELD & LI, 1987).

3.1.1. Membranas líquidas surfatantes

O processo de separação por membranas líquidas surfatantes (MLS) foi desenvolvido por N. N. Li, em 1968. Tal descoberta gerou considerável interesse devido ao seu enorme potencial de aplicação em processos industriais de separação. Além de ser um método efetivo para separação seletiva e concentração de várias espécies presentes em solução, mesmo em baixíssimas concentrações, incluindo íons metálicos, ácidos e bases fracos e hidrocarbonetos, aplica-se, também, no tratamento de rejeitos líquidos, no tratamento de águas residuárias, nas áreas biomédica e bioquímica (MIKUCKI, 1984).

A preparação de um sistema de MLS envolve a formação de uma emulsão primária de dois líquidos imiscíveis, estabilizada, necessariamente, por um surfatante (também denominado agente emulsionante ou tensoativo) e a dispersão dessa emulsão em outra fase (fase contínua externa), que contém o soluto que se deseja purificar e/ou concentrar. Dessa forma, obtém-se um sistema denominado emulsão múltipla.

O princípio da técnica baseia-se no fato da fase membrana permitir a permeabilidade seletiva do soluto da fase externa para a fase interna encapsulada (BAYER, 2005).

A fase interna, usualmente, contém uma substância que reage com o soluto extraído, capaz de formar um produto, de preferência, insolúvel na membrana, através de uma reação irreversível, com o objetivo de evitar o retorno do soluto novamente à fase externa. Isto permite que a força-motriz, representada pelo gradiente de concentração, seja mantida, garantindo elevada taxa de transferência de massa.

A fase externa constitui a alimentação do sistema, em que o soluto encontra-se, em muitos casos, em soluções bastante diluídas.

Entre as fases interna e externa, tem-se a fase membrana, normalmente composta pelo solvente e pelo surfatante. Quando a fase membrana é de natureza orgânica e os solutos a serem separados são espécies metálicas, o solvente é constituído pelo extratante (transportador) e diluente e, em alguns casos, também por um agente modificador.

O diluente tem a função de solubilizar os outros componentes do meio. Apesar de ser, normalmente, considerado uma substância inerte, esse reagente influencia consideravelmente alguns parâmetros, como os coeficientes de distribuição e de difusão, podendo afetar a eficiência do sistema de modo significativo. Considerando-se uma aplicação industrial, o diluente deve obedecer aos seguintes requisitos (REIS, 1999):

- ter uma solubilidade baixa em fase aquosa;
- ser compatível com o extratante e com o emulsionante sem formação de novas fases;
- ter uma viscosidade moderada;
- ter uma densidade tal que permita a decantação das fases;
- ser barato e estar disponível no mercado;
- apresentar toxicidade baixa e ponto de fulgor alto por razões de segurança.

O extratante é o componente ativo na permeação do soluto através da fase membrana, formando, com ele, complexos de maior mobilidade.

Os critérios de seleção do extratante estão diretamente voltados à seletividade, acrescidos dos aspectos ligados ao co-transporte de água (STROEVE & VARANASI, 1982). Desse modo, o extratante utilizado na fase membrana deve apresentar as seguintes características (REIS, 1999):

- ser muito solúvel na fase membrana e ter solubilidade desprezível nas outras fases;
- reagir com o soluto pretendido de forma reversível, seletiva e rápida;
- formar um complexo que seja bastante solúvel na fase membrana;
- ter uma difusividade elevada, assim como o respectivo complexo formado;
- ter reduzida tendência para a osmose.

A escolha do tipo de extratante depende do soluto em questão.

O agente modificador é um reagente utilizado para melhorar a solvatação do extratante no diluente.

O surfatante tem a função de estabilizar o sistema, por conter grupos hidrofílicos e lipofílicos na estrutura do composto. Atua diminuindo a tensão interfacial dos líquidos imiscíveis, geralmente água (A) e óleos (O), por dissolução preferencial em uma das fases e permitindo formação de glóbulos estáveis, como mostrado na FIGURA 3.2.

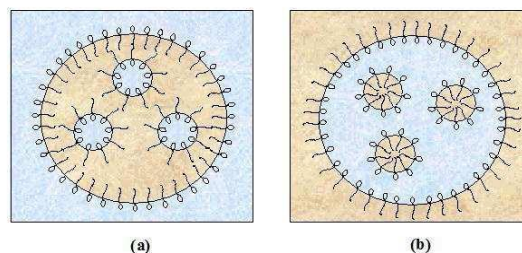


FIGURA 3.2 - Estabilização das interfaces do sistema MLS pelo surfatante, formando emulsões múltiplas. a) A/O/A; b) O/A/O.

FONTE: KONZEN, 2000.

Um sistema de emulsão múltipla é do tipo A/O/A ou O/A/O, de acordo com a natureza da fase membrana (orgânica ou aquosa). Os dois tipos têm obviamente aplicações diferentes. As membranas aquosas são usadas na separação de hidrocarbonetos (CAHN & LI, 1976) e as orgânicas têm o seu domínio na hidrometalurgia e na descontaminação de águas residuais (DRAXLER *et al.*, 1988).

Um bom surfatante deve responder pelas seguintes características (REIS, 1999):

- transportar o mínimo possível de água;
- não reagir com o extratante de modo a afetar negativamente a extração;
- apresentar uma baixa resistência interfacial à transferência de massa;
- não inibir a desemulsificação;
- ser solúvel apenas na fase membrana;
- ser estável na presença de ácidos, bases e bactérias;
- ser barato e não tóxico, por razões econômicas e ambientais.

3.1.1.1. Etapas do processo de extração por MLS

O processo de extração por MLS consiste, essencialmente, em quatro etapas até a obtenção da solução concentrada do soluto requerido, descritas, de forma esquemática, na FIGURA 3.3.

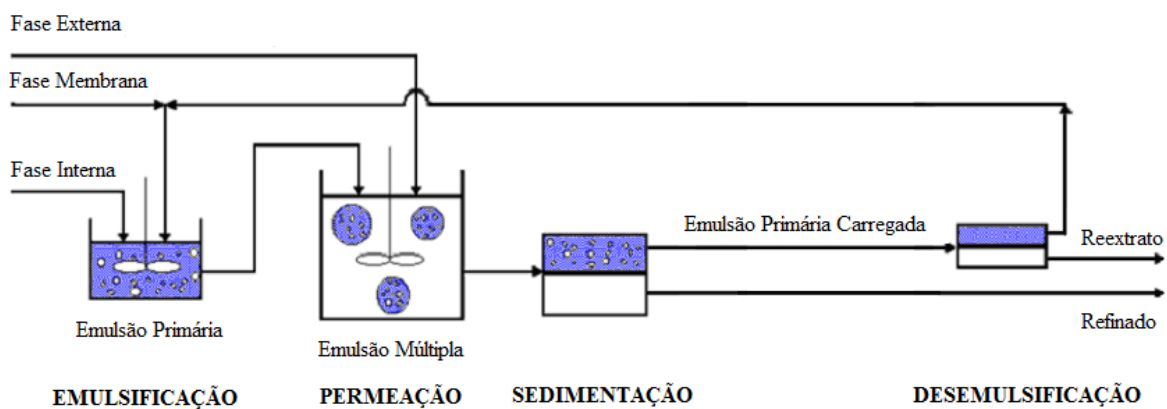


FIGURA 3.3 - Etapas de extração para a técnica MLS.

1) Emulsificação

Nessa etapa, a fase interna é dispersada na fase membrana, sob forte agitação, formando uma emulsão primária. Essa condição leva à formação de gotículas da fase interna com diâmetros entre 1 e 100 μ m e as principais variáveis envolvidas são a velocidade de agitação, variando entre 5.000 e 25.000 rpm, e o tempo, que influenciam diretamente no número e no tamanho das gotículas formadas, na viscosidade e na estabilidade da emulsão (KONZEN, 2000).

A formação de gotículas homogêneas, com valores de diâmetro em torno de um valor médio, sem grande variação, é um indicador de uma emulsão de alta qualidade (RUPPERT *et al.*, 1988; MARR *et al.*, 1989).

2) Permeação

Na etapa de permeação, a emulsão primária é dispersada na fase externa, sob agitação moderada (100 - 400 rpm), a fim de se evitar a quebra dos glóbulos, formando uma emulsão múltipla (SALUM, 1998).

Nesse estágio, ocorre o processo de extração das espécies a serem recuperadas da fase externa para o interior da fase membrana e, simultaneamente, a reextração das mesmas, da fase membrana para as gotículas de fase interna. Ambas as etapas apresentam o mesmo caráter físico-químico, promovendo o transporte do soluto da fase externa para a fase interna. O processo de extração ocorre na interface fase externa/fase membrana (interface externa) e o de reextração na interface fase membrana/fase interna (interface interna). Esse transporte se dá por diversos mecanismos, que dependem da natureza química do soluto e de sua capacidade de difusão através da fase membrana. Essa etapa é a mais lenta, por envolver reações químicas ou solubilização e difusão, sendo, portanto, a etapa controladora do processo (KONZEN, 2000; SALUM, 1998).

3) Sedimentação

A emulsão carregada no soluto é separada da fase externa, descarregada ou empobrecida no mesmo soluto, por uma operação estritamente física. Ocorre a coalescência dos glóbulos por eliminação da agitação, levando à separação da fase externa e da emulsão primária.

A separação dependerá não somente da diferença de densidade, como também da viscosidade da fase contínua, do tempo de residência e da área disponível para a sedimentação (KONZEN, 2000; SALUM, 1998).

4) Desemulsificação

Nessa última etapa, a emulsão primária é “quebrada”, ou seja, ocorre a coalescência das fases. A fase interna, carregada com o soluto de interesse, é separada da fase membrana, seguindo para tratamentos posteriores, e a fase membrana é, então, reciclada, o que é fundamental para a aplicação industrial da técnica (SALUM, 1998).

A desemulsificação pode ser realizada utilizando-se processos térmicos, químicos, ultrassom, centrifugação ou coalescência eletrostática, sendo que, todos apresentam uma série de limitações.

A coalescência eletrostática tem sido a técnica de maior aplicação, devido à alta eficiência, baixo risco de contaminação e de degradação térmica. Consiste na polarização e alinhamento das gotículas em longas cadeias em direção ao campo elétrico aplicado, no qual uma força resultante empurra as gotículas umas em direção às outras, resultando em uma rápida coalescência em cerca de alguns segundos. A coalescência prossegue até que as gotículas atinjam tamanhos maiores, momento a partir do qual a separação entre as fases começa a ocorrer (KONZEN, 2000; SALUM, 1998). Na FIGURA 3.4, são mostradas disposições de gotículas de fase interna em uma coalescência eletrostática de acordo com a ação do campo elétrico aplicado.

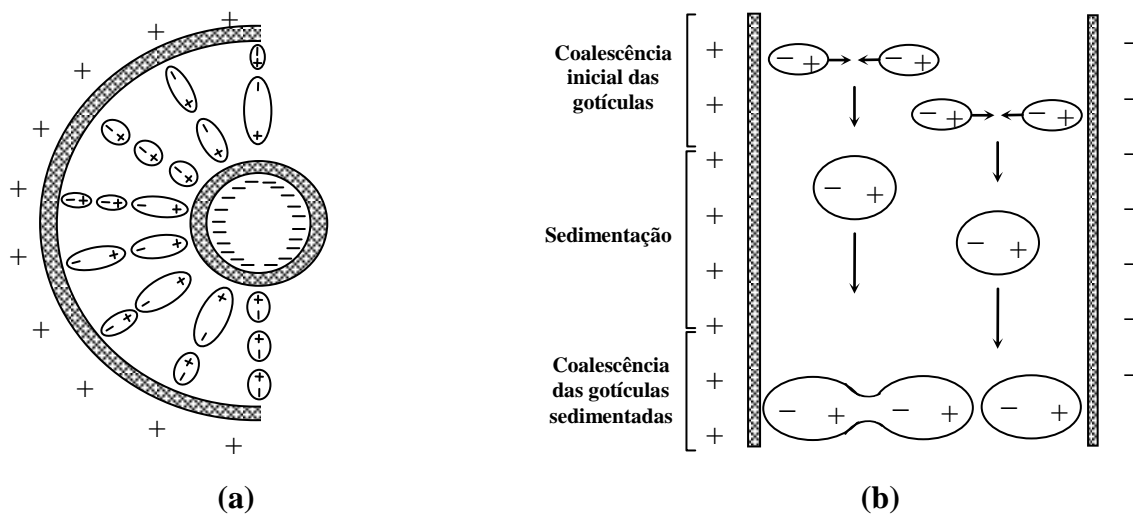


FIGURA 3.4 - Disposição das gotículas de fase interna segundo a ação do campo elétrico aplicado (a) Polarização das gotículas e alinhamento na direção do campo estabelecido (perspectiva em corte superior da célula de desemulsificação); (b) Diagrama esquemático das etapas de coalescência das gotículas devido à força de atração originada pela presença do campo elétrico.

FONTE: KONZEN, 2000.

3.1.1.2. Mecanismos de permeação

A permeação está diretamente relacionada à diferença de potencial químico entre as fases, que pode ser representada, de forma simplificada, pela diferença de concentração do soluto nas fases externa e interna.

Tal transporte de massa pode ser, genericamente, dividido em 5 etapas, que podem ser visualizadas na FIGURA 3.5:

- difusão do soluto na película de fase externa que circunda o glóbulo;
- solubilização ou reação química do soluto na superfície externa do glóbulo (interface externa);
- difusão do complexo através da fase membrana;

- solubilização ou reação química do soluto na superfície interna dos glóbulos (interface interna);
- difusão na fase interna.

Na FIGURA 3.5, é mostrado, em uma configuração plana, um perfil de concentração idealizado para um determinado soluto, permeado através de uma membrana líquida surfatante. As descontinuidades apresentadas no diagrama, nas interfaces da fase membrana com a fase externa e da fase membrana com a fase interna são devidas à solubilização diferencial do soluto ou à sua partição entre as fases, quando ocorre uma reação química nessas interfaces.

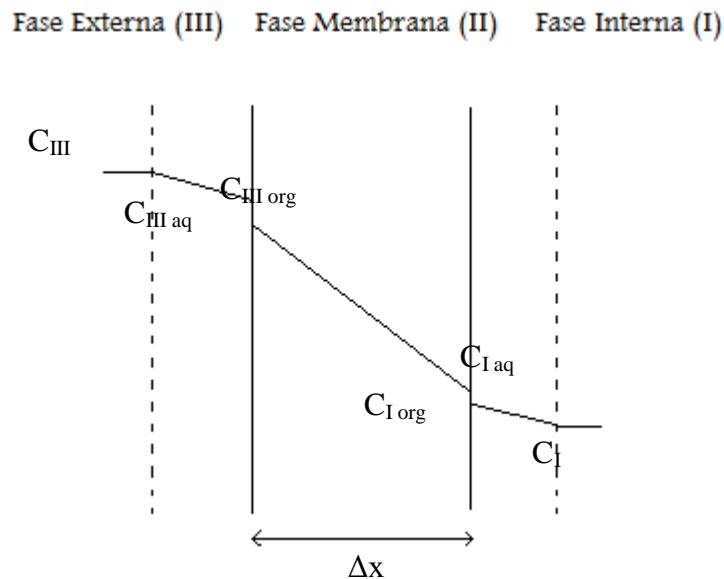


FIGURA 3.5 - Perfil de concentração através de uma membrana líquida plana.

FONTE: MARR & KOPP, 1982.

Os principais tipos de transporte propostos para a permeação em membranas líquidas surfatantes são subdivididos em grupos referentes às difusões simples e facilitada.

No primeiro grupo, os mecanismos envolvem a permeação simples com ou sem reação química. No segundo grupo, são descritos os mecanismos de transporte facilitado simples com ou sem reação química, de co- e contra-transporte. Na extração de íons metálicos, os mecanismos de co-

e contra-transporte são os mais importantes e, portanto, estes são os descritos a seguir (MARR & KOPP, 1982; KONZEN, 2000).

a) Co-transporte

Dois solutos (M_1 e M_2) são transportados simultaneamente por um extratante (E), no mesmo sentido, através da fase membrana. O complexo M_1M_2E , formado na interface fase alimentação/fase membrana, permeia através da membrana e, ao atingir a interface fase membrana/fase receptora, se desfaz, liberando os solutos. A presença de um reagente (R) na fase interna, que capta seletivamente um dos solutos (M_2), leva ao consumo apenas desse componente, como mostrado na FIGURA 3.6. Dessa maneira, a força-motriz passa a ser regida, principalmente, pelo gradiente de concentração de M_2 , permitindo a extração de M_1 mesmo após suas quantidades em III e I se igualarem.

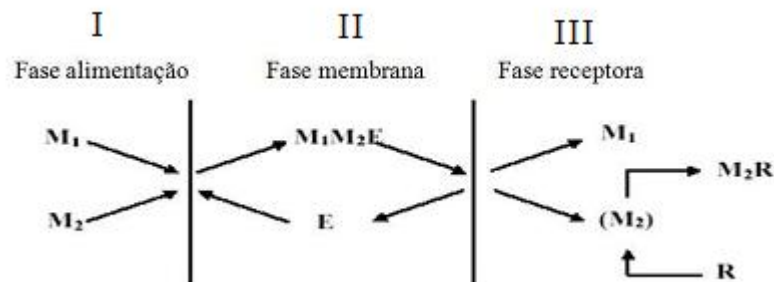


FIGURA 3.6 - Mecanismo de co-transporte.

FONTE: BAYER, 2005.

b) Contra-transporte

Dois solutos (M_1 e M_2) são transportados através da fase membrana por um extratante (E), em sentidos opostos, pela formação dos complexos M_1E e M_2E . O transportador E capta o soluto M_1 na fase doadora, o qual é liberado na fase receptora. Esse evento é seguido pela complexação de M_2 na interface fase receptora/fase membrana e permeação até a fase doadora, para reação com o reagente R. É proporcionado um ciclo de extração/reextração, cujo excesso de M_2 (maior

gradiente de concentração) favorece a completa separação do componente M_1 . O mecanismo descrito é mostrado na FIGURA 3.7 (KONZEN, 2000).

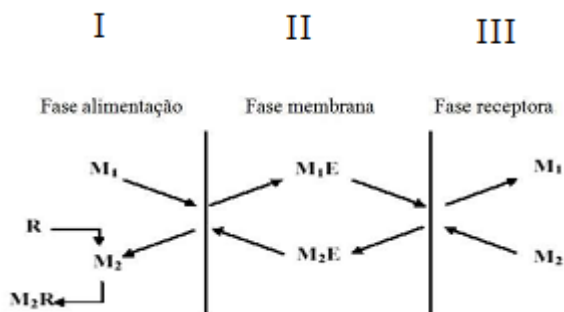


FIGURA 3.7 - Mecanismo de contra-transporte.

FONTE: BAYER, 2005

3.1.1.3. Aplicações e vantagens das MLS

A técnica MLS é conhecida por ser um dos métodos mais eficazes para separação e concentração, quando o material a ser extraído está presente em baixas concentrações ($< 500\text{mg.L}^{-1}$). Como resultado, ela é considerada uma tecnologia alternativa promissora para diversos processos de separação, incluindo remoção e recuperação de vários metais pesados na hidrometalurgia, como cobre, zinco, níquel, cádmio e urânio, a partir de diferentes meios (ácidos ou básicos), além de separações farmacêuticas.

Essa técnica também tem recebido interesse especial no tratamento de efluentes industriais, contendo concentrações elevadas de contaminantes, como fenóis, clorofenóis e nitrofenóis. Tanto espécies moleculares quanto iônicas (ânions, cátions e íons complexados) conseguem ser extraídas com sucesso, entre elas ácidos, amônia, fosfatos, cromatos, cobre, mercúrio, cádmio, nitratos e nitretos. Tais aplicações, dentre outras em estudo, são bastante interessantes, já que a técnica oferece várias vantagens em relação aos processos convencionais de membranas, como o baixo consumo de energia, elevada eficiência devido à grande área disponível para transferência de massa e alta seletividade do extratante presente na membrana (FOUAD & BART, 2007).

A técnica MLS permite que a extração e a reextração ocorram simultaneamente, requerendo assim, menor quantidade de extratante. Além disso, o processo MLS permite altas taxas de

transferência de massa devido à grande área interfacial entre os glóbulos da emulsão e as gotas da fase interna. No entanto, ela é acompanhada por fenômenos indesejados, como inchamento e quebra da emulsão, que podem ser minimizados por meio da seleção adequada das condições de operação (REIS & CARVALHO, 2004).

3.1.1.4. Problemas associados à técnica de MLS

Devido à gama de aplicações apresentadas sobre os processos de separação e extração, deve-se atentar às condições ideais de operação com MLS, a fim de se evitar alguns fenômenos indesejáveis relacionados à estabilidade, ao inchamento e à quebra da membrana. Tais fenômenos podem afetar seriamente a eficiência da separação, principalmente para longos tempos de residência (BAYER, 2005).

A quebra da membrana é fortemente influenciada pelas condições de mistura do sistema. Durante a etapa de permeação, o cisalhamento devido à agitação poderá promover o rompimento de parte dos glóbulos de emulsão, liberando o soluto presente na fase interna para a fase externa, diminuindo, conseqüentemente, a taxa de extração.

Pode também ocorrer a coalescência das gotículas de fase interna dentro dos glóbulos da emulsão, diminuindo a área interfacial disponível para a reextração do soluto. Durante a agitação, os glóbulos de emulsão se chocam e tendem tanto a sofrer coalescência quanto quebras por cisalhamento.

Os efeitos da quebra da membrana e coalescência podem ser minimizados pelo aumento na quantidade de surfatante, no entanto, deve-se ressaltar que, para um determinado sistema, existe sempre uma concentração ótima de surfatante que favorece a estabilidade da emulsão sem prejudicar a permeação do soluto pelo aumento de viscosidade da membrana (SALUM, 1998).

A viscosidade da membrana afeta a eficiência da técnica por MLS, pois está diretamente relacionada à espessura dessa fase. Quanto maior a viscosidade, mais dificultado o transporte de

massa, porque a camada torna-se espessa; em contrapartida, membranas muito finas estão sujeitas a rompimento da interface (SALUM, 1998).

Para que a etapa de desemulsificação não se torne dificultada, pode haver adição de agente modificador, normalmente um álcool de cadeia longa, que resulta em uma diminuição do tempo para coalescência da fase interna. Esse agente também permite que o surfatante fique disponível para exercer o seu papel de estabilização da membrana, em consequência da melhor solvatação do extratante no diluente (NASCIMENTO, 2006).

A entrada de fase externa para dentro dos glóbulos é uma das principais causas de quebra da emulsão e pode ocorrer por oclusão ou por osmose.

A oclusão pode ocorrer quando a emulsão primária é adicionada à fase externa sob agitação, ou em virtude da coalescência dos glóbulos de emulsão, em que a fase externa é encapsulada como fase dispersa no interior dos glóbulos. Após a desemulsificação, a fase interna carregada contém um pouco da fase externa e é, portanto, menos pura (NASCIMENTO, 2006).

A osmose é afetada pelo tipo de surfatante, pois, para que a água entre para dentro da membrana, ela deve se adsorver na interface, formando ligações de hidrogênio com os grupos polares da molécula de surfatante. Além disso, a concentração em que esse reagente está presente na fase membrana tem um papel fundamental nesse fenômeno, visto que o surfatante atua principalmente na interface interna, recobrando as gotículas de fase interna e quanto maior sua concentração, menor o tamanho das gotículas. Como o surfatante também atua na interface externa, também menor o tamanho dos glóbulos de emulsão. Com isso, um maior número de gotículas apresenta um menor tamanho, a membrana adquire uma maior estabilidade e fica menos sujeita à quebra. Mas com o aumento da interface disponível, os transportes de soluto e de água são acelerados e, com isso, o inchamento e diluição da fase interna, podendo ocorrer a quebra da membrana e o vazamento de solução aquosa interna. A partir de uma determinada concentração de surfatante, há uma diminuição no transporte devido ao aumento da viscosidade da membrana, mas, em concentrações muito elevadas desse reagente, pelas interações dos grupos polares das várias moléculas de surfatante, pode haver a formação de micelas inversas com esse reagente, em que

há o encapsulamento de água dentro das mesmas. A osmose pode ocorrer também em virtude da existência de diferentes forças iônicas nas fases aquosas separadas pela fase membrana. Também o extratante desempenha um papel fundamental no fenômeno osmótico. Segundo BART *et al.* (1992) e RAMASEDER *et al.* (1993), em estudos realizados para o sistema Zn-MTP, para baixas concentrações de extratante, este preenche os espaços das longas cadeias das moléculas de surfatante, diminuindo sua mobilidade e dificultando a formação de micelas inversas. Dessa forma, o aumento da concentração de extratante, até um determinado ponto, tornam a micelação e a osmose mínimas. A partir daí, a osmose passa a aumentar com a concentração de extratante (BART *et al.*, 1992; RAMASEDER *et al.*, 1993; SALUM, 1998; BISCAIA JUNIOR *et al.*, 2001).

Outro fenômeno prejudicial ao processo é a permeação reversa do soluto, que ocorrerá se um soluto já transferido para a fase interna retornar à fase de alimentação. Condições apropriadas devem ser escolhidas na etapa de permeação para evitar este fenômeno, como tempo, força iônica da fase externa e pH (BAYER, 2005).

Na FIGURA 3.8, são mostrados, de forma esquemática, os principais fenômenos que podem ocorrer em um processo real de permeação.

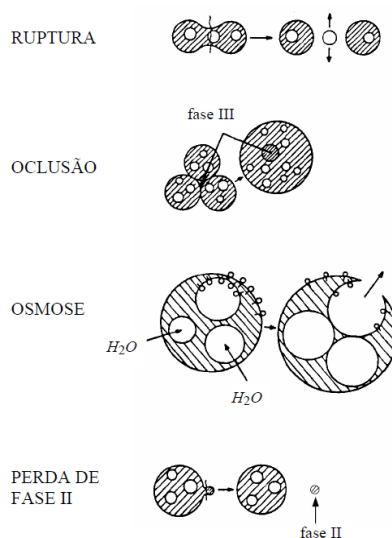


FIGURA 3.8 - Representação esquemática de fenômenos não ideais (REIS, 1999).

FONTE: REIS, 1999.

3.1.1.5. Considerações gerais do processo MLS

A separação eficiente de metais presentes em pequenas concentrações e a baixa solubilidade dos componentes da membrana orgânica em efluentes aquosos tornam a técnica MLS ideal para o tratamento de efluentes industriais. O sucesso de tal técnica depende do estabelecimento prévio de condições ótimas de operação, ou seja, de diversos fatores relativos tanto à composição das fases quanto à escolha dos equipamentos empregados no processo.

A baixa solubilidade dos componentes orgânicos no efluente é uma condição essencial para o emprego das MLS, evitando contaminação adicional. O uso de diluentes com cadeias alifáticas longas e de surfatantes com elevada massa molecular contribuem para uma baixa miscibilidade da membrana.

O tipo e concentração do extratante na fase membrana são fatores muito importantes para o processo, pois, na maior parte dos casos, a permeação ocorre por meio da formação de um complexo entre o soluto e esse transportador. Tal complexo deve apresentar boa capacidade de solubilização e não-afinidade com outros compostos da fase externa, para evitar contaminação (KONZEN, 2000).

Na escolha do extratante, deve-se considerar sua estabilidade química frente à variação de temperatura e substâncias aquosas, além das cinéticas de extração e reextração do(s) metal(is) em questão. A concentração do reagente responsável pela reextração do soluto na fase interna é outro fator importante na extração, bem como o pH referente à fase de alimentação (KONZEN, 2000).

Muitos surfatantes testados em estudo com a técnica MLS são capazes de estabilizar a membrana, mas poucos atendem aos requisitos de não afetar a transferência de massa, serem estáveis quimicamente e não contribuírem para o transporte de água. O surfatante tem papel crucial na emulsificação, e é importante que seja selecionado segundo propriedades apropriadas para estabilização do sistema, redução de quebra dos glóbulos e aumento na seletividade do soluto, sem inviabilizar a desemulsificação. Ele deve diminuir a tensão interfacial entre a fase membrana e a fase interna para estabilizar a emulsão, mas não deve afetar a tensão interfacial entre o

glóbulo de emulsão e o efluente. Tensões interfaciais muito baixas entre os glóbulos e o efluente podem ser evitadas aumentando-se a concentração de surfatante na fase membrana, o que produz gotículas menores de fase interna, às quais o surfatante fica aderido (DRAXLER & MARR, 1990). No entanto, deve-se ressaltar que, para um determinado sistema, existe sempre uma concentração ótima de surfatante, que favorece a estabilidade da emulsão sem prejudicar a permeação do soluto pelo aumento de viscosidade da membrana (SALUM, 1998).

A viscosidade da membrana afeta a eficiência da técnica por MLS, pois está diretamente relacionada à espessura dessa fase. Quanto maior a viscosidade, mais dificultado é o transporte de massa, porque a camada torna-se espessa; em contrapartida, membranas muito finas estão sujeitas a rompimento da interface. Tal propriedade está diretamente ligada à escolha da temperatura ideal de operação.

De acordo com SALUM (1998), há alguns fatores que determinam a estabilidade das emulsões:

- O filme interfacial deve ser resistente e elástico;
- A existência de uma barreira elétrica ou estérica entre as gotículas evita a coalescência das mesmas;
- A viscosidade da fase contínua deve ser alta, para diminuir os choques entre as gotículas, e reduzir a coalescência;
- O volume da fase dispersa deve ser menor que o da fase contínua, para evitar a inversão de fases;
- Emulsões com distribuição de tamanho uniforme de gotículas são mais estáveis, devido a efeitos interfaciais (gotículas de tamanhos iguais não possuem tendência à coalescência acentuada durante a etapa de permeação);
- A temperatura deve ser controlada, pois ela altera as propriedades físico-químicas dos componentes da emulsão, podendo causar a inversão de fases ou até mesmo a quebra da emulsão.

Com relação aos equipamentos, as colunas de extração em contracorrente são os contadores mais adequados para a aplicação industrial da técnica MLS. Nessas colunas, a interface glóbulos de

emulsão-efluente é continuamente renovada, favorecendo a transferência de massa e levando as concentrações dos metais nos efluentes para níveis mínimos. Porém, questões complexas relativas ao dimensionamento do equipamento trazem complicações ao processo e devem ser tratadas com cautela.

Outro equipamento que merece atenção no processo MLS é o desemulsificador. Como a técnica MLS requer faixa estreita de distribuição de tamanho de gotas de emulsão porque glóbulos muito grandes tendem à quebra e glóbulos muito pequenos dificultam a desemulsificação, dispositivos mais avançados para essa etapa são necessários para tornarem possível o uso de emulsões mais estáveis com glóbulos menores.

O método aplicável para a desemulsificação em MLS é a coalescência eletrostática, mas há vários parâmetros que podem ser otimizados para cada tipo de emulsão. Por exemplo, frequências mais altas do campo elétrico alternado, na faixa de 3 a 30 kHz, aumentam a desemulsificação consideravelmente, mesmo a baixas voltagens (1kV), e diminuem a formação de emulsão esponjosa. A onda eletromagnética geradora de campo elétrico mais utilizada para esse fim é a de forma retangular, e os eletrodos devem estar isolados por vidro ou outro isolante para que não haja curto-circuito. O tipo do capacitor utilizado para gerar o campo (cilíndrico, placas paralelas, etc) tem pouca importância e é definido de acordo com os custos (DRAXLER & MARR, 1990).

As variáveis, velocidade de agitação e tempo de permeação devem ser estabelecidas por critérios que incluam uma alta porcentagem de extração, baixa quebra de glóbulos de emulsão e pequeno transporte de água. O aumento da velocidade de agitação durante a permeação acelera a transferência de massa da fase externa para a fase membrana, devido ao maior contato entre o soluto e o transportador, provocado pelo aumento da área superficial disponível e pela redução do filme interfacial. Contudo, o transporte de água também é favorecido e rotações elevadas podem levar à quebra dos glóbulos (SALUM, 1998).

4. EXTRAÇÃO DE ZINCO

Alguns trabalhos têm sido realizados envolvendo a extração de zinco por extratantes organofosforados, a partir de efluentes industriais e soluções sintéticas, empregando-se a técnica MLS. A utilização desse tipo de extratante deve-se à grande afinidade entre os ligantes à base de enxofre e os íons Zn^{2+} , afinidade esta que pode ser discutida com base na teoria de ácidos e bases duros e macios, descrita a seguir.

4.1. Teoria dos Ácidos e Bases Duros e Macios (HSAB)

A teoria dos ácidos e bases duros e macios (*hard and soft acids and bases – HSAB*) se baseia em resultados de estudos sobre constantes de estabilidade de compostos complexos encontrados na literatura, os quais demonstram que alguns tipos de compostos ligantes doadores de elétrons (que atuam como bases de Lewis) formam ligações mais fortes com determinados íons metálicos (ácidos de Lewis).

Os íons metálicos classificados como ácidos duros são, geralmente, cátions menores e de maior carga, cujas nuvens eletrônicas são pouco polarizáveis quando submetidas a um campo elétrico. Esses átomos formam ligações mais estáveis com bases duras, que contêm átomos eletronegativos menores, doadores de pares de elétrons, como F, O e N. Os ácidos classificados como macios, por outro lado, são íons metálicos maiores e mais polarizáveis, muitas vezes com baixos números de oxidação, e que se ligam mais fortemente a átomos doadores mais polarizáveis e menos eletronegativos, como S, Se, P ou As. Existem também grupos de íons que exibem comportamento intermediário, como é o caso dos íons Zn^{2+} .

Pearson sugeriu uma regra, denominada *Princípio de Pearson* ou *Teoria HSAB* para prever a estabilidade de complexos formados entre ácidos e bases: “*ácidos duros preferem se ligar a bases duras e ácidos macios preferem se ligar a bases macias*”. Nas TABELAS 4.1 e 4.2, são apresentadas algumas espécies classificadas, respectivamente, como bases duras e macias e como ácidos duros e macios, segundo o princípio HSAB.

TABELA 4.1 - Classificação de bases duras e macias.

Bases Duras	Bases Intermediárias	Bases Macias
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N Br ⁻ ,	R ₂ S, RSH, RS ⁻
CH ₃ COO ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻	I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻		R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P
ROH, RO ⁻ , R ₂ O		CN ⁻ , RNC, CO
NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄		C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , H ⁻ , R ⁻

FONTE - OSSEO-ASARE, 2006. p.20, v.1.

TABELA 4.2 - Classificação de ácidos duros e macios.

Ácidos Duros	Ácidos Intermediários	Ácidos Macios
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺
Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺	Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺	Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺
Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺	Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , SO ₂	CH ₃ Hg ⁺ , Co(CN) ₅ ²⁻
La ³⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺	Ru ²⁺ , Os ²⁺ , GaH ₃	Pt ⁴⁺ , Te ⁴⁺
Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ , H ₃ Sn ³⁺		
Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺		
Pu ⁴⁺ , Ce ³⁺ , Hf ⁴⁺ , WO ⁴⁺ , Sn ⁴⁺		
UO ₂ ²⁺ , (CH ₃) ₂ Sn ²⁺ , VO ²⁺ , MoO ³⁺		

FONTE - OSSEO-ASARE, 2006. p.20, v.1.

A classificação dos íons em ácidos e bases duros e macios permite prever quais ligantes serão mais adequados para formar complexos com um determinado íon metálico e escolher ligantes que interajam com metais específicos, exibindo constantes de estabilidade muito grandes (OSSEO-ASARE, 2006).

Atualmente, a equipe técnica responsável pelo desenvolvimento de novos extratantes mais específicos para uma dada espécie metálica e, portanto, mais seletivos na operação de extração líquido-líquido, necessita de um conhecimento mais aprofundado da química dos metais para os quais os reagentes estão sendo desenvolvidos e também daqueles que atuam como impurezas no sistema. O desenvolvimento de tais reagentes passa pelo conhecimento de características que,

porventura, possam ser exploradas para se viabilizar a separação desejada. Alguns dos aspectos fundamentais nesse desenvolvimento são: o raio iônico do metal, as diversas geometrias de coordenação que ele pode apresentar em função do ligante, a estabilidade dos complexos formados relacionada à teoria HSAB ou algum outro comportamento que ele possa apresentar em função de sua configuração eletrônica (SALUM & KONZEN, 2007).

4.2. Aplicações

Desde a sua invenção por Norman Li, em 1968, as MLS têm se mostrado extremamente promissoras e com aplicações variadas, quer na indústria, quer na bioquímica e biomedicina (REIS, 1999).

A técnica MLS envolve um grande número de variáveis e parâmetros que devem ser otimizados para cada tipo específico de situação para que, assim, se obtenha maior sucesso na extração. Esse é o principal foco dos trabalhos e artigos publicados, atualmente, na área. A seguir, são apresentados alguns trabalhos empregando as técnicas MLS e extração líquido-líquido, envolvendo a extração de zinco.

A primeira instalação industrial de MLS foi construída pela Lenzing AG, na Áustria, com vista à solução do problema ambiental das águas residuais provenientes da fábrica de fibras de viscose. A instalação processava $75 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de efluente com 500 ppm de zinco em meio sulfúrico e produzia um refinado com 1-3 ppm de zinco. O zinco concentrado na fase interna era recirculado para os banhos de tratamento das fibras após uma etapa de evaporação (DRAXLER *et al.*, 1988).

Antes da instalação industrial propriamente dita, efetuaram-se ensaios em escala piloto durante dois anos, período durante o qual foram otimizados os parâmetros de permeação, sendo o maior problema a seleção do extratante.

Atualmente, um grande número de extratantes está disponível para o uso em processos hidrometalúrgicos (FLETT, 2005). Na TABELA 4.3, são apresentados alguns extratantes da

CYTEC, incluindo o CYANEX[®] 301, utilizado neste trabalho, com algumas características e aplicações.

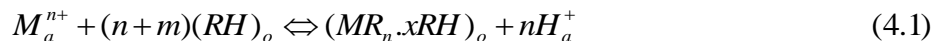
TABELA 4.3 - Diferentes extratantes produzidos pela CYTEC.

Extratante	Fórmula Química	Densidade específica	Solubilidade em água (mg.L⁻¹)	Aplicações (atuais e potenciais)
CYANEX [®] 272	(C ₈ H ₁₇) ₂ P(O)OH	0,92	16	Separação de cobalto de níquel, terras raras, extração de zinco.
CYANEX [®] 301	(C ₈ H ₁₇) ₂ P(S)SH	0,95	7	Extração seletiva de vários metais pesados de metais alcalinos terrosos e manganês.
CYANEX [®] 302	(C ₈ H ₁₇) ₂ P(S)OH	0,93	3	Similar ao CYANEX [®] 272 em desempenho, exceto pelo fato da extração ocorrer em menor pH e do Co ser separado do Mn.
CYANEX [®] 921	(C ₈ H ₁₇) ₃ PO	0,88	< 5	Recuperação de urânio de ácido fosfórico de processos a úmido. Recuperação de ácido acético de efluentes aquosos.
CYANEX [®] 923	R ₃ PO	0,88	< 10	Recuperação de ácidos carboxílicos, fenol e etanol de gases. Separação de Nb de Ta. Remoção de As, Sb e Bi de eletrólitos de cobre. Extração de ácidos inorgânicos.
CYANEX [®] 471X	(C ₄ H ₉) ₃ PS	0,91	3	Recuperação seletiva de Ag. Separação de Pd de Pt. Extração de mercúrio e ouro.

FONTE: FLETT, 2005.

O CYANEX[®] 301 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico), de interesse especial para o presente estudo, é um extratante do tipo catiônico ácido. Extratantes ácidos extraem íons

metálicos, em um processo MLS, segundo o mecanismo de contra-transporte, apresentado na EQUAÇÃO (4.1):

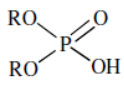
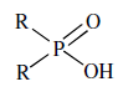
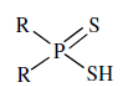
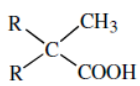


em que M^{n+} é um cátion metálico de valência n , RH é um ácido orgânico e os índices a e o representam as fases aquosa e orgânica, respectivamente. Ácidos dialquil fosfínicos, CYANEX[®] 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) e os tio análogos CYANEX[®] 301 e CYANEX[®] 302 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) monotiofosfínico) extraem íons metálicos pelo mesmo mecanismo citado acima (FLETT, 2005).

Segundo FLETT (2005), o CYANEX[®] 272 é amplamente usado na separação de cobalto e níquel de sistemas sulfúricos, pela técnica de extração líquido-líquido. Isto se deve ao fato de esse extratante ser eficiente em sistemas que contêm baixa relação de concentração cobalto / níquel, e ele ser o único reagente dos ácidos organofosforados que extrai o cobalto seletivamente ao cálcio e magnésio. Segundo esse mesmo autor, o ferro também pode ser separado do zinco usando-se CYANEX[®] 272 como extratante, na extração líquido-líquido, o que o torna atrativo para extração de ferro de soluções de sulfato ácidas. Ao contrário do D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico), que requer uma concentração de 6N de HCl para extrair qualquer ferro co-extraído, o CYANEX[®] 272 pode ser usado no sistema com soluções de ácido sulfúrico relativamente diluídas (150g.L⁻¹). Além disso, solventes que contêm CYANEX[®] 272 são significativamente mais resistentes à oxidação do que os que contêm D2EHPA ou PC-88A (mono-2-etilhexil éster do ácido 2-etilhexil fosfônico).

A substituição do oxigênio pelo enxofre em ácidos organofosforados implica propriedades diferentes na molécula do extratante, como o aumento da acidez. Na TABELA 4.4, são apresentadas as estruturas dos principais extratantes ácidos utilizados comercialmente.

TABELA 4.4 - Extratantes ácidos comerciais usados na extração de metais

Classe	Nome Comercial	Estrutura	Estrutura
Ácido Fosfórico	D2EHPA		$R = \text{CH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
Ácido Fosfínico	Cyanex 272		$R = \text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$
Ácido Ditioposfínico	Cyanex 301		$R = \text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$
Ácido Carboxílico	Versátic 10		$R = (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

FONTE: RITCEY & ASHBROOK, 1984.

REIS & CARVALHO (1993) estudaram a recuperação de zinco a partir de efluentes industriais, utilizando a técnica MLS, empregando monotio e ditio-D2EHPA como extratantes, ECA 4360J como surfatante e Shellsol T como diluente. Esses dois extratantes vêm sendo usados com sucesso na indústria, pois são capazes de separar zinco de soluções sulfúricas contendo outros metais pesados. O ditio-D2EHPA é utilizado para valores de pH próximos de 0,5 e o monotio-D2EHPA para valores de pH entre 1,0 e 1,5.

A fase interna do sistema estudado por REIS & CARVALHO (1993) foi constituída por uma solução de ácido sulfúrico e a alimentação obtida a partir do efluente de uma planta de zinco eletrolítico. As variáveis estudadas foram: concentrações de extratante e de surfatante, razões entre as fases (fase externa / fase interna e fase membrana / fase interna), concentração de ácido na fase interna, temperatura e tempo de permeação.

Para os ensaios realizados utilizando o ditio-D2EHPA como extratante, tempo de permeação de 10 minutos e concentração de ácido na fase interna de 1,5M, verificou-se que um aumento da quantidade de extratante na membrana de 6,5% para 7,5% m/m favoreceu a cinética da etapa de extração devido à maior presença de transportador (extratante), mas acentuou o fenômeno da

osmose provocado pela solvatação dos íons metálicos, resultando em uma fase interna mais diluída.

Aumentando-se a razão fase membrana / fase interna, observou-se um decréscimo na concentração de zinco na fase interna, principalmente para menores concentrações de surfatante na membrana. Aumentando-se a quantidade de extratante de 1,5 para 3,0% m/m, a extração foi mais eficiente. Não foram observados, contudo, efeitos relevantes com a variação da quantidade de surfatante. Sob essas condições experimentais, praticamente não ocorreu osmose.

Mantendo-se constante a razão fase membrana / fase interna, 3,0% m/m de extratante e 2,0% m/m de surfatante na membrana, foram estudados os efeitos do tempo de permeação e da concentração de ácido sulfúrico na fase interna. Percebeu-se que um aumento na concentração do ácido de 1,5 para 2,5M praticamente não influenciou a concentração final de zinco na alimentação, mas diminuiu bastante o acúmulo de zinco na membrana. Mas a osmose também foi aumentada, principalmente para maiores tempos de permeação.

Para a composição da membrana estudada, observou-se quebra de glóbulos após 6 minutos. Com apenas 3% de ditio-D2EHPA e concentração de ácido na fase interna igual a 2,5M, foi possível alcançar uma concentração de zinco abaixo de 5 ppm no efluente e acima de 8 g.L^{-1} na fase interna. Relativamente à co-extração, observou-se que o ditio-D2EHPA formou complexos bastante estáveis com o cádmio, chumbo e cobre. Esses metais ficaram acumulados na membrana e foram mais difíceis de serem reextraídos, quando comparados aos mesmos metais complexados com monotio-D2EHPA.

Nos experimentos com o monotio-DEHPA, percebeu-se que foi mais fácil alcançar altas concentrações de zinco na fase interna, mas houve dificuldade em se diminuir a concentração da fase externa para valores inferiores a 33 ppm. Observou-se também que a concentração final de zinco na fase externa foi bastante influenciada pelo pH do efluente na faixa entre 1,0 e 4,0 em que o equilíbrio de extração é bastante sensível.

Além da concentração de extratante, exploraram-se também os efeitos da quantidade de surfatante na estabilidade da emulsão. O aumento da quantidade de surfatante de 2 para 4% m/m desfavoreceu a cinética e não evitou a quebra. Apenas para concentrações iguais ou superiores a 5% m/m, a estabilidade da emulsão começou a melhorar. De acordo com os dados cinéticos, com 7% m/m de monotio-DEHPA e 1,5 M H₂SO₄ na fase interna, um tempo de permeação de até 3 minutos teve que ser usado para que não houvesse quebra. Nessas condições, concentrações de zinco no efluente de menos de 10 ppm puderam ser alcançadas. O uso da solução H₂SO₄ 2,5 M na fase interna, em comparação com a solução 1,5 M produziu concentrações finais de zinco na fase interna de 12,1 e 11,4g.L⁻¹, respectivamente.

Além da concentração, também foi avaliado o efeito da condição de degradação do surfatante sobre o processo de extração. Medidas de tensão interfacial para um sistema aquoso/orgânico em equilíbrio foram feitas, empregando-se duas amostras de surfatante de um mesmo lote. Observou-se que a fase orgânica preparada com o surfatante aberto há mais tempo apresentava um efeito tensoativo mais elevado quando comparado ao da amostra proveniente do recipiente aberto recentemente. Essas medidas corroboram os resultados relativos à cinética de extração, que se mostrou mais elevada para os sistemas com surfatante envelhecido, uma vez que uma maior atividade tensoativa permite a produção de gotículas menores, aumentando a área para a transferência de massa.

Relativamente à co-extração, observou-se que o ditio-D2EHPA formou complexos bastante estáveis com o cádmio, chumbo e cobre. Esses metais ficaram acumulados na membrana e foram mais difíceis de reextrair quando comparados aos mesmos metais complexados com monotio-D2EHPA.

Em outro trabalho realizado por REIS & CARVALHO (2004) envolvendo a modelagem da extração de zinco por MLS a partir de soluções de sulfato sintéticas, foi utilizado o ditio-D2EHPA como extratante, e foram mantidos o surfatante, o diluente e a fase interna usados no trabalho anterior.

A primeira variável analisada foi a velocidade de agitação da etapa de permeação, tendo sido observado que o seu aumento levava a taxas de extração de zinco mais elevadas. Isso porque quanto mais intensa a agitação, menor é o tamanho dos glóbulos da emulsão e maior é a área interfacial disponível para a transferência de massa. No entanto, no decorrer da mistura, o fenômeno de quebra dos glóbulos da emulsão passa a ocorrer, com perda da fase interna. Outra observação foi que quanto maior o tempo de permeação, maior a concentração de zinco final na fase interna, mas também maior a fração de quebra e, conseqüentemente, maior a perda.

Também foi observado que o pH da fase externa influenciou a taxa de extração, sendo que quanto menor o pH, menor a taxa. Assim, quando o pH da fase externa diminuiu, a cinética tornou-se mais lenta e a resistência à transferência de massa na fase externa tornou-se menos importante.

A concentração de ácido sulfúrico na fase interna também foi alterada (1,5 - 2,5M) para efeito de estudo. Como a diferença entre o potencial químico de íons H^+ entre as duas fases aquosas (interna e externa) é a principal força-motriz na extração de zinco pelo mecanismo de contra-transporte, a taxa de extração aumenta com o aumento da concentração de H_2SO_4 , pois a capacidade da fase receptora aumenta.

Com relação à concentração do extratante ditio-D2EHPA, seu aumento, a princípio, eleva a extração. No entanto, caso haja muito extratante, há um aumento da viscosidade, o que leva à formação de glóbulos maiores. Além disso, o aumento da concentração de extratante favorece também o inchamento, que dilui a fase interna e diminui a eficiência do processo.

O estudo também mostrou que o aumento da concentração do surfatante ECA 4360 não favoreceu a cinética de extração. Essa concentração deve ser mínima, mas suficiente para estabilizar a emulsão, pois quando colocada em excesso causa um aumento na viscosidade, o que faz com que o tamanho dos glóbulos também aumente.

VALENZUELA *et al.* (2005) estudaram a remoção de zinco de um efluente industrial por meio de membranas líquidas surfatantes, utilizando um planejamento fatorial de experimentos como

ferramenta para determinação das variáveis que influenciam significativamente no processo. Avaliou-se o percentual de zinco (II) removido da solução de alimentação (fase externa).

A membrana era composta de PC-88A (extratante) e Span-80 (surfatante), dissolvidos em querosene de aviação. A fase de alimentação consistiu de um efluente industrial ácido contendo zinco (120 mg.L^{-1} de Zn^{2+} , 20 mg.L^{-1} de Cu^{2+}) e a fase interna era composta por uma solução de ácido sulfúrico de concentração 250 g.L^{-1} .

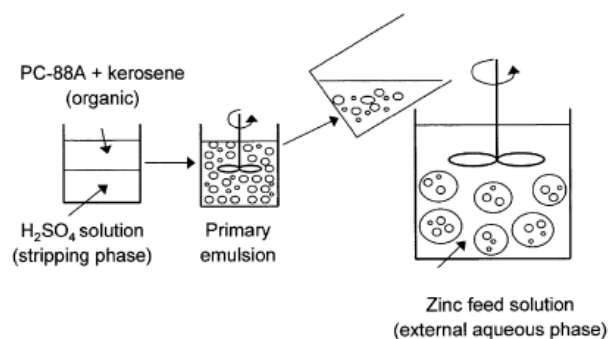


FIGURA 4.1 - Representação esquemática da preparação da MLS.

Foram feitas medições de tensão interfacial, variando-se a quantidade de extratante na fase orgânica, para se obter informações sobre o equilíbrio interfacial de adsorção desse composto e sobre o tipo de interação entre o íon zinco, o surfatante e o extratante. De forma geral, a tensão interfacial diminuiu à medida que a quantidade de extratante aumentou. Contudo, a partir de certa concentração, a tensão interfacial entre as duas fases ficou constante, pois ocorreu uma saturação do composto na interface e a formação de agregados moleculares chamados miscelas. A partir desses resultados, foi confirmado que o extratante possui uma atividade interfacial e que, em alguns casos, torna-se desnecessária a utilização de uma elevada concentração de surfatante na fase orgânica para estabilizar a emulsão.

Na execução do planejamento fatorial, foram utilizados 8 parâmetros que deram origem a 32 experimentos, nos quais foi comprovado que o PC-88A tem uma ótima eficiência de extração, com grau de remoção de zinco de praticamente 100%. Os fatores determinados para o estudo da extração de zinco foram:

- pH da fase aquosa de alimentação (1,5 e 2,5);
- Concentração de surfatante (1,0 e 2,0% m/m);
- Concentração de extratante (3,0 e 5,0% m/m);
- Velocidade de agitação para formação da emulsão primária (1.250 e 1.500 rpm);
- Tempo de agitação da emulsão primária (5 e 10 min);
- Velocidade de agitação para formação da emulsão múltipla (200 e 275 rpm);
- Tempo de agitação da emulsão múltipla (30 e 60 min);
- Razão volumétrica emulsão/fase aquosa de alimentação (1:4 e 1:3).

Esse estudo permitiu definir os fatores que mais afetavam a extração de zinco da solução ácida, e partir dele, foi aplicado um método de superfície de resposta para encontrar os valores ótimos para a remoção do metal. O efeito mais importante na extração do zinco foi o do pH da fase aquosa de alimentação. Quanto maior foi o pH da solução contendo o metal, melhor a extração, pois assim uma concentração pequena de íons hidrogênio está disponível para competir com zinco por espaços na interface. Além disso, sabe-se que a estabilidade do complexo zinco-PC88A é favorecida pela redução da acidez e que há um aumento do gradiente de íons H^+ entre as fases aquosas, elevando a força-motriz para difusão do zinco.

O aumento na concentração de surfatante provocou uma elevação limitada na taxa de extração de zinco. De uma forma geral, a adição de surfatante leva à estabilidade da emulsão por redução da tensão interfacial e a permanência de gotículas emulsionadas por um longo período permite o contato entre metal e emulsão para uma extração mais eficiente. Entretanto, caso a quantidade de surfatante seja muito elevada, pode ocorrer uma redução da taxa de extração devido à competição entre o surfatante e o extratante pela interface.

O aumento na concentração de extratante também provocou um leve aumento na taxa de extração de zinco até certo limite em que, por aumento da resistência interfacial e da competição por sítios na interface, a taxa se reduziu. Também não é interessante utilizar uma quantidade mais elevada de extratante porque a viscosidade do sistema também aumenta, afetando o transporte de massa por difusão.

A velocidade de agitação da permeação também influenciou bastante a extração, sendo que, de forma geral, quanto maior ela era, maior era a taxa de extração do metal. Também foi observado que o aumento da velocidade de agitação na etapa de formação da emulsão primária elevou a extração metálica de forma branda. A explicação para essas observações está baseada no fato de que um nível elevado de agitação leva à formação de gotículas emulsionadas de tamanho reduzido e implica maior área interfacial para reação extrativa. No entanto, agitações muito intensas podem provocar instabilidade e quebra das gotículas. Com relação ao tempo de agitação da emulsificação, seu aumento reduziu de forma branda a extração metálica. No caso da permeação, um tempo maior produziu uma melhoria significativa na extração do zinco.

Observou-se que uma razão volumétrica emulsão/fase aquosa externa maior também melhorou a extração devido à redução do volume de alimentação, fato que promove um melhor contato entre as fases, favorecendo a recuperação do metal.

Concluiu-se que uma alta percentagem de extração do zinco era obtida para valores mais elevados de pH da fase de alimentação e de concentração de surfatante e de extratante na membrana. Além disso, melhores resultados foram encontrados para maiores velocidades de agitação da emulsificação e da permeação e maiores tempos de permeação.

Obteve-se um expressivo enriquecimento do metal na fase interna, que pôde ser alcançado por meio da redução da relação de volumes da fase interna e da fase externa de alimentação.

O valor máximo (99,32%) para extração de zinco foi obtido com 4,45% m/m do extratante PC-88A, velocidade de agitação da permeação de 250 rpm e tempo de permeação de 45 minutos. A partir desse estudo, observou-se a viabilidade da remoção e/ou recuperação de metais a partir de soluções aquosas diluídas, comprovando a potencialidade desse processo de separação em aplicações industriais.

FOAUD & BART (2007) estudaram a extração de zinco por membranas líquidas surfatantes usando um contator de fibra oca (*hollow-fiber contactor - HFC*), um arranjo que, aliado às vantagens da técnica MLS, reduz fenômenos indesejados como a quebra e o inchamento da fase

interna. Segundo eles, a técnica de membranas líquidas pode contribuir para intensificar o processo de extração de zinco, na medida em que utiliza pouca quantidade de solvente e de extratante, em comparação com a técnica convencional de extração líquido-líquido. O ácido di(2-ethylhexil)fosfórico (D2EHPA) é amplamente usado como um extratante seletivo para íons de zinco em se tratando da técnica de membranas líquidas. A fibra oca contém vantagens significativas sobre o contato líquido-líquido convencional para essa separação, porque as perdas e o inchamento são praticamente eliminados mesmo em sistemas com alta concentração na alimentação. Os parâmetros como pH da fase de alimentação, concentração de zinco na alimentação, concentração de extratante, relação de fases A/O, entre outros, foram avaliados nesse estudo. Nesse trabalho, observou-se que a concentração de ácido sulfúrico na fase interna não influenciou fortemente a extração, mas uma quantidade mínima de íons H^+ deve ser usada para proporcionar o gradiente de potencial químico e permitir a extração. A diminuição do pH da fase externa (FE) implicou um aumento da extração de zinco. Foi observado, também, que o grau de extração diminuiu com o aumento da concentração de zinco na fase externa. A partir da análise dos resultados dos experimentos, pôde-se perceber (vide FIGURA 4.2) que um aumento na concentração de extratante na fase membrana implicou um aumento da quantidade desse reagente na interface fase membrana/ fase externa, que leva à formação de mais complexo zinco - extratante, resultando em um aumento na difusão de zinco da fase alimentação para a fase membrana e, conseqüentemente, para a fase interna aquosa. O aumento da razão de fases A/O, fase externa/emulsão, causou uma diminuição na taxa de transferência de íons de zinco.

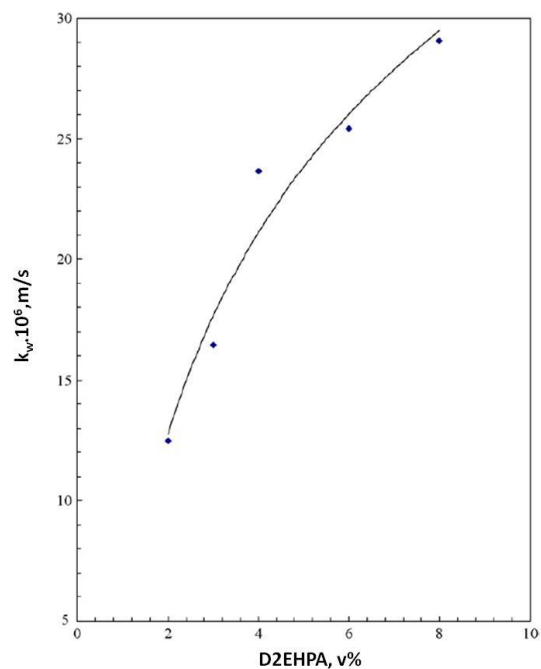


FIGURA 4.2 - Efeito da concentração do extratante sobre o coeficiente de transferência de massa do zinco.

FORTE: FOAUD & BART, 2007.

PARK & FRAY (2008) estudaram a separação de zinco e níquel de efluentes ácidos (concentração inicial desses metais igual a 25 g.L^{-1}), considerando a complexidade da mesma devido à semelhança de propriedades físico-químicas desses componentes. Esses pesquisadores utilizaram a técnica de extração líquido-líquido e TBP, CYANEX[®] 272 e CYANEX[®] 301 foram os extratantes investigados, avaliando-se o grau de separação pelos coeficientes de distribuição, fator de separação e pureza relativa. Em todos os ensaios, observou-se um aumento gradativo do percentual de extração com o aumento da concentração de extratante, sendo que os íons zinco foram mais facilmente extraídos do que os íons níquel. Dentre os extratantes utilizados, o CYANEX 301 demonstrou melhor desempenho no tocante à separação entre zinco e níquel, considerando valores de pH inferiores a 6,0 (vide FIGURA 4.3).

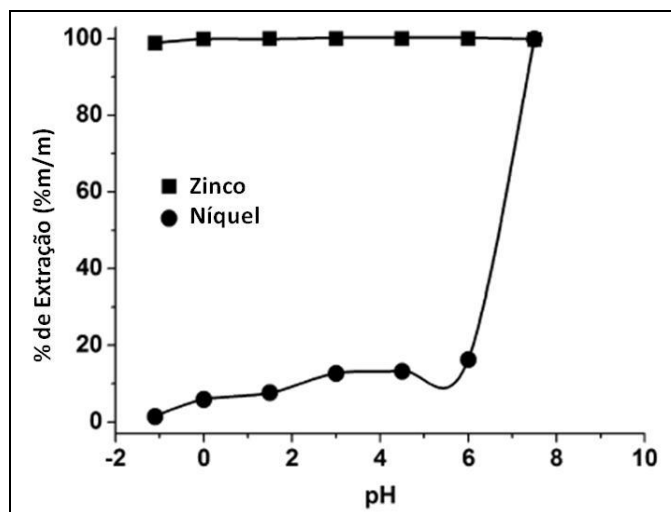


FIGURA 4.3 - Percentual de extração zinco e níquel em função do pH da solução aquosa utilizando CYANEX[®] 301 100 % vol.

FONTE: PARK & FRAY, 2008.

Em tal condição, obtiveram-se extrações superiores a 99% em massa para o zinco e inferiores a 20% para o níquel, além de um fator de separação acima de 2.700 para esses dois metais. Tratando-se de efluentes ácidos, essas condições de operação não exigem ajuste de pH da fase aquosa, o que é vantajoso, avaliando-se os custos e por se tratar de mais uma etapa no processo.

VAZARLIS & NEOU-SYNGOY (1984) estudaram um concentrado de cobre, contendo basicamente calcopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2) e esfalerita (ZnS). Em seu trabalho, foi realizada, inicialmente, a ustulação desse concentrado, seguida da lixiviação com água. O resíduo foi, então, novamente lixiviado com H_2SO_4 1% e o licor obtido, uma solução contendo $19,3\text{g.L}^{-1}$ de cobre, $8,2\text{g.L}^{-1}$ de zinco e $2,7\text{g.L}^{-1}$ de ferro, submetido à extração líquido-líquido com D2EHPA em ciclohexano ou querosene. Os ensaios foram realizados em dois diferentes valores de pH (1,5 e 2,0), para uma concentração de D2EHPA de 1,0 M, relação de volumes fase aquosa/fase orgânica igual a 1:1, tempo de contato entre as fases de 5 minutos e velocidade de agitação de 500 rpm. Em pH 2,0, 94,5% do cobre permaneceu em solução aquosa enquanto todo o ferro e 96,0% do zinco foram extraídos para a fase orgânica, sendo esse o melhor resultado obtido, que gerou um refinado com $18,3\text{g.L}^{-1}$ de Cu e $0,3\text{g.L}^{-1}$ de zinco. A influência da concentração de extratante (de 0,5 a 2,0M) na extração/separação desses metais também foi avaliada, mantendo-se as mesmas condições já citadas e pH 2,0, fato que confirmou a concentração de 1,0M de

D2EHPA como a mais adequada para a separação de cobre dos demais metais. Ferro e zinco presentes no extrato foram, então, separados por uma reextração seletiva. Primeiramente, o zinco foi reextraído com uma solução de H_2SO_4 e o efeito da concentração desse ácido na reextração de zinco e de ferro, para a faixa de concentração de H_2SO_4 entre 0,5 e 3,5 N é mostrado na FIGURA 4.4.

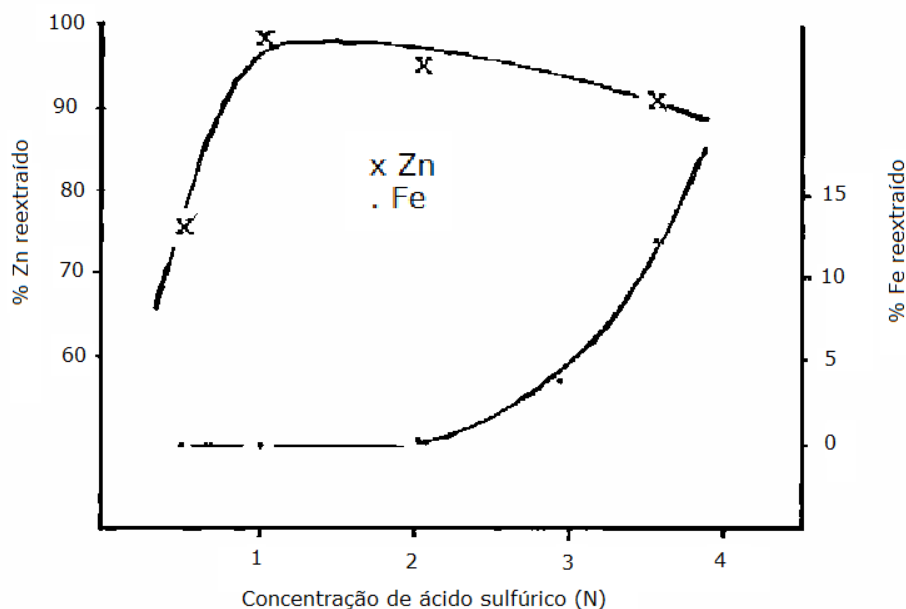


FIGURA 4.4 - Efeito da concentração de ácido sulfúrico na reextração de zinco e de ferro. Condições: relação O/A = 1:1, velocidade de agitação = 500 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 minutos.

FONTE: VAZARLIS & NEOU-SYNGOY, 1984.

Observa-se, por essa figura, que a reextração de zinco é altamente influenciada pela acidez livre da fase aquosa. A melhor seletividade foi obtida para uma concentração de H_2SO_4 1,0N, em que 95% do zinco presente no extrato foram reextraídos. Entretanto, para concentrações do ácido superiores a 1,0N, uma maior quantidade de zinco permaneceu na fase orgânica devido à redução da acidez livre da solução de reextração. O ferro que permaneceu na fase orgânica passou por uma segunda reextração em meio clorídrico e concentrações entre 3,0 a 6,0N de HCl, para um tempo de contato entre as fases de 15 minutos, segundo mostrado na FIGURA 4.5. A extração de ferro se mostrou altamente dependente da concentração de HCl. Elevadas reextrações de ferro só

ocorreram em concentrações muito elevadas de HCl e o melhor resultado foi obtido para uma concentração de 6,0N, em que praticamente todo o ferro foi reextraído. Pelos estudos, verifica-se que o HCl foi mais eficiente que o H₂SO₄ na reextração de ferro. O efeito do tempo de contato entre as fases foi avaliado para a concentração de ácido clorídrico de 6,0N, tendo sido realizados ensaios com 5, 10 e 15 minutos de contato. O tempo de 15 minutos levou a uma extração de 95% do ferro contido no extrato.



FIGURA 4.5 - Efeito da concentração de ácido clorídrico na reextração de ferro. Condição: tempo de contactação = 10 minutos.

FONTE: Vazarlis & Neou-Syngoy, 1984.

KONGOLO *et al.* (2003) estudaram a recuperação do cobalto e do zinco em meio sulfúrico por extração líquido-líquido. A composição da fase aquosa de alimentação era: 1,99g.L⁻¹ de cobre, 1,04g.L⁻¹ de cobalto, 12,58g.L⁻¹ de zinco, 8,39g.L⁻¹ de ferro, 1,57g.L⁻¹ de alumínio, 0,53g.L⁻¹ de cálcio e 0,03 g.L⁻¹ de silício. A amostra foi obtida por lixiviação oxidativa com ácido sulfúrico de uma escória de cobre. O extratante LIX 984 foi utilizado para o cobre e o D2EHPA para cobalto e zinco. Querosene (Shellsol D70) foi utilizado como diluente. Após a extração do cobre, o ferro foi removido da solução por precipitação com CaCO₃ ou NaOH. Cobalto e zinco foram coextraídos e, em seguida, separados por reextração seletiva com ácido sulfúrico, primeiramente

o cobalto, em pH 2,5 e, na seqüência, zinco em pH 1,0. Obteve-se uma recuperação de 95% para o cobre, 90% para o cobalto e 90% para o zinco.

SILVA *et al.* (2004) realizaram um estudo de extração líquido-líquido para a recuperação de alguns metais pesados de lama galvânica lixiviada, de diferentes composições, com ácido sulfúrico. Os extratantes investigados foram D2EHPA e CYANEX[®] 272 em diferentes concentrações. Os estudos realizados são descritos a seguir.

Utilizou-se, primeiramente, uma solução de alimentação constituída de 13,5g.L⁻¹ de cromo, 9,1g.L⁻¹ de cobre, 40g.L⁻¹ de níquel e 7,6g.L⁻¹ de zinco. O estudo partiu de um único estágio de extração, em pH inicial 3,0, três diferentes concentrações de D2EHPA e quatro diferentes tempos de contato entre as fases. Os resultados obtidos demonstram que o zinco foi extraído de forma significativa e que a extração desse metal aumentou com o aumento da concentração do extratante, chegando a 91% de extração com uma concentração de H₂SO₄ igual a 1M. O tempo de contato mostrou ser um parâmetro não relevante ao processo.

Quando a solução de alimentação continha 18g.L⁻¹ de cromo, 12g.L⁻¹ de cobre, 39g.L⁻¹ de níquel e 10,5g.L⁻¹ de zinco, os extratantes utilizados foram D2EHPA 1,0 M e CYANEX[®] 272 1,0 M. Foi estudado o comportamento da extração e da reextração dos metais em função do pH. A solução de alimentação passou, primeiramente, por um estágio de extração em pH 3,0 e, a seguir, foi submetida a um outro estágio em pH 4,0. E observou-se, novamente, uma extração significativa apenas para o zinco, utilizando-se o D2EHPA e o CYANEX[®] 272 como extratantes, um fato evidenciado no segundo estágio.

Finalmente, com uma solução de alimentação constituída de 0,003g.L⁻¹ de cromo, 0,003g.L⁻¹ de cobre, 23,8g.L⁻¹ de níquel e 13,0g.L⁻¹ de zinco, extraíram-se zinco e níquel em dois estágios utilizando D2EHPA como extratante. Primeiramente, o pH foi ajustado para 3,0 com H₂SO₄ e, após a extração de zinco, NaOH foi utilizado para elevar o pH até 6,0 no refinado para se efetuar a extração de níquel. Os extratos carregados em zinco e em níquel foram reextraídos com H₂SO₄ 2,0 M. Pelos resultados, observou-se que a extração de níquel foi de 63% e que a reextração desse metal foi muito baixa. Segundo SARMA & REDDY (2002), a presença de sal

de sódio na solução de alimentação pode resultar em um decréscimo significativo da extração de níquel, verificado principalmente quando o D2EHPA é o extratante utilizado, fato que pode explicar a extração relativamente baixa observada para o níquel no estudo realizado por SILVA *et al.* (2004) nessa última condição.

5. METODOLOGIA

O estudo experimental da extração seletiva de zinco a partir de um efluente ácido proveniente do beneficiamento de caulim foi conduzido utilizando-se a técnica de membranas líquidas surfatantes (MLS), com o objetivo de realizar a recuperação de zinco.

A metodologia utilizada no trabalho consistiu de quatro etapas: caracterização do efluente ácido, avaliação e definição do sistema de extração e das variáveis de estudo, e a condução da etapa experimental.

Com base na literatura revisada (CARAVACA & ALGUACIL, 1991; CYTEC, 2009; COWAN & HO, 1987; FOUAD & BART, 2008; GARDUCCI, 2006; MIRANDA *et al.*, 1997; REISINGER & MARR, 1993; SALUM, 1998; RITCEY & ASHBROOK, 1984), nas análises de caracterização do efluente em questão e em ensaios preliminares, avaliou-se e definiu-se o sistema de extração. Foram realizados ensaios descontínuos de permeação para avaliar os efeitos das variáveis investigadas (concentração de extratante, concentração de surfatante, pH da fase externa e tempo de permeação) sobre a porcentagem de extração de zinco e a co-extração de alumínio e ferro.

5.1. Caracterização do Efluente Ácido

Foi realizada uma filtração simples, para remoção de sólidos, de uma amostra do efluente fornecido pela Caolim Azzi Ltda., utilizando-se papel de filtro faixa branca e polpa de papel. O efluente original estava turvo, contendo resíduos sólidos de coloração branca constituídos, provavelmente, de sílica, material base da composição do caulim.

A amostra filtrada foi enviada para análise química, para identificação da composição do efluente, utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica. Considerou-se a análise de vários elementos (ferro, alumínio, zinco, magnésio, manganês, níquel, cobre, cádmio,

cálcio, cobalto e potássio), mas *a priori* já se sabia que os elementos de concentração mais expressiva eram o zinco, o ferro e o alumínio.

5.2. Avaliação e Definição do Sistema de Extração e das Variáveis de Estudo

O sistema de extração utilizado, neste trabalho, para a extração de zinco por membranas líquidas surfatantes.

TABELA 5.1 - Sistema de extração utilizado.

Fases	Composição	Volume (mL)	Proporção
FI	H ₂ SO ₄ – 1,0M Li ₂ SO ₄ – 0,05M CYANEX [®] 301	20	1
FM	ECA 4360 ESCAID [™] 110	20	1
FE	Efluente Ácido da Caolim Azzi Ltda.	200	10

Como fase interna, escolheu-se uma solução de ácido sulfúrico, visto que o processamento de caulim se dá em meio sulfúrico e por possibilitar uma eficiente reextração de zinco (CARAVACA & ALGUACIL, 1991). Foi utilizada uma solução 1,0M por proporcionar uma elevada concentração de H⁺ na fase interna (pH ~ 0,1), o que favorece a reextração de zinco. O sulfato de lítio, presente nessa fase, foi utilizado como traçador para determinação da quebra da membrana. A escolha foi feita com base nos estudos de SALUM (1998), por não interferir no processo de extração e ser de fácil determinação analítica. A escolha da concentração do traçador (0,05M) também foi feita com base nesse estudo.

O extratante escolhido para compor a fase membrana (FM) foi o CYANEX[®] 301, definido com base em dados da literatura (GARDUCCI, 2006; CYTEC, 2009), que indicam boa eficiência de extração desse reagente para o zinco, com baixa coextração de outros metais, em baixos valores

de pH. Tal condição apresentou-se favorável ao sistema, uma vez que o efluente apresenta pH na faixa de 1,5. As concentrações de extratante avaliadas foram baixas com base no fato de esse reagente extrair o metal na interface externa e ser permanentemente liberado na interface interna. Trabalhos anteriores de extração de metais mostraram que o ECA 4360 apresenta resultados satisfatórios em termos da estabilidade da membrana e transporte menos acentuado de água (MIRANDA *et al.*, 1997; REISINGER & MARR, 1993; COWAN & HO, 1987), tendo sido, assim, a opção de surfatante. O diluente ESCAID™ 110 foi o utilizado neste estudo em vista de sua disponibilidade para realização dos experimentos associada ao fato de se tratar de um diluente muito utilizado comercialmente. Além disso, segundo RITCEY & ASHBROOK (1984), hidrocarbonetos de cadeia alifática apresentam melhores resultados para a extração de zinco.

A fase externa é o efluente, cuja composição é definida pelo processamento do caulim.

A proporção fase aquosa externa / fase membrana / fase aquosa interna (A/O/A = 10:1:1) foi definida com base na literatura (FOUAD & BART, 2008). Já os volumes de cada fase foram definidos com base na proporção escolhida e também nas características do reator disponível e do sistema de agitação, que estabelecem uma boa condição de homogeneização para um volume total de 240 mL.

As condições de emulsificação foram definidas de acordo com o trabalho realizado por SALUM (1998) e estão apresentadas na TABELA 5.2, juntamente com alguns parâmetros utilizados no estudo da permeação de zinco.

TABELA 5.2 - Condições de operação do sistema de extração.

Variáveis	Condições de Operação
Velocidade de agitação na emulsificação	13.000 rpm
Tempo de emulsificação	5 min
Temperatura na emulsificação	25 ± 2°C
Temperatura na permeação	25 ± 2°C
Velocidade de agitação na permeação	150 rpm

São muitas as variáveis que afetam o processo de extração por membranas líquidas surfatantes, como o tempo de permeação, a concentração de extratante, o pH da fase interna e da fase externa, a relação de fases A/O/A, dentre outras. Para o presente estudo, foram analisados parâmetros relacionados à composição das emulsões, além de variáveis de operação, apresentadas na TABELA 5.3 e na TABELA 5.4. Não foi realizado um planejamento fatorial de experimentos, pois, nessa técnica de separação, há uma interação grande entre as variáveis e a variação de comportamento entre dois pontos poder ser muito significativa. É mais adequado se fazer uma varredura de uma determinada variável, na faixa de condições de interesse, para mais de uma condição de algumas variáveis selecionadas.

TABELA 5.3 - Composição das membranas analisadas.

Membrana	Concentração de CYANEX [®] 301 (% m/v)	Concentração de ECA 4360 (% m/v)
A	1	1
B	1	1,5
C	2	1
D	2	1,5
E	3	1
F	3	1,5
G	5	1
H	5	1,5
I	7	1
J	7	1,5
K	10	1
L	10	1,5

Para cada composição de membrana apresentada na TABELA 5.3, analisaram-se as variáveis abaixo, em todos os níveis apresentados na TABELA 5.4.

TABELA 5.4 - Variáveis selecionadas para análise.

Variáveis	Níveis
pH da FE	pH do efluente (~1,5) – 1,0 – 0,5
Tempo de permeação (min)	2 – 4 – 6 – 10 – 20

O pH da fase externa foi escolhido como um dos parâmetros de estudo porque a acidez da fase de alimentação influencia fortemente a extração de zinco, assim como a coextração de outros metais. Para ajustar os valores de pH em níveis inferiores ao do pH do efluente foi utilizado ácido sulfúrico concentrado.

O tempo de permeação foi também um dos parâmetros investigados por afetar não só a extração de zinco como a coextração de outros metais. Além disso, o tempo é fator considerável nos fenômenos de quebra da emulsão que, quando presente, pode acarretar menores extrações e queda na seletividade.

5.3. Procedimento Experimental

Conforme já apresentado no ITEM 3.1.1.1, a técnica de extração por membranas líquidas surfatantes pode ser dividida em quatro etapas: emulsificação, permeação, sedimentação e desemulsificação. O procedimento experimental empregado em cada uma das etapas executadas durante o desenvolvimento do trabalho, a determinação das respostas para o estudo e a metodologia analítica são descritos a seguir.

5.3.1. Emulsificação

A emulsificação foi realizada de acordo com as condições apresentadas na TABELA 5.2, em liquidificador com capacidade para 1,5L, condições de operação estabelecidas nos estudos realizados por SALUM (1998), adotando-se uma agitação de 13.000 rpm, durante 5 minutos, mantendo-se o sistema à temperatura ambiente.

Primeiramente, a fase membrana foi colocada no liquidificador, estabelecendo-se, em seguida, a rotação especificada por um minuto. Com o sistema sob agitação, fez-se, em 10 segundos, a adição da fase interna.

Após a transferência de toda a fase interna para o liquidificador, a agitação foi mantida por mais 5 minutos, sendo esse tempo, segundo SALUM (1998), adequado para a formação de uma emulsão estável e homogênea em termos do tamanho das gotículas dispersas na fase membrana.

O volume mínimo de emulsão a ser preparado para que o liquidificador promova uma agitação eficiente, é de 200 mL, respeitando-se a proporção 1:1 (FM:FI) estabelecida.

5.3.2. Permeação

A etapa de permeação foi realizada em um reator de vidro, com aletas, para que o sistema de agitação fosse mais eficiente, sem zonas de estagnação. O processo de mistura foi promovido por um agitador mecânico, com velocidade de rotação ajustável e hélice de vidro acoplada ao rotor (vide FIGURA 5.1).



FIGURA 5.1 – Reator de vidro utilizado nos ensaios descontínuos de permeação.

O procedimento de permeação envolveu a formação de 240mL de emulsão múltipla em uma proporção de 10: 1 (fase externa : emulsão primária). Primeiramente, foram colocados 200mL de fase externa no reator, posicionando-se a hélice de vidro, de modo a deixá-la parcialmente imersa na solução. Em seguida, fez-se o ajuste do agitador mecânico para a velocidade de 150rpm e adicionaram-se, em 10 segundos, 40 mL de emulsão primária, iniciando-se a contagem de tempo de permeação no início da introdução da emulsão no reator. A permeação foi realizada à temperatura ambiente e o tempo, conforme já mencionado, foi uma das variáveis de estudo. Na FIGURA 5.2, é mostrada a formação da emulsão múltipla.



FIGURA 5.2 - Formação da emulsão múltipla.

5.3.3. Decantação

Decorrido o tempo de permeação, a agitação foi interrompida e o conteúdo do reator deixado em repouso por 10 minutos para permitir a separação das fases, conforme mostrado na FIGURA 5.3.



FIGURA 5.3 - Separação das fases após a permeação.

O volume de fase externa é coletado em proveta de 250mL, tomando-se cuidado para evitar perdas. Após a leitura da medida do volume final de fase externa coletado, o material é filtrado em papel de filtro faixa azul e é retirado um volume de amostra necessário para realizar a análise química e leitura de pH. Tal filtração é necessária para se evitar contaminação da fase externa com fase orgânica, o que pode influenciar os resultados da análise de espectrofotometria de absorção atômica.

A emulsão primária, com fase interna carregada com o metal de interesse, também é coletada em proveta de 250 mL, seu volume anotado e destinada à etapa de desemulsificação.

5.3.4. Desemulsificação

A etapa de desemulsificação da emulsão primária carregada com o soluto é realizada em um coalescedor eletrostático (COEL), desenvolvido por KONZEN (2000), que, ligado a uma fonte de alta tensão, promove a quebra pela aplicação de um campo elétrico de alta intensidade, permitindo uma separação rápida e eficiente das fases que compõem a emulsão. Na FIGURA 5.4, é mostrada uma perspectiva em corte do COEL.

No processo de quebra, a emulsão primária contendo a fase interna carregada com o metal de interesse é transferida para uma proveta de 250mL que é introduzida dentro do COEL, que é ligado e ajustado (tensão igual a 1,0kV e frequência de 11kHz, aproximadamente).

O tempo total de quebra pode variar em função da composição da membrana e das condições operacionais adotadas na etapa de permeação, condições estas que podem levar à obtenção de emulsões carregadas com alta viscosidade e que, dessa forma, podem elevar consideravelmente o tempo de desemulsificação. Neste estudo, a desemulsificação apresentou um tempo médio de 30 minutos.

O fim do processo de quebra é caracterizado pela presença de uma interface aquosa / orgânica bem definida. Os volumes das fases membrana e fase interna carregada foram medidos e as fases transferidas para um funil de separação. A fase interna carregada passou por uma etapa de filtração simples com papel de filtro faixa azul, antes de ser enviada para a análise química, pelo mesmo motivo exposto anteriormente para a fase externa.

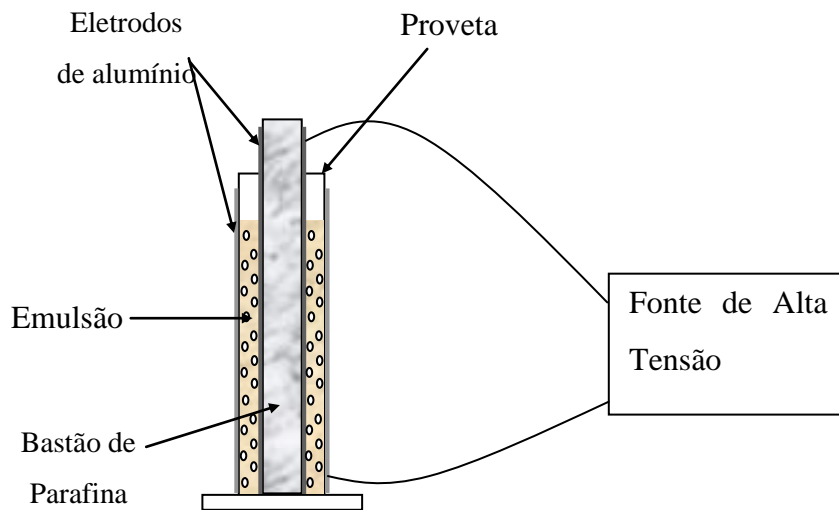


FIGURA 5.4 - Montagem do capacitor cilíndrico (perspectiva em corte).

5.4. Determinação das Respostas

Uma vez finalizadas as etapas relativas ao processo MLS, todas as amostras aquosas foram encaminhadas para determinação da concentração dos metais pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica. Como medida complementar, foi analisada também a variação do pH na fase externa (FE) e fase interna carregada (FIC), para cada tempo de permeação.

A partir das concentrações obtidas experimentalmente, foi possível calcular os percentuais de extração de zinco (% E), de reextração desse metal (% R), de quebra da membrana (% Q) e o percentual de enriquecimento (% Enr) para as condições estudadas, parâmetros escolhidos como respostas para o presente estudo e definidos a seguir.

O percentual de extração (EQUAÇÕES (5.1) e (5.2)) foi calculado com base nos resultados das análises da espectrofotometria de absorção atômica, para o Zn, Fe e Al, elementos presentes em concentrações mais expressivas no efluente.

$$\% E = \frac{m_{extr}^{FE}}{m_i^{FE}} \cdot 100 = \frac{m_i^{FE} - m_f^{FE}}{m_i^{FE}} \cdot 100 \quad (5.1)$$

$$\% E = \frac{[Me]_i^{FE} \cdot V_i^{FE} - [Me]_f^{FE} \cdot V_f^{FE}}{[Me]_i^{FE} \cdot V_i^{FE}} \cdot 100 \quad (5.2)$$

Na EQUAÇÃO (5.1), tem-se que m^{FE} é a massa de metal na fase externa e os subscritos *extr*, *i* e *f* referem-se, respectivamente, ao metal extraído dessa fase, ao metal nela presente inicialmente (antes da permeação) e ao metal presente ao final da extração.

Na EQUAÇÃO (5.2), V_i^{FE} é o volume inicial da fase externa e V_f^{FE} é o volume final da fase externa e $[Me]^{FE}$ é a concentração de metal na fase externa.

Se a variação de volume da fase externa for desprezível, obtém-se o % E, como função apenas das concentrações das espécies na fase externa nas condições inicial e final, conforme mostrado na EQUAÇÃO (5.3).

$$\% E = \frac{[Me]_i^{FE} - [Me]_f^{FE}}{[Me]_i^{FE}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

O percentual de reextração é calculado com base na massa recuperada a partir da fase membrana, segundo mostrado nas EQUAÇÕES (5.4) e (5.5).

$$\% R = \frac{m_{reext}}{m_{ext}^{FE}} \cdot 100 = \frac{m_f^{FI}}{m_{ext}^{FE}} \cdot 100 \quad (5.4)$$

$$\% R = \frac{[Me]_f^{FI} \cdot V_f^{FI}}{[Me]_i^{FE} \cdot V_i^{FE} - [Me]_f^{FE} \cdot V_f^{FE}} \cdot 100 \quad (5.5)$$

Na EQUAÇÃO (5.4), m_{reext} refere-se à massa de metal reextraída da fase membrana para a fase interna, portanto, o sobrescrito *FI* refere-se à fase interna.

Para auxiliar na análise dos resultados, determinou-se o percentual de enriquecimento, uma vez que os cálculos de percentual de extração avaliam apenas a saída de íons da fase externa, mas não a quantidade que foi reextraída para a fase interna. Com o cálculo do percentual de enriquecimento, mostrado pela EQUAÇÃO (5.6), é possível ver o quanto o sistema conseguiu concentrar de cada um dos metais e, com isso, avaliar a seletividade do sistema.

$$\% Enr = \frac{[Me]_f^{FI}}{[Me]_i^{FE}} \cdot 100 \quad (5.6)$$

Nessa equação, $[Me]_f^{FI}$ é a concentração do metal na fase interna carregada após a etapa de permeação.

No caso do percentual de quebra da membrana, a resposta é determinada com base na massa de íons Li^+ inicialmente presente na fase interna, que é transferida para a fase externa em virtude do rompimento das gotículas de fase interna emulsionadas, de acordo com as EQUAÇÕES (5.7) e (5.8).

$$\% Q_m = \frac{m_f^{FE} - m_i^{FE}}{m_i^{FI}} \cdot 100 \quad (5.7)$$

$$\% Q = \frac{[Me]_f^{FE} \cdot V_f^{FE} - [Me]_i^{FE} \cdot V_i^{FE}}{[Me]_i^{FI} \cdot V_i^{FI}} \cdot 100 \quad (5.8)$$

Quando não há Li^+ na fase externa, no início do processo, a EQUAÇÃO (5.8) pode ser simplificada, conforme mostrado pelas EQUAÇÕES (5.10) e (5.11).

$$\% Q = \frac{m_f^{FE}}{m_i^{FI}} \cdot 100 \quad (5.9)$$

$$\% Q = \frac{[Me]_f^{FE} \cdot V_f^{FE}}{[Me]_i^{FI} \cdot V_i^{FI}} \cdot 100 \quad (5.10)$$

Geralmente, em processos de separação, os experimentos apresentam perdas consideráveis de volume das fases, ocorridas na transferência de recipientes e por ocasião de desemulsificações imperfeitas. Além disso, as medições de volume estão sempre sujeitas a erros do operador e erros associados à própria incerteza de medida da vidraria utilizada.

As variações nos valores de volume têm efeito mais significativo nos cálculos que envolvem o volume final da fase interna, V_f^{FI} , dado que as fases internas contêm cerca de 20mL apenas, e que as concentrações finais de Zn são relativamente altas na fase interna ao final da permeação. Dessa forma, perdas de apenas 1,0mL poderiam causar grandes variações nos resultados.

Uma forma de minimizar os erros relativos às perdas de volume durante o processo envolve a determinação dos volumes corrigidos, ou seja, os volumes que seriam medidos experimentalmente se não houvesse perdas e se a separação na desemulsificação fosse completa, uma correção feita em termos do balanço de massa para o lítio, usado como traçador.

5.5. Metodologia Analítica

As determinações analíticas dos elementos ferro, alumínio, zinco, magnésio, manganês, níquel, cobre, cádmio, cálcio, cobalto e potássio foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica, cujos princípios encontram-se descritos no ANEXO A.1, em espectrofotômetro de absorção atômica – GBC – modelo Avanta PM.

5.6. Materiais e Equipamentos

No estudo em questão, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Liquidificador Walita Firenze;
- Agitador mecânico – Fisatom – modelo 713 D;
- Agitador magnético com aquecimento – FANEM – modelo 258;

- pH-metro digital – CORNING – modelo 430;
- Balança analítica – OHAUS – modelo Adventurer;
- Balança MARTE de precisão;
- Cronômetro Technos – modelo Cronus 1/100;
- Relógio Polar – modelo RS100;
- Desemulsificador eletrostático – COEL (Protótipo);
- Espectrofotômetro de absorção atômica – GBC – modelo Avanta PM;
- Reator de vidro com torneira de teflon, com 9,0 cm de diâmetro interno e 15 cm de diâmetro externo, 12 cm de altura e capacidade nominal para aproximadamente 750 mL, acoplado a uma hélice de vidro de 19 cm de comprimento, com três pás de vidro inclinadas com um ângulo de 45°, com um comprimento de aproximadamente 2,7 cm cada, igualmente espaçadas.

Todos os reagentes foram utilizados conforme fornecidos pelo fabricante. Foram eles:

- Ácido Sulfúrico P.A. - A.C.S. – Synth;
- Sulfato de lítio monohidratado P.A. – Vetec;
- ECA 4360 – da Exxon Chemicals S/A, uma poliamina não iônica utilizada como surfatante, com densidade 0,9213, viscosidade 97 cSt, a 100°C, contendo 2,13% em massa de nitrogênio;
- CYANEX[®] 301 – Cytec [®], ácido dialquil ditiofosfínico, utilizado como extratante, com densidade igual a 0,95 e viscosidade igual a 78 cP, a 24°C, solubilidade em água igual a 7mg.L⁻¹ e fórmula química estrutural apresentada pela FIGURA 5.5;

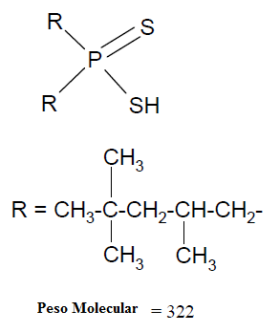


FIGURA 5.5 - Fórmula química estrutural do extratante CYANEX[®] 301.

- ESCAIDTM 110 – Exxon Mobil Chemical, utilizado como diluente, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, hidrogenada, com densidade (20/4°C) entre 0,7860 e 0,8150g.mL⁻¹ e viscosidade a 37,8°C de 1,4 a 2,0 cSt;
- Soluções tampão pH = 4,0 e pH = 7,0, da Vetec.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do trabalho.

O foco dos experimentos foi a avaliação da influência do pH da fase externa, da concentração de extratante utilizada na fase membrana, para duas diferentes concentrações de surfatante, e do tempo de permeação sobre a recuperação seletiva de zinco presente no efluente ácido resultante do beneficiamento do caulim. Como principais variáveis-resposta, foram adotados os percentuais de extração, de reextração de zinco, ferro e alumínio e o percentual de enriquecimento da fase interna em termos dessas espécies. Outros parâmetros auxiliares usados na avaliação do sistema foram os percentuais de quebra da membrana e a medida do pH final da fase externa.

6.1. Caracterização do Efluente

O efluente cedido pela Caolim Azzi Ltda. foi caracterizado por meio da técnica de espectrofotometria de absorção atômica, para verificar os elementos metálicos presentes na amostra. Os resultados obtidos encontram-se na TABELA 6.1.

Observa-se, pelos resultados, que os elementos que apresentaram concentrações mais significativas foram o zinco, o ferro e o alumínio, sendo, portanto, estes os metais enfatizados no presente estudo. Os valores constantes na TABELA 6.1, para esses elementos, correspondem a uma média de 36 análises, visto que, para cada série de ensaios realizados, foi efetuada a caracterização do efluente, a título de comparação.

TABELA 6.1 - Determinação dos principais íons metálicos presentes no efluente do processamento do caulim e respectivos limites padrões de lançamento estipulados pela Resolução CONAMA 357 (17/03/2005).

ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO (mg.L ⁻¹)	LIMITE PADRÃO DE LANÇAMENTO (mg.L ⁻¹)
Zn	718	5
Fe	394	15
Al	244	Não informado
Mg	12,0	Não informado
Mn	31,0	Não informado
Ni	0,218	2
Cu	0,0690	1
Cd	< 0,0200	0,2
Ca	45,0	Não informado
Co	2,00	Não informado
K	26,0	Não informado

Na FIGURA 6.1, é mostrada a variabilidade dos resultados obtidos nas análises desses três elementos. As análises indicaram uma concentração de zinco no efluente cerca de 100 vezes acima do permitido pela legislação para descarte (BRASIL, 2005; MINAS GERAIS, 1986), mas relativamente baixa para se utilizar técnicas convencionais de separação. Estes resultados reforçam a hipótese da viabilidade do uso da técnica de Membranas Líquidas Surfatantes para a recuperação de zinco pela capacidade de extrair espécies presentes em uma dada solução em baixas concentrações, a fim de recuperá-las seletivamente, associada ao baixo inventário de reagentes necessário para sua aplicação.

O pH do efluente também foi avaliado, obtendo-se um valor médio igual a 1,5 e desvio padrão igual a 0,073.

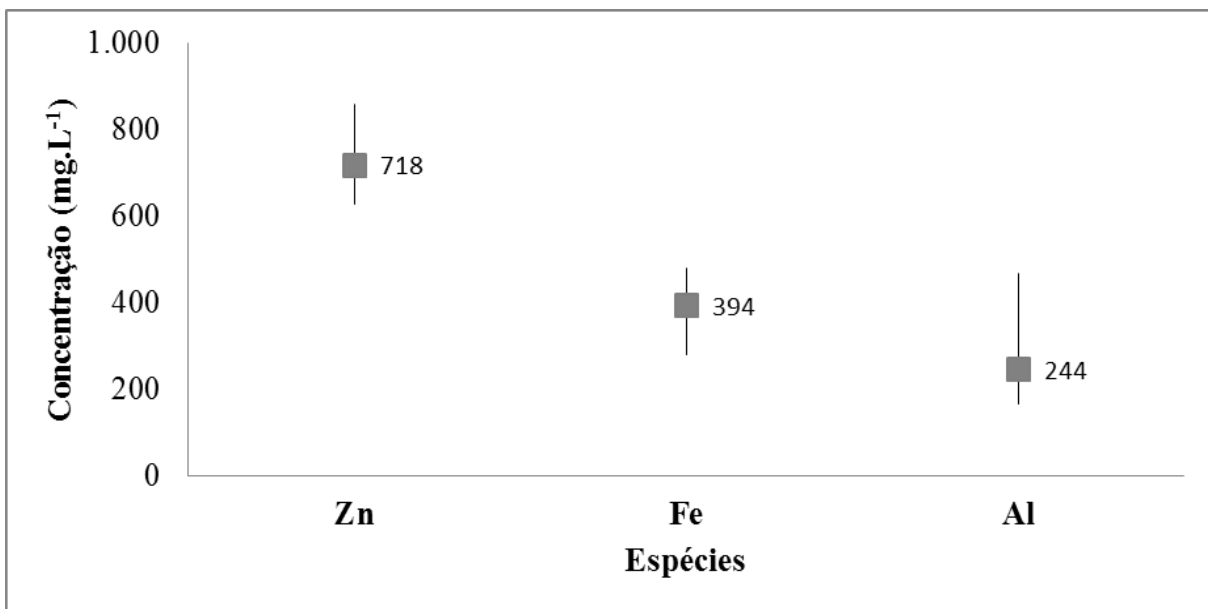


FIGURA 6.1 - Variabilidade dos resultados de análise química das concentrações das espécies metálicas Zn, Fe e Al presentes no efluente ácido.

6.2. Análise da Variação do pH da Fase Externa nos Ensaios de Extração por MLS

Nos ensaios de permeação, foi feito um acompanhamento do pH da fase externa ao longo do experimento, para se verificar a necessidade de se adicionar uma solução tampão na fase externa ou se adicionar uma base para se manter o pH constante, de modo a evitar uma diminuição na força-motriz do sistema, e também uma alteração do pH, que poderia reduzir a eficiência de extração, por exemplo, pela formação de espécies não desejáveis.

De acordo com CYTEC (2009), o pH ótimo da fase externa na extração de Zn^{2+} , em meio sulfúrico, com o CYANEX[®] 301, extratante utilizado no presente trabalho, se encontra na faixa de 0,5 a 2,0, estando assim, os valores de pH investigados (0,5, 1,0 e 1,5 (pH do efluente)) dentro de tal faixa. Segundo o mecanismo de contra-transporte, que descreve a extração desse metal em meio ácido (MARR & KOPP, 1982), representado na FIGURA 6.2, o pH da fase externa sofre uma redução com o decorrer da extração, em virtude da liberação de íons H^+ para essa fase na

interface fase externa/fase membrana. Portanto, sem o controle de pH, era de se esperar um abaixamento no pH inicial da fase externa.

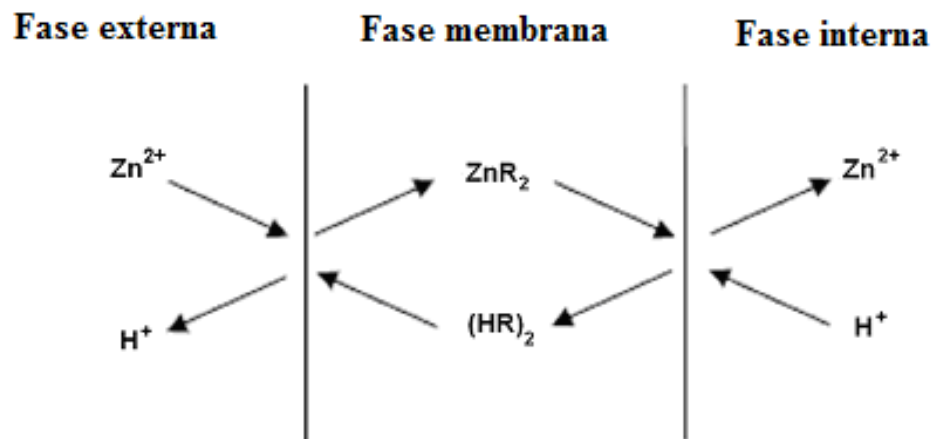


FIGURA 6.2 - Mecanismo de contra-transporte para a extração de zinco em meio ácido.

Por esse motivo, foi feito um acompanhamento da variação dos valores médios de pH da fase externa em função do tempo de permeação, envolvendo todos os experimentos realizados para cada um dos tempos de permeação investigados. Os resultados encontram-se na FIGURA 6.3. Constatou-se que o pH permaneceu praticamente inalterado. As variações do pH foram pequenas provavelmente devido à pequena quantidade, em massa, dos metais na fase externa (concentração da ordem de $mg.L^{-1}$) e, conseqüentemente, da pequena quantidade de íons H^+ transportados para a fase externa. Sendo assim, durante todo o trabalho, não foi efetuado o controle do pH da fase externa nos ensaios descontínuos de permeação.

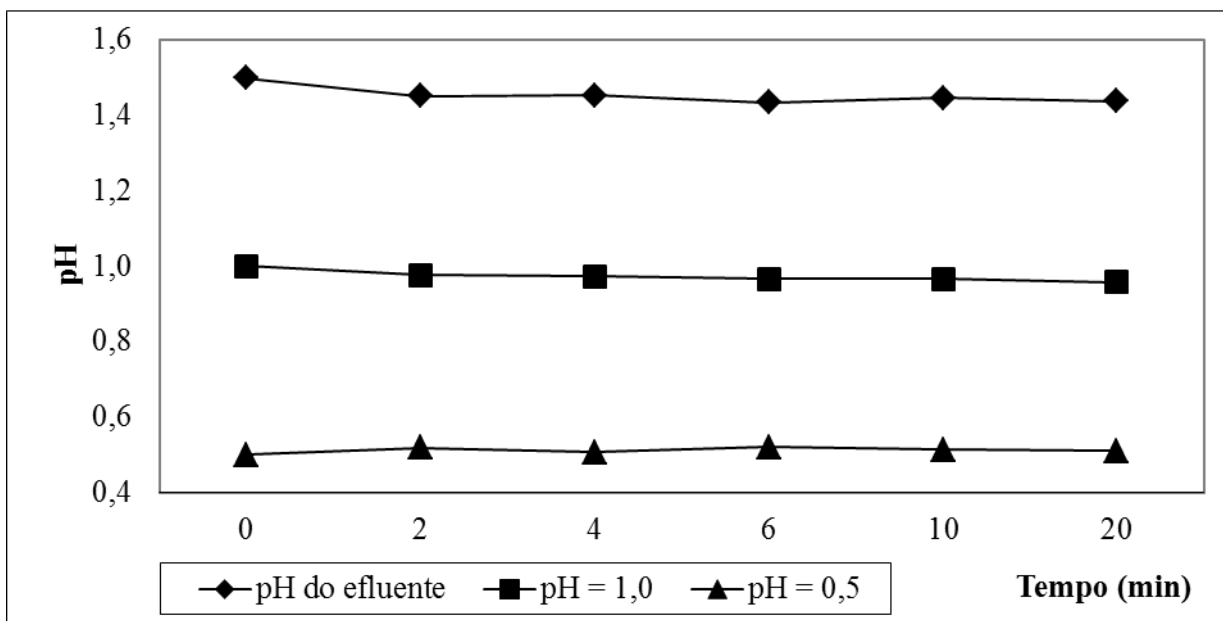


FIGURA 6.3 - Variação dos valores médios de pH da fase externa em função do tempo de permeação (concentração de surfatante = 1% m/v).

6.3. Influência da concentração de extratante na fase membrana em função do tempo de permeação

Os experimentos foram realizados com o intuito de avaliar a eficiência de extração de zinco, bem como a seletividade desse processo, com a evolução do tempo, para as seguintes concentrações do extratante CYANEX[®] 301: 1%, 2%, 3%, 5%, 7% e 10% m/v. Para esses experimentos, foram mantidos fixos os seguintes parâmetros: concentração de surfatante, ECA 4360 (1% m/v ou 1,5% m/v), velocidade de agitação (150 rpm), temperatura (ambiente = $25 \pm 2^\circ\text{C}$) e relação de fases A/O/A (10:1:1).

Os efeitos da variação da concentração do extratante na fase membrana, aliada a diferentes tempos de permeação, foram avaliados nos valores de pH apresentados a seguir.

6.3.1. Ensaios realizados no pH do efluente ($\text{pH} = 1,5 \pm 0,073$)

Concentração do surfatante ECA 4360 = 1,0% m/v

Os resultados apresentados na FIGURA 6.4 mostram a variação do percentual de extração de zinco, metal foco do presente estudo, com a evolução do tempo de permeação. Os ensaios foram realizados em pH da fase externa igual a 1,50 (valor médio), que é o pH natural do efluente, e fase membrana contendo 1% m/v do surfatante ECA 4360.

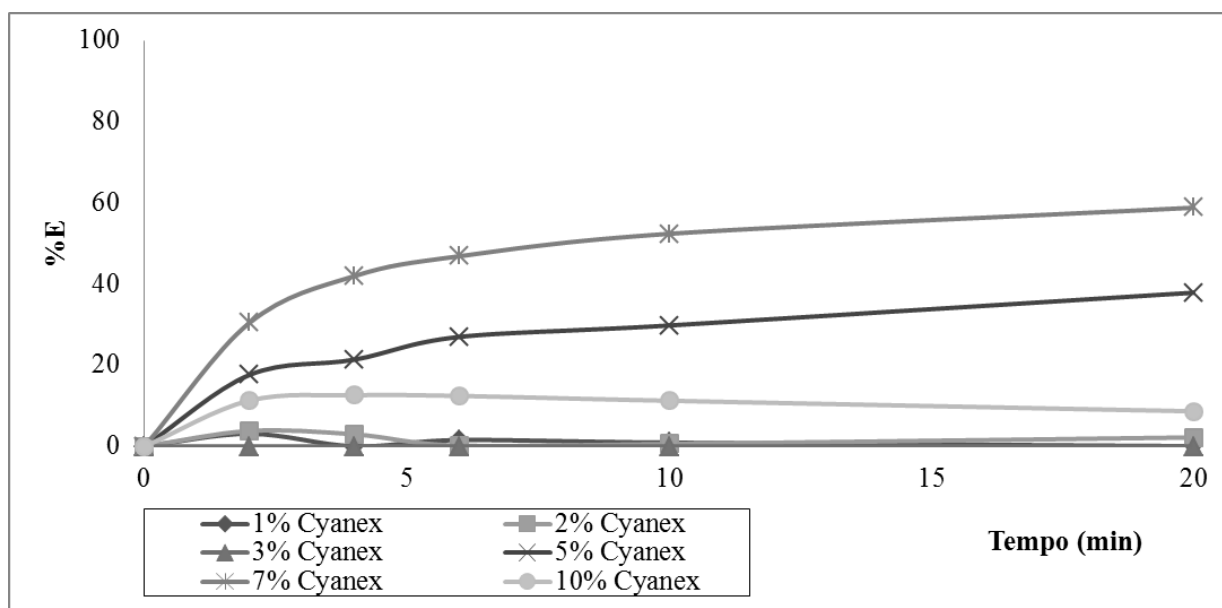


FIGURA 6.4 - Percentual de extração de zinco para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em $\text{pH} = 1,5$ (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Pela figura, observa-se que o percentual de extração de zinco é mais significativo a partir da utilização de uma concentração do extratante de 5% m/v, tornando-se ainda maior para a concentração de 7% m/v. Isto pode ser explicado pelo aumento na concentração desse reagente na interface fase membrana / fase externa, fato que leva a uma maior formação do complexo zinco / extratante. Além disso, por estar presente em maior concentração, esse reagente, que tem propriedades interfaciais e ajuda a estabilizar a membrana, encontra-se mais disponível para

realizar seu papel de extrator, resultando em um aumento nos percentuais de extração de zinco (FOUAD & BART, 2008).

Um comportamento atípico foi observado para a curva que representa a extração com 10% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana. O percentual de extração para essa condição é inferior ao verificado para 5% m/v de CYANEX[®] 301. Isto se deve, provavelmente, à co-extração de alumínio observada para essa concentração de extratante, que pode interferir na disponibilidade de moléculas de extratante destinadas à extração do zinco. Além disso, o aumento da concentração de extratante leva a um aumento da viscosidade da membrana, o que altera a difusividade dos complexos formados. Tais questões serão, novamente, abordadas mais à frente.

Avaliando-se, agora, os tempos de permeação para as diferentes concentrações de CYANEX[®] 301 analisadas, observa-se, pela FIGURA 6.4, que essa variável só demonstra um efeito significativo a partir de concentrações de extratante superiores a 3% m/v. Para 5 e 7% m/v de CYANEX[®] 301, que são as concentrações que levaram aos melhores resultados e, portanto, que constituem as condições de interesse para o presente estudo, tem-se que há um aumento da extração de zinco com o aumento do tempo de permeação, pois maior é o contato entre as fases, e maior o tempo que o complexo formado na interface externa tem para se difundir para a interface interna, regenerando o solvente na fase membrana. Para ensaios com 5% m/v de CYANEX[®] 301, o percentual de extração de zinco chega a 38% e, para ensaios com 7% m/v de CYANEX[®] 301, atinge 59%, com 20 minutos de permeação. O melhor resultado, dentre as condições avaliadas, foi obtido com uma fase membrana constituída por 7% m/v de CYANEX[®] 301, para 1% m/v de ECA 4360 e um tempo de permeação de 20 minutos. No entanto, cabe ressaltar que o tempo de 20 minutos de permeação foi insuficiente para a operação em estágio único, tanto para 5 quanto para 7% m/v de extratante, fato observado pelo caráter ascendente das curvas obtidas. Para a concentração de 10% de extratante, verifica-se, a partir de 6 minutos de permeação, uma pequena diminuição na extração de zinco, que, conforme será mostrada mais à frente, pode estar associada ao aumento na extração de alumínio.

As baixas extrações de zinco verificadas para as membranas com 1%, 2% e 3% m/v de CYANEX[®] 301 se devem, provavelmente, à baixa disponibilidade de reagente para efetuar a

extração. Pode ocorrer, ainda, em vista da baixa concentração de surfatante utilizada (no caso 1% m/v ECA 4360), de parte das moléculas de extratante migrarem para as interfaces externa e interna para auxiliar na estabilização da membrana.

Com base no exposto, pode-se dizer que, na concentração de surfatante de 1% m/v, os maiores percentuais de extração de zinco foram obtidos para as condições de 5% e 7% m/v de CYANEX[®] 301 presentes na fase membrana. Assim, são, também, avaliados, conforme mostrado mais à frente, os resultados de seletividade, reextração e quebra da membrana para essas condições, com o intuito de se definir a concentração de extratante na fase membrana mais adequada para o objetivo almejado. Ressalta-se que a seletividade será analisada também em comparação à condição de 10% m/v de extratante, mostrando a questão da co-extração de alumínio nessa condição.

Nas FIGURAS 6.5 a 6.7, são mostradas as curvas de extração de zinco e co-extração de ferro e alumínio, para fases membranas com 5%, 7% e 10% m/v de extratante, respectivamente.

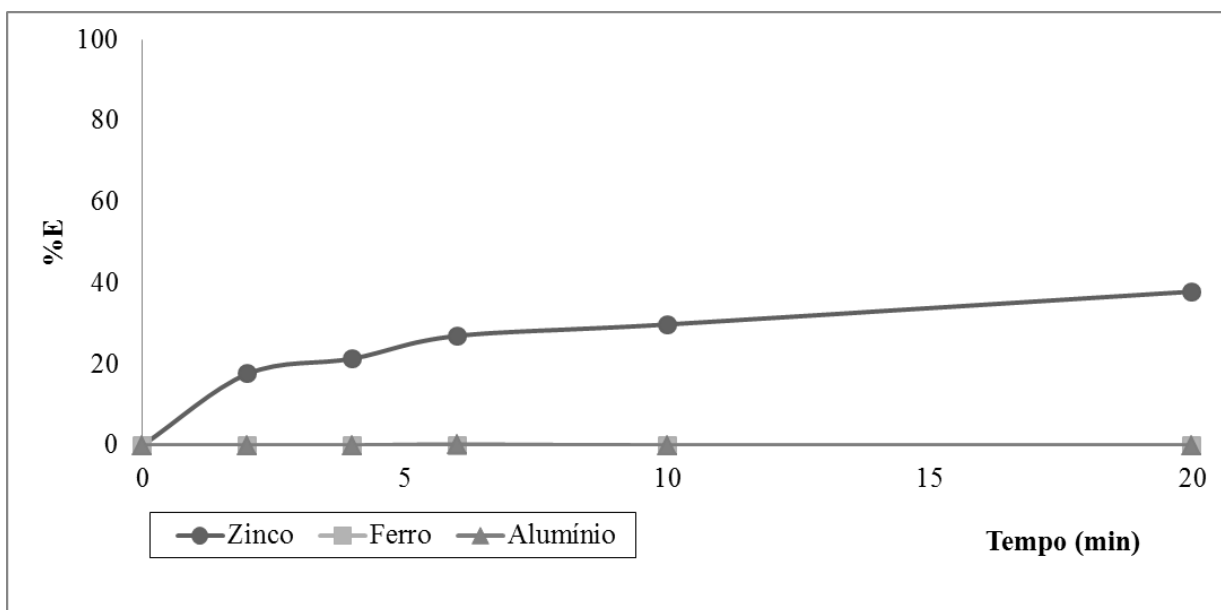


FIGURA 6.5 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

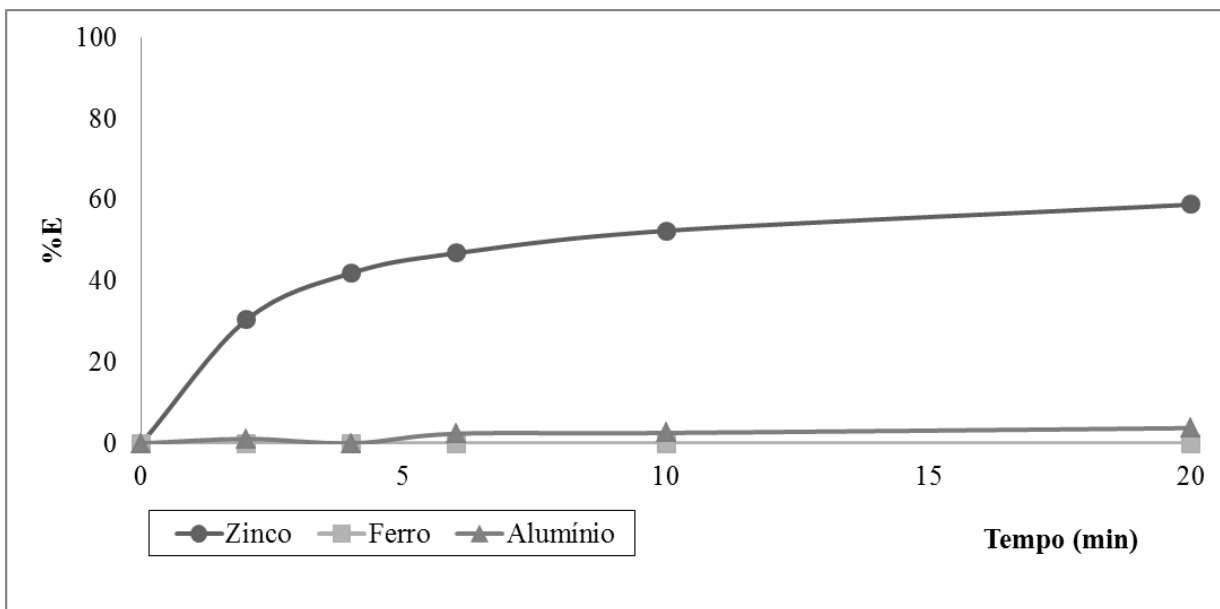


FIGURA 6.6 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

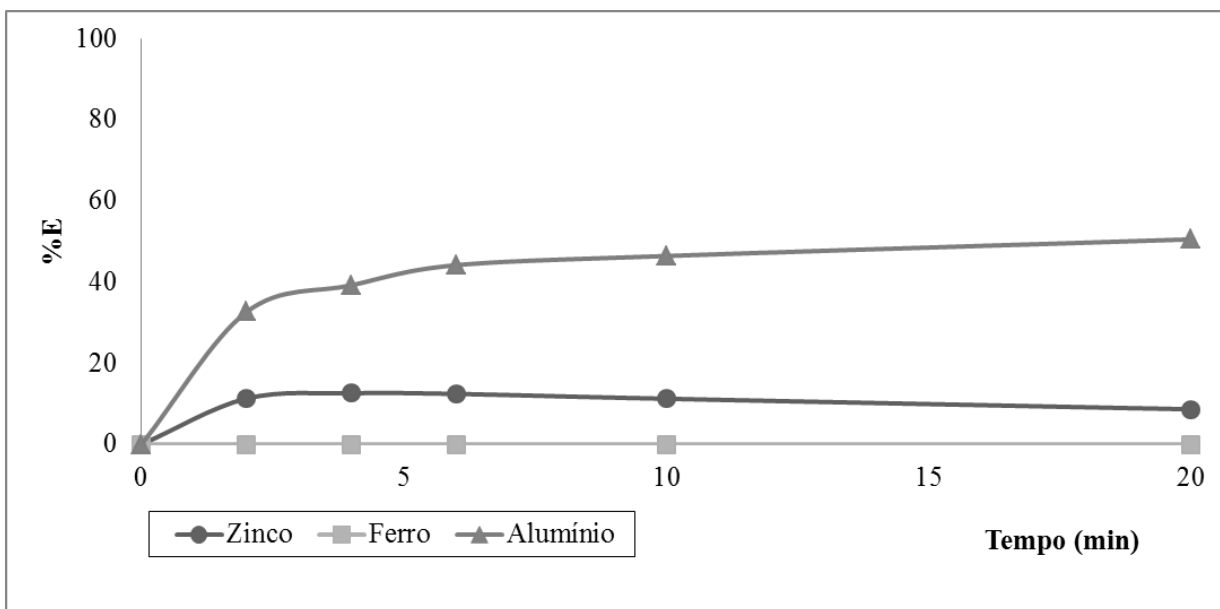


FIGURA 6.7 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 10% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Para concentrações de CYANEX[®] 301 de 5 e 7% m/v, observa-se que as co-extrações de ferro e de alumínio foram desprezíveis, um fato relevante visto que a seletividade é objeto de interesse. Essa seletividade pode ser explicada pela teoria HSAB (teoria dos ácidos e bases duros e macios, discutida anteriormente no ITEM 4.1).

O zinco, um ácido intermediário, deve estar se comportando como um ácido macio e, de acordo, com a teoria HSAB, apresenta uma maior afinidade pelo CYANEX[®] 301 que, pela presença de átomos ligantes de enxofre em sua cadeia, é uma base macia. Dessa forma, os átomos de enxofre, os quais possuem orbitais *d* vazios, aceitam elétrons *d* provenientes do zinco, ocorrendo a retrodoação π dos elétrons dos orbitais *d* do zinco para os orbitais *d* do enxofre. Fenômenos de retrodoação como esses aumentam muito a estabilidade da ligação química de complexação entre extratantes contendo enxofre e íons metálicos divalentes de transição *3d* livres, como o zinco (TAIT, 1993; SOLE & HISKEY, 1995; SALUM, 1998; GARDUCCI, 2006).

Em 1995, SOLE & HISKEY fizeram um estudo comparativo da extração de cobre, também com número de oxidação igual a +2, com três extratantes (CYANEX[®] 272, CYANEX[®] 301 e CYANEX[®] 302). A extração completa de cobre com CYANEX[®] 302 e CYANEX[®] 301 ocorreu em valores de pH menores que zero. O CYANEX[®] 272 formou um complexo mononuclear com o cobre, de estrutura quadrática planar, correspondendo à estequiometria $\text{Cu}(\text{HA}_2)_2$, em que *A* representa o ligante R_2PO_2 . Por outro lado, a extração do mesmo íon por CYANEX[®] 302 e pelo CYANEX[®] 301 envolveu a redução do íon metálico a Cu (I) e a oxidação dos ligantes a espécies dissulfeto. Foi demonstrado que complexos oligoméricos multinucleares de cobre foram formados, nos quais os ligantes faziam uma ponte entre os metais centrais, conforme mostrado na FIGURA 6.8.

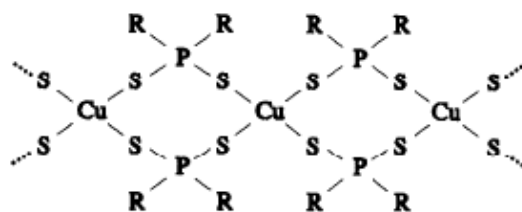


FIGURA 6.8 - Estrutura proposta para o complexo oligomérico de cobre com CYANEX[®] 301.

O aumento da estabilidade dos complexos com os tio-ligantes pôde ser explicado em termos de ligações π , devido à presença de orbitais d livres, no átomo doador.

A queda no percentual de extração de zinco observada para os ensaios em que foi utilizada uma concentração de CYANEX[®] 301 de 10% m/v está associada, conforme já dito, a uma co-extração de alumínio (vide FIGURA 6.7), que compete com o zinco, desfavorecendo a sua extração. Essa co-extração não foi verificada para concentrações mais baixas do extratante. Em termos mássicos, a quantidade de alumínio extraída, mesmo na condição em que se tem a maior extração de alumínio (20 minutos de permeação), é pouco representativa, sendo de aproximadamente 25mg de alumínio (51% de extração a partir de uma massa inicial de 48,8mg de Al, presente em 200 mL de uma fase externa contendo 244 mg.L⁻¹ de alumínio).

Para se discutir esse resultado, é importante se analisar a reextração das espécies complexadas na fase membrana. A reextração refere-se à quantidade mássica extraída de metal da fase externa que efetivamente transfere-se para a fase interna. Por esse parâmetro, avalia-se a estabilidade dos complexos metal / extratante formados na fase membrana. Nas FIGURAS 6.9 a 6.11, são mostrados os percentuais de reextração de zinco, ferro e alumínio obtidos quando se utiliza uma fase membrana composta por 5%, 7% e 10% m/v de CYANEX[®] 301, respectivamente, em função do tempo de permeação.

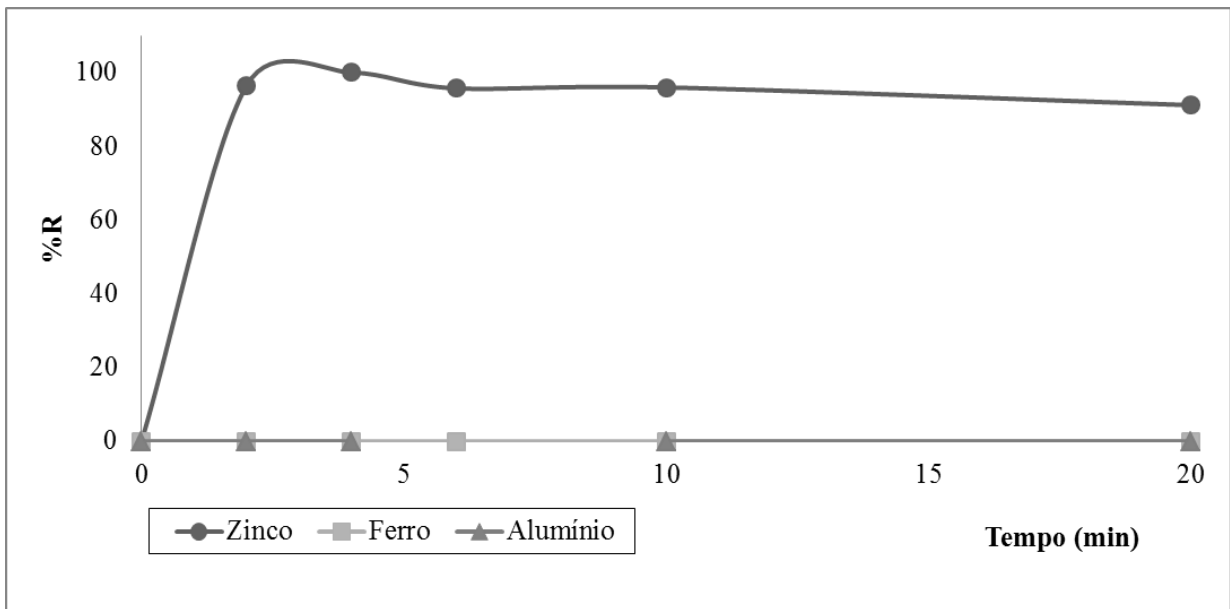


FIGURA 6.9 - Percentual de reextração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

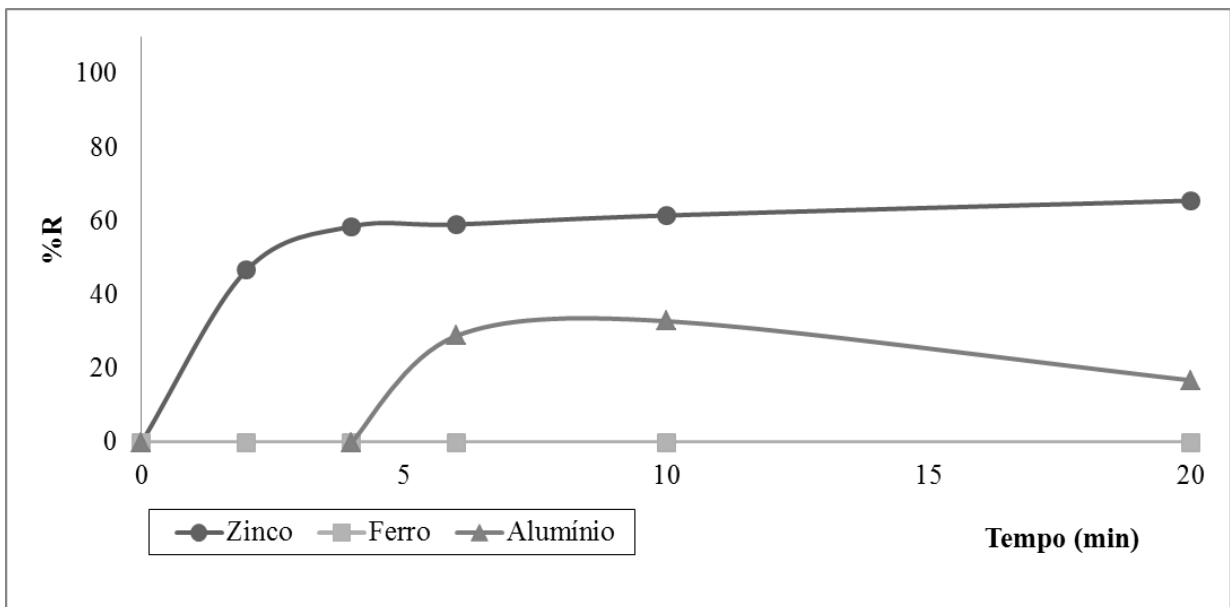


FIGURA 6.10 - Percentual de reextração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

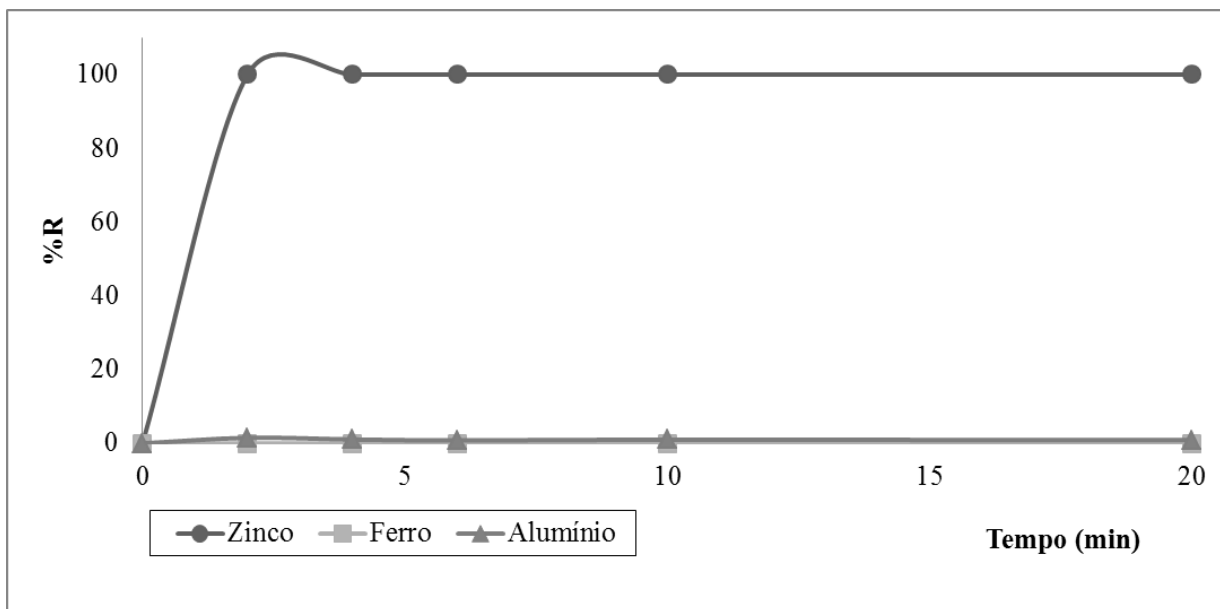


FIGURA 6.11 - Percentual de reextração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 10% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Avaliando-se os dados para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301, observa-se que a reextração de zinco apresenta resultados próximos a 100%, valores que demonstram que praticamente todo o zinco extraído da fase externa é transferido para a fase interna, em todos os tempos de permeação estudados. Não houve reextração de outros metais.

Para 7% m/v de CYANEX[®] 301, o percentual de reextração (vide FIGURA 6.10), em seus patamares mais elevados, foi de 60 a 66%. O fato de não se ter reextraído todo o zinco da fase membrana pode estar associado a uma concentração relativamente baixa de H₂SO₄, ou melhor, a uma baixa força iônica da fase interna, face ao aumento da quantidade de zinco extraído em comparação à concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301. Foi observada, também, a reextração de alumínio, que apesar de ter atingido valores máximos em torno de 32%, pode ser considerada desprezível, visto que a extração desse metal foi extremamente baixa (vide FIGURA 6.6), em torno de, no máximo, 3,7%, que cai dentro do erro experimental. Em termos mássicos, tem-se que uma concentração inicial de alumínio de 244 mg.L⁻¹, para um volume de fase externa de 200 mL, corresponde a uma massa inicial de 48,8 mg desse metal; uma extração de 3,7% a uma massa de 1,8 mg e uma reextração de 32% a uma massa de 0,58 mg. Ressalte-se, portanto, que

esses valores de 32% foram obtidos ao se tratar dados envolvendo divisões de números muito pequenos, em que quaisquer pequenas variações de resultado impactam o percentual.

Para 10% m/v de CYANEX[®] 301, o complexo formado entre o extratante e o alumínio na fase membrana não foi reextraído e o complexo de zinco foi totalmente reextraído, o que indica uma elevada estabilidade do complexo de alumínio, formado nesse pH (1,5). Isto parece explicar a extração preferencial de alumínio em detrimento do zinco para essa condição de extratante. Acredita-se que o complexo alumínio-extratante seja mais estável que o complexo de zinco, sendo, com isso, extraído preferencialmente, justificando, assim, a reextração apenas do zinco. Com relação ao fato da co-extração de alumínio ter sido observada apenas para uma concentração elevada de extratante, acredita-se que ela esteja associada ao tipo de complexo formado. Sendo o alumínio um metal com o número de oxidação +3, é provável que a reação se dê com um número maior de moléculas de extratante do que no caso do zinco e, por esse motivo, essa reação seja favorecida apenas em condição de concentração de extratante mais elevada. Se for fato que o alumínio necessita de mais moléculas de extratante para se complexar, sobrarão menos reagente para complexar as demais espécies. Além disso, o fato de se utilizar uma maior concentração de extratante leva a uma fase membrana mais viscosa, o que se intensifica se os complexos formados na fase membrana forem volumosos. O aumento da viscosidade dificultaria a permeação de outras espécies, incluindo a de zinco.

Para se chegar à melhor condição para a concentração de extratante na fase membrana, os resultados obtidos, para as condições de 5% e 7% m/v desse reagente, foram analisados também em termos do percentual de enriquecimento e de quebra da membrana. Nas FIGURAS 6.12 e 6.13, são mostrados os percentuais de enriquecimento da fase interna, em termos do zinco, ferro e alumínio, em função do tempo de permeação, para as concentrações de CYANEX[®] 301 de 5 e 7% m/v, respectivamente.

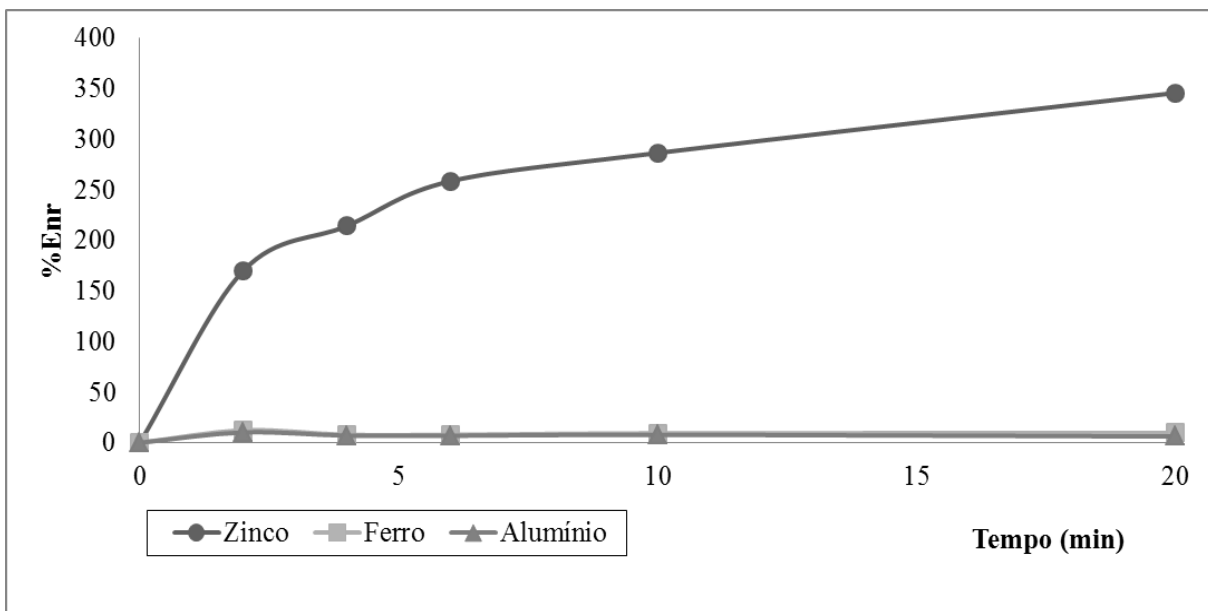


FIGURA 6.12 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio, para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

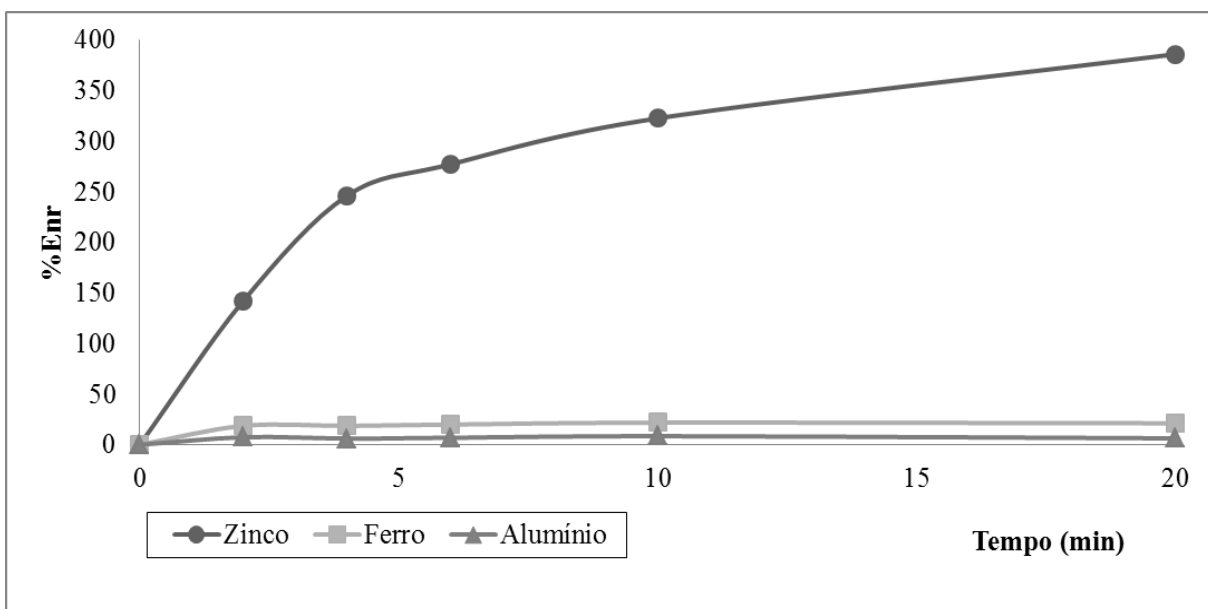


FIGURA 6.13 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

O elevado percentual de enriquecimento observado para o zinco mostra que houve uma grande concentração desse metal na fase interna, com a evolução do tempo, atingindo o propósito do trabalho, que é recuperar zinco do efluente, com pequena co-extração de outros elementos. Houve, também, um aumento gradativo desse percentual que, para 20 minutos de permeação (maior tempo de permeação investigado neste trabalho, ao qual estão associados os maiores percentuais de extração para as duas condições de extratante em questão), atingiu, para 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, valores de cerca de 350%, e, para 7% m/v de extratante, 400%. Tal percentual representa o aumento da concentração do metal, agora presente na fase interna, em relação à sua concentração inicial na fase externa. O percentual de enriquecimento para o ferro e para o alumínio apresentou valores muito baixos devido à pequena extração e reextração dos mesmos no sistema.

Sulfato de lítio (Li_2SO_4) foi acrescentado à fase interna, como traçador, para que fosse possível mensurar o percentual de quebra da membrana, a partir da medida de concentração do lítio em ambas as fases, antes e após a permeação, conforme já descrito na metodologia. Na FIGURA 6.14, é mostrado o percentual de quebra da membrana em função do tempo de permeação, para as concentrações de extratante de 5 e 7 % m/v.

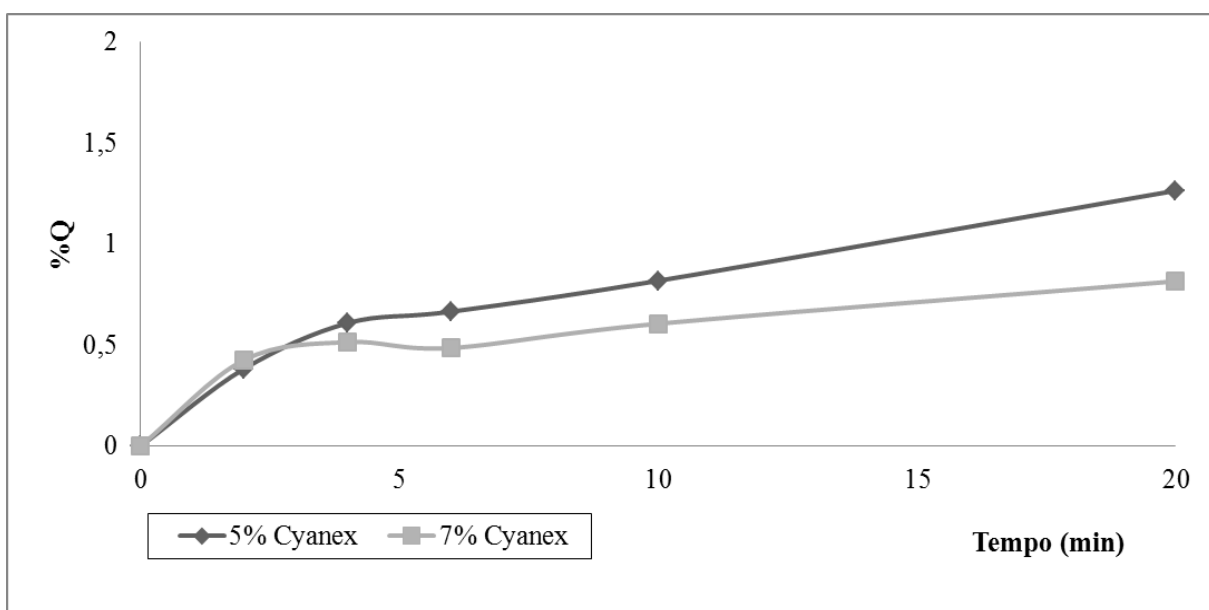


FIGURA 6.14 - Percentual de quebra da membrana em função do tempo de permeação, para as concentrações de extratante na fase membrana de 5 e 7% m/v, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Com relação à quebra da membrana, tem-se que as curvas para as duas concentrações de extratante demonstram, de uma forma geral, uma boa estabilidade das membranas, apresentando percentuais de quebra de, no máximo, 1,3% para 5% m/v de extratante e 0,81% para 7% m/v de extratante, ambos para 20 minutos de permeação. A maior estabilidade observada para a maior concentração pode ser explicada pela atuação do extratante na estabilização da membrana, auxiliando o surfatante. Foi verificado, também, um aumento da quebra com o tempo de permeação. Com o aumento do tempo, a energia de cisalhamento imposta ao sistema vai se tornando maior, principalmente na região mais próxima ao impelidor, e os glóbulos de emulsão vão ficando menores, o que propicia sua ruptura na região nodal (SALUM, 1998).

Concentração do surfatante ECA 4360 = 1,5% m/v

Para avaliar o efeito conjunto da concentração do extratante com a concentração do surfatante, foram realizados alguns ensaios nas mesmas concentrações de extratante anteriormente mencionadas (1, 2, 3, 5, 7 e 10% m/v) para uma concentração de surfatante de 1,5% m/v e pH igual a 1,5. Os resultados estão apresentados na FIGURA 6.15.

Pela figura, observa-se que as maiores extrações de zinco foram obtidas para a concentração do extratante de 5% m/v. Já a curva de 7% m/v já não apresentou resultados satisfatórios como no caso da concentração de surfatante de 1,0% m/v. Para se explicar esses resultados, são destacadas, na FIGURA 6.16, as curvas para 5 e 7% m/v de extratante, (concentrações de surfatante de 1,0 e 1,5% m/v).

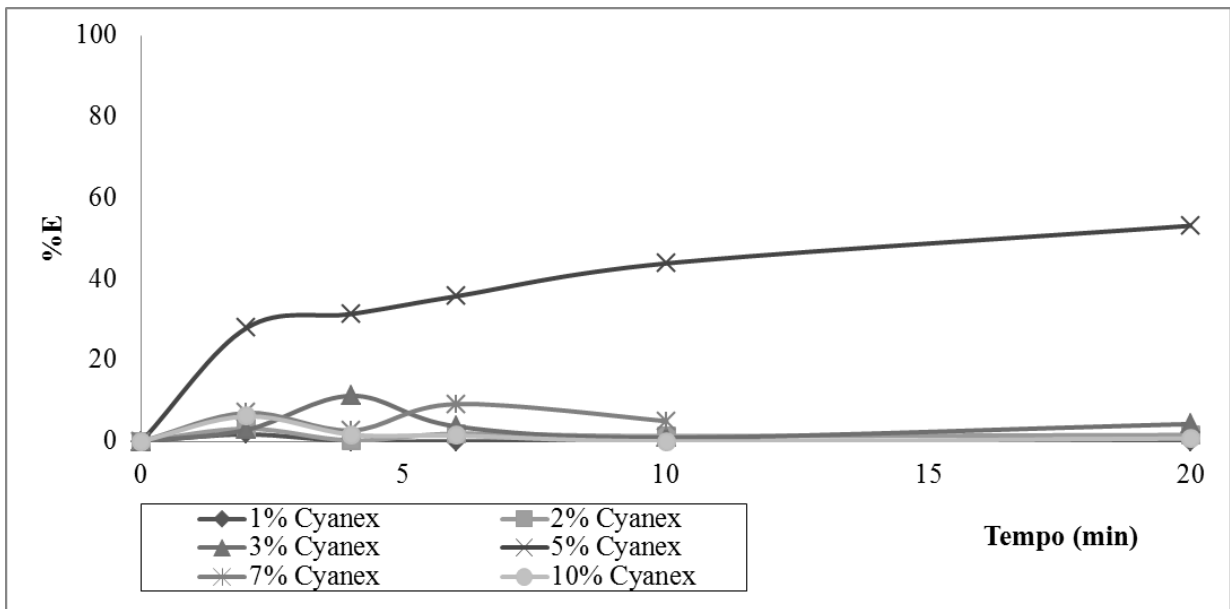


FIGURA 6.15 - Percentual de extração de zinco para diferentes concentrações de CYANEX® 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,5% m/v).

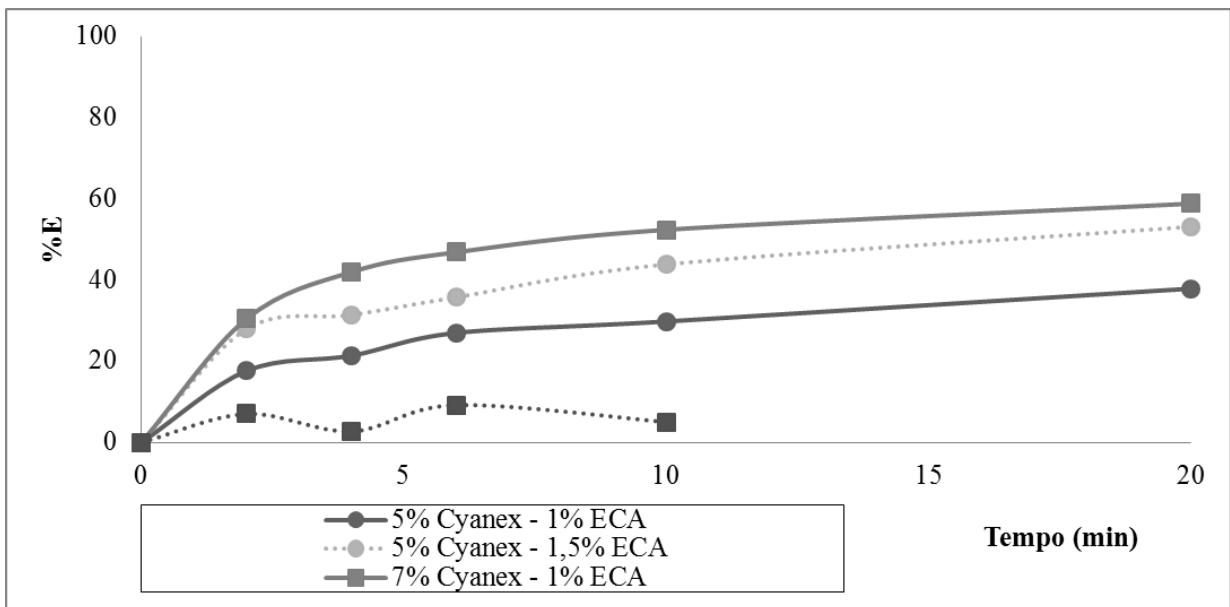


FIGURA 6.16 - Influência da concentração de surfatante na extração de zinco para concentrações de 5 e 7% m/v de CYANEX® 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5.

Na FIGURA 6.16, verifica-se que o aumento da concentração de surfatante de 1,0 para 1,5% m/v, para uma concentração de extratante de 5% m/v, levou a um aumento de 10 a 15% na extração de zinco para todos os tempos de permeação. Isto se deve provavelmente à maior disponibilização de extratante para a reação com o zinco pelo aumento da quantidade de surfatante presente, pois, conforme já mencionado, se a concentração do surfatante é baixa, o extratante (ou parte dele) fica na interface, auxiliando o surfatante na estabilização da membrana. Observa-se, também, que, se, por um lado, o aumento da concentração de extratante de 5 para 7% m/v, para 1,0% de surfatante, levou a um aumento na extração de zinco pela maior quantidade de reagente presente para realizar essa extração; por outro, para 1,5% de surfatante, o aumento na concentração de CYANEX[®] 301 levou a uma diminuição significativa da extração de zinco. Esse efeito pode ser atribuído ao aumento da viscosidade da membrana provocado, nesse caso, pelo aumento da concentração de surfatante (NASCIMENTO, 2006), o que dificulta a difusividade dos complexos formados através da fase membrana, da interface externa para a interface interna. Em outras palavras, se a difusão através da fase membrana fica dificultada, a reação de liberação do metal na interface interna é retardada e, conseqüentemente, também a extração do mesmo na interface externa, visto que o extratante não estará disponível para complexar o metal. Tem-se, portanto, para a concentração de surfatante de 1,5% m/v, que, a princípio, a melhor condição para extração de zinco, em pH igual 1,5, é uma fase membrana contendo 5% m/v de CYANEX[®] 301. Essa condição levou a uma extração de 53% de zinco, ao passo que 59% desse metal foram extraídos com uma membrana contendo 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% de ECA 4360. A escolha entre essas duas condições demanda não só uma análise dos custos dos reagentes ECA 4360 e CYANEX[®] 301, mas também uma análise da seletividade da membrana e estabilidade da mesma.

Da mesma forma como foi apresentado para a condição de 1,0% de surfatante, observou-se, para 1,5% de ECA 4360, um aumento da extração de zinco com o tempo para a condição em que se conseguiu uma extração apreciável (5% m/v de extratante). Cabe novamente ressaltar que o tempo de 20 minutos de permeação foi insuficiente para a operação em estágio único. Para essa condição de extratante (5% m/v), mantendo-se a concentração de surfatante em 1,5% m/v, foi feita uma avaliação da seletividade do processo em termos da extração de zinco, em relação aos metais alumínio e ferro, mostrada na FIGURA 6.17. Constata-se novamente que o processo é seletivo e mais uma vez as extrações de ferro e alumínio podem ser desprezadas, visto que as

concentrações iniciais desses metais no efluente são muito baixas. No entanto, essa extração é um pouco maior do que a observada para a membrana com 5% de extratante e 1,0% de surfatante (FIGURA 6.5), também pelo motivo explicado anteriormente de que o aumento da quantidade de surfatante na interface deixa o extratante mais disponível para atuar no sistema. A extração máxima de alumínio foi de 5,1% (equivalente a uma massa de 2,5 mg) e a de ferro foi de 8,2% (equivalente a uma massa de 6,5 mg).

Na FIGURA 6.18, são mostrados os percentuais de reextração dos metais zinco, ferro e alumínio, para uma fase membrana contendo 5% de CYANEX[®] 301 e 1,5% de ECA 4360. O percentual de reextração de zinco, em torno de 82,5% (valor médio), foi menor em comparação ao obtido para a concentração de surfatante de 1,0% m/v (praticamente 100%). Isto era de se esperar devido ao aumento da viscosidade da fase membrana, dificultando a permeação dos complexos metálicos nessa fase. Já a reextração de alumínio e ferro foi maior, pois a extração foi também maior (na condição de 1,0% m/v de surfatante, a extração e reextração foram totalmente desprezíveis). Foram reextraídos entre 10 e 19% de alumínio (0,25 a 0,5 mg) de alumínio e um máximo de 17% de ferro (1,1 mg). Ressalte-se que esses valores referem-se a uma operação em estágio único.

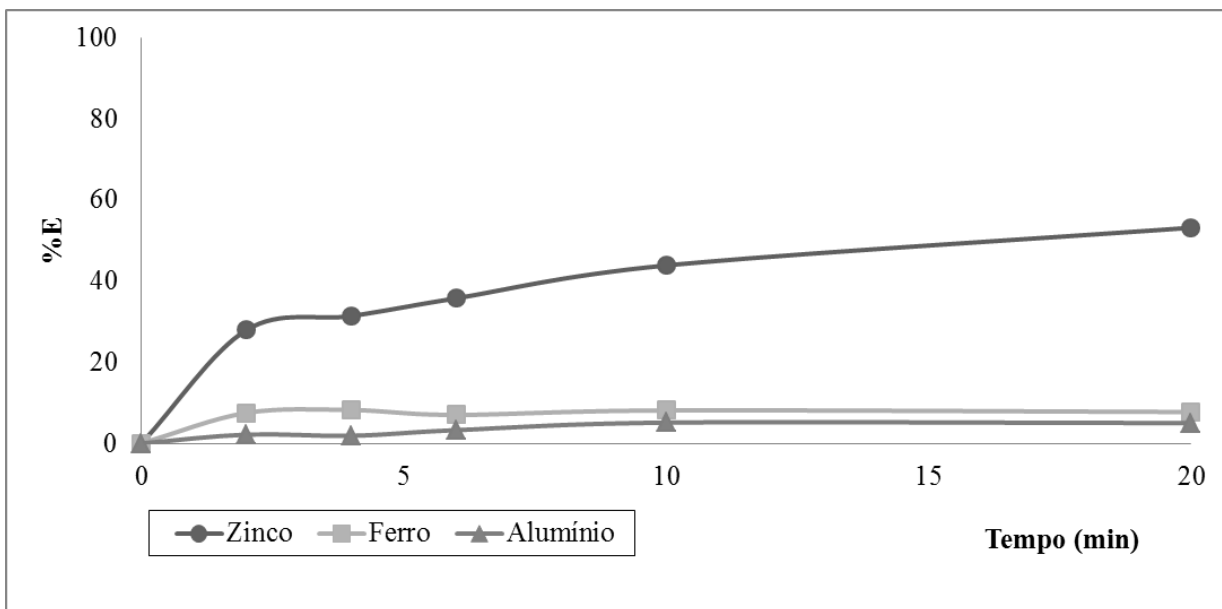


FIGURA 6.17 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,5% m/v).

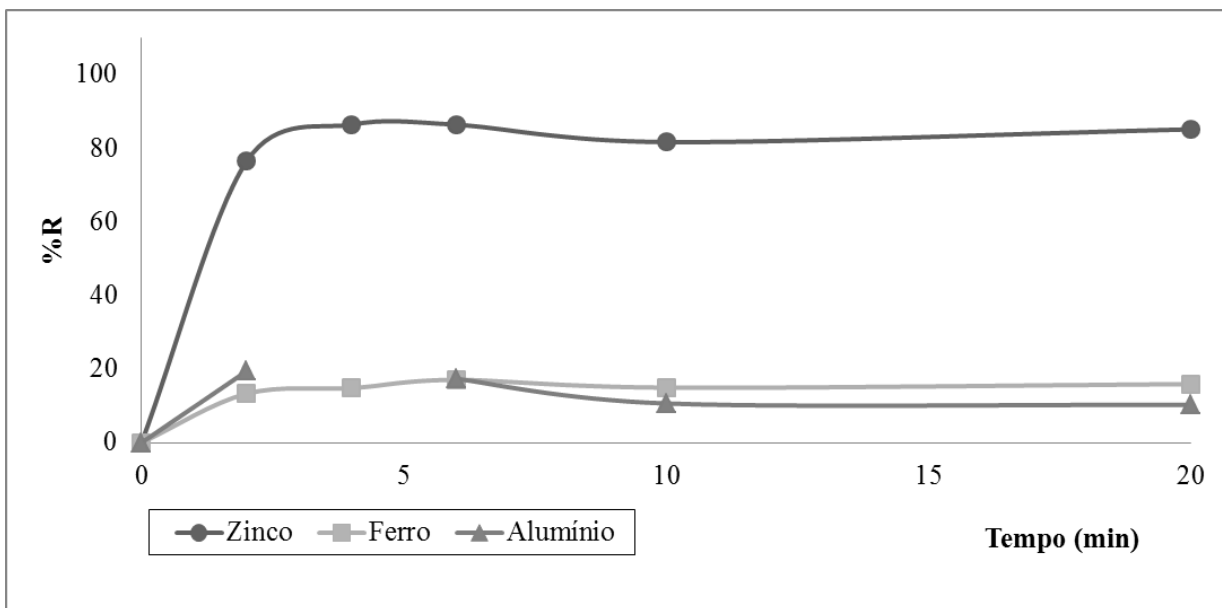


FIGURA 6.18 - Percentual de reextração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,5% m/v).

Quanto ao percentual de enriquecimento, para um tempo de 20 minutos de permeação e uma concentração de extratante de 5% m/v, este passou de 346% (FIGURA 6.12) para 453% (FIGURA 6.19), quando a concentração de surfatante passou de 1,0 para 1,5% m/v, levando, portanto, a uma fase interna muito mais rica em zinco. O percentual de enriquecimento foi muito baixo para ferro e alumínio, face às baixas massas presentes na fase interna.

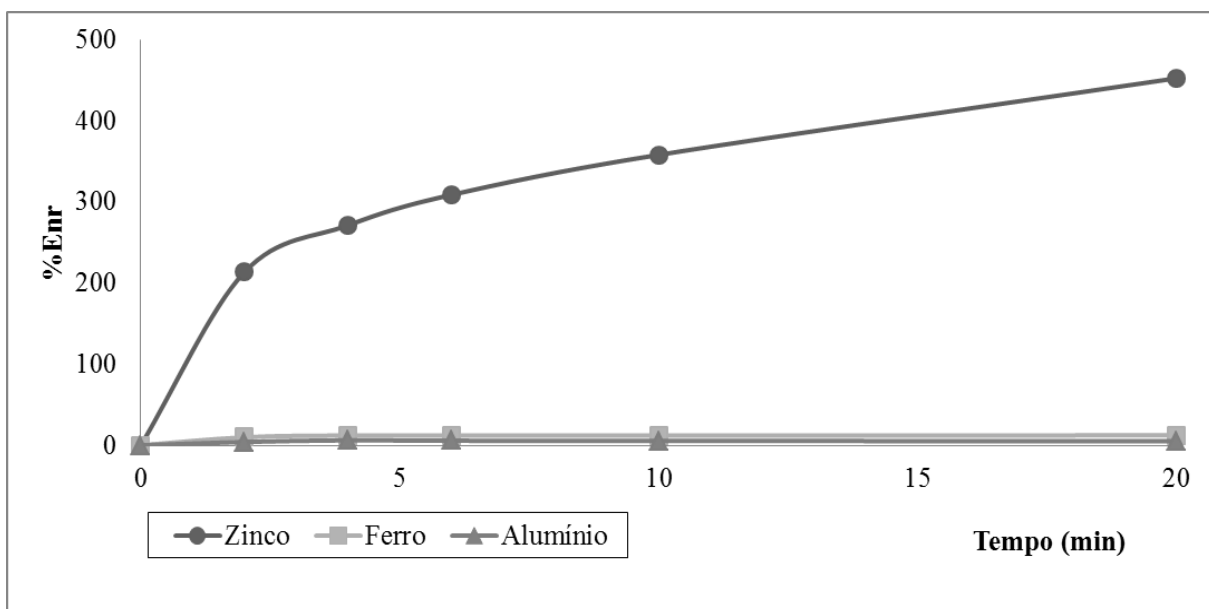


FIGURA 6.19 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio, para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5 (concentração de surfatante = 1,5% m/v).

Para se fazer uma comparação entre as melhores condições de extração, 7% m/v de CYANEX[®] 301 associado a 1,0% m/v de ECA 4360 e 5% m/v de CYANEX[®] 301 associado a 1,5% m/v de ECA 4360, são apresentados, em destaque, os resultados referentes aos percentuais de extração (FIGURA 6.20) e reextração dos metais zinco, ferro e alumínio (FIGURA 6.21), e aos percentuais de enriquecimento da fase interna nesses metais (FIGURA 6.22).

Com relação à extração, verifica-se que, para o zinco, ela é maior para a concentração de 7% m/v de extratante (1,0% de surfatante) e, nessa condição, também a seletividade é maior. Para um tempo de permeação de 20 minutos, essa extração é de 59% contra 53% para 5% m/v de extratante (1,5% de surfatante).

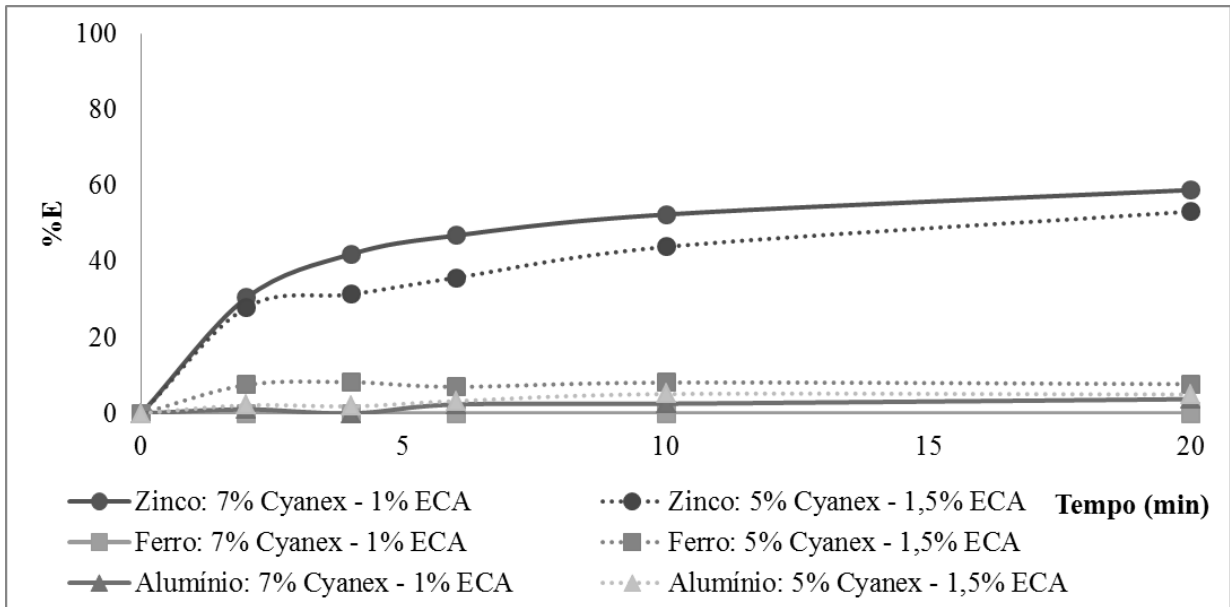


FIGURA 6.20 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5.

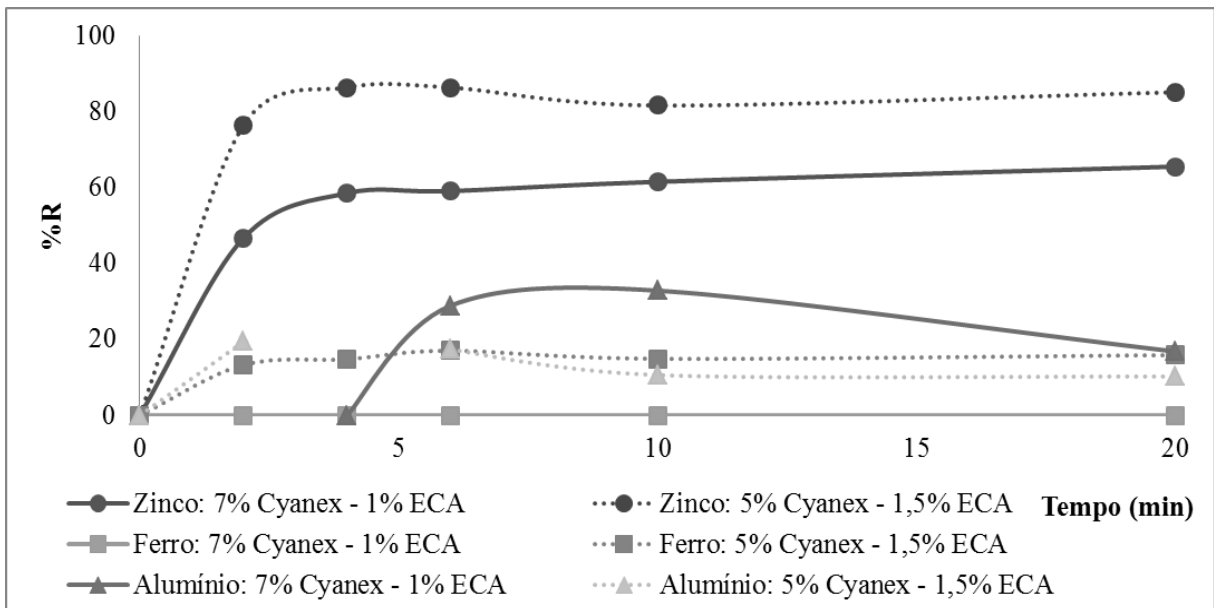


FIGURA 6.21 - Percentual de reextração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para

uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5.

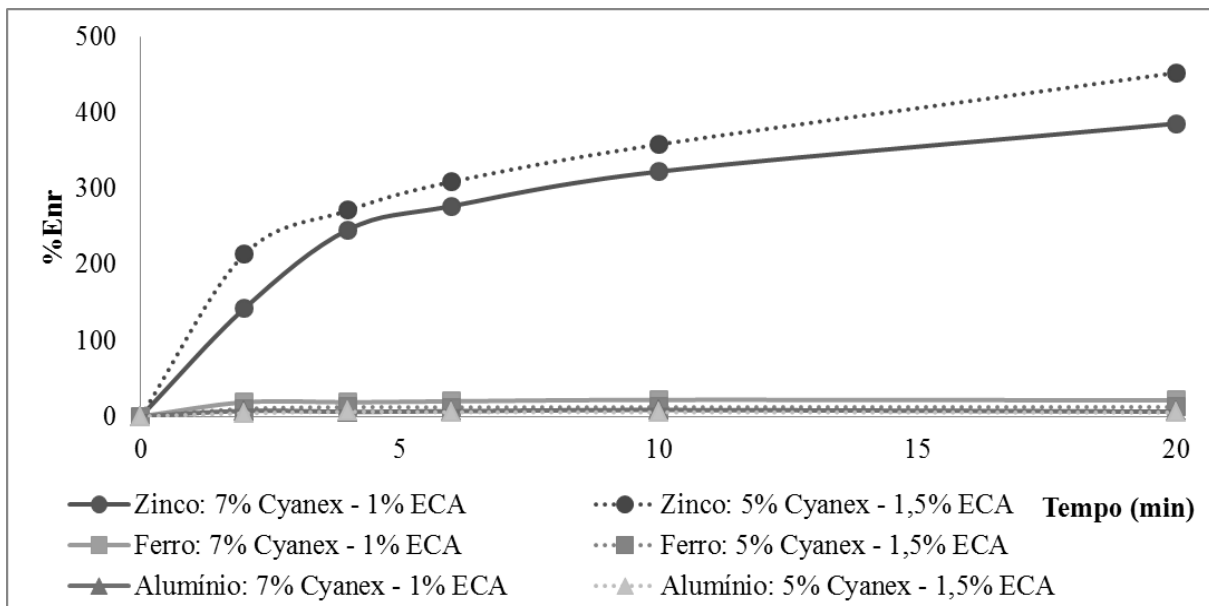


FIGURA 6.22 - Percentual de enriquecimento de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5.

Quanto à reextração (FIGURA 6.21), observa-se que, para 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1% ECA 4360, a reextração de zinco é em torno de 66% e, para 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% ECA, é de aproximadamente 85%. Isto equivale a dizer que 200 mL de uma fase externa contendo 718 mg.L⁻¹ de zinco (143,6mg), após uma extração de 59% de zinco com 7% de CYANEX[®] 301 (1,0% de surfatante) e uma reextração de 66%, leva a uma fase interna que contém 56mg de zinco e, portanto, para um volume de 20 mL dessa fase, a uma concentração de 2,8g.L⁻¹ de zinco. Para 5% m/v de extratante e 1,5% m/v de surfatante, após uma extração de 53% de zinco e uma reextração de 85%, a fase interna contém 65mg de zinco e, portanto, para um volume de 20 mL dessa fase, a concentração dessa fase é de 3,3g.L⁻¹ de zinco. Com isso, tem-se que o percentual de enriquecimento da fase interna em zinco é maior para esse último caso, conforme pode ser visto na FIGURA 6.22.

Para concluir essa análise em pH igual a 1,5, é apresentado um gráfico do percentual de quebra da membrana para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação (vide FIGURA 6.23).

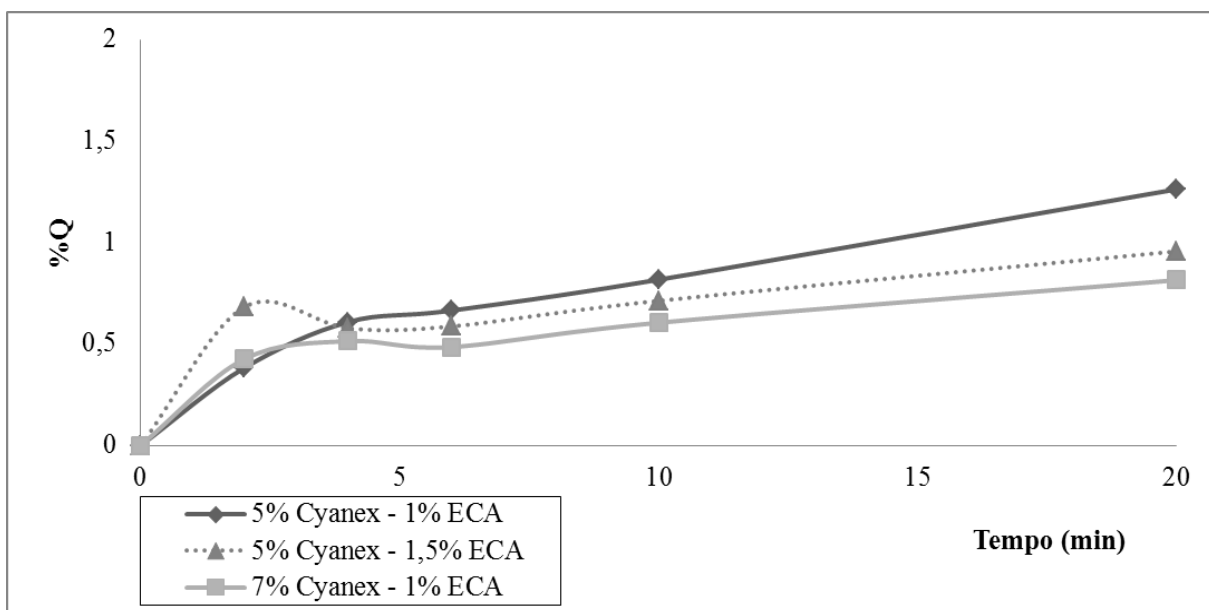


FIGURA 6.23 - Percentual de quebra da membrana para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,5.

Pela FIGURA 6.23, observa-se que, mantendo-se a concentração de extratante em 5% m/v e alterando-se a concentração de surfatante de 1,0 para 1,5% m/v, houve um aumento na estabilidade da membrana, em virtude do aumento da concentração desse reagente que se concentra nas interfaces interna e externa estabilizando mais a membrana. A condição de 7% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante levou a uma membrana ainda mais estável, o que implica ter sido o aumento na concentração de extratante mais significativo que a diminuição da concentração de surfatante.

6.3.2. Ensaios realizados em pH = 1,0

Concentração do surfatante ECA 4360= 1,0% m/v

Foram realizados experimentos para uma fase externa com pH igual a 1,0, ajustado com ácido sulfúrico concentrado. Os resultados para a extração de zinco em função do tempo de permeação, para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301, utilizando-se 1,0% m/v de ECA 4360, estão mostrados na FIGURA 6.24.

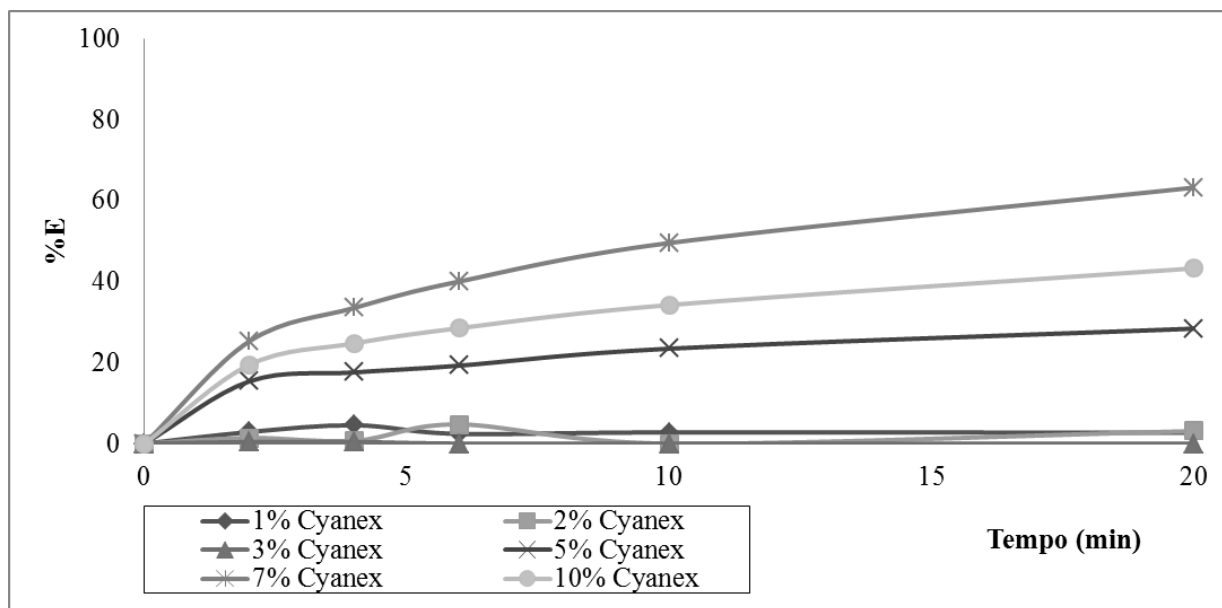


FIGURA 6.24 - Percentual de extração de zinco para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301, na fase membrana em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Nesse caso, assim como na situação apresentada em pH da fase externa igual ao do efluente (pH = 1,5), e conforme constatado por FOUAD & BART (2008), verificou-se que o aumento de concentração de extratante na fase membrana contribuiu para um aumento na extração de zinco, mas, assim como observado para o pH igual a 1,5, isto só se deu a partir da utilização de uma concentração de CYANEX[®] 301 na fase membrana igual a 5% m/v. As maiores extrações foram

verificadas para a concentração de 7% m/v de extratante, sendo que, nessa condição, a extração máxima, para operação em estágio único, foi de 63%, obtida para um tempo de permeação de 20 minutos. Pôde ainda ser observado que o aumento do tempo de permeação contribuiu para a extração, pelos motivos anteriormente mencionados para pH igual a 1,5.

Valores de extração de zinco desprezíveis foram constatados para as membranas com 1%, 2% e 3% m/v de CYANEX[®] 301, em que os percentuais de extração para o zinco foram inferiores a 5%. Conforme discutido para os resultados obtidos para o pH do efluente, nessas condições pode ter havido uma baixa disponibilidade de reagente para efetuar a extração e o extratante também poderia estar atuando no sentido de estabilizar a membrana, uma vez que a concentração de surfatante utilizada foi baixa (1,0% m/v ECA 4360).

Foi observado, como na condição de pH do efluente, um comportamento atípico para a curva que representa a extração com 10% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana. Porém, aqui, esse efeito se mostrou menos acentuado. A curva para essa condição apresentou um percentual de extração inferior apenas à condição de 7% m/v de CYANEX[®] 301, atingindo um valor máximo, no tempo de 20 minutos, igual a 43%, valor 3,3 vezes maior para essa mesma concentração de extratante em pH igual a 1,5, em sua extração máxima (vide FIGURA 6.4). Essa queda no percentual de extração, quando a concentração de CYANEX[®] 301 passa de 7% para 10% m/v também se justifica pela co-extração de alumínio, que interfere na disponibilidade de moléculas de extratante destinadas à extração do zinco (vide FIGURA 6.25), associada, provavelmente, ao aumento da viscosidade da membrana pelo aumento na concentração de extratante, o que pode torná-la menos permeável. No entanto, a extração de zinco, nesse caso, continuou a ser superior à do alumínio.

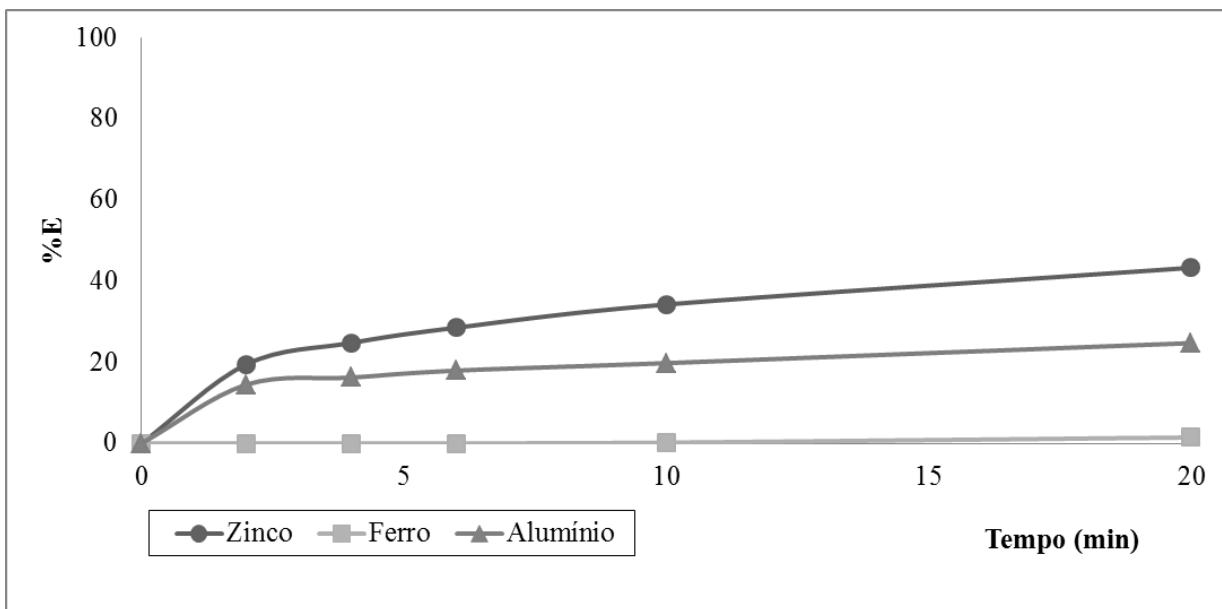


FIGURA 6.25 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 10% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Analisando-se os dados anteriormente apresentados, constata-se, portanto, que os maiores percentuais de extração de zinco foram obtidos para a concentração de extratante na fase membrana igual a 7% m/v. Sendo assim, segue-se uma análise mais detalhada sobre a referida condição, também com o objetivo de se estabelecer um parâmetro comparativo entre as considerações feitas para as análises já apresentadas, de pH da fase externa igual ao pH natural do efluente e pH igual a 0,5, cujos resultados se encontram no ITEM 6.3.3, a seguir.

Na FIGURA 6.26, são apresentadas as curvas dos percentuais de extração de zinco, ferro e alumínio para uma fase membrana com 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360. Pela figura, observa-se um aumento no percentual de extração de zinco à medida que há um aumento no tempo de permeação. As co-extrações de ferro e alumínio foram desprezíveis, o que evidencia a seletividade da condição para a extração de zinco. Aqui, também a seletividade do extratante pelo zinco pode ser explicada pela teoria HSAB.

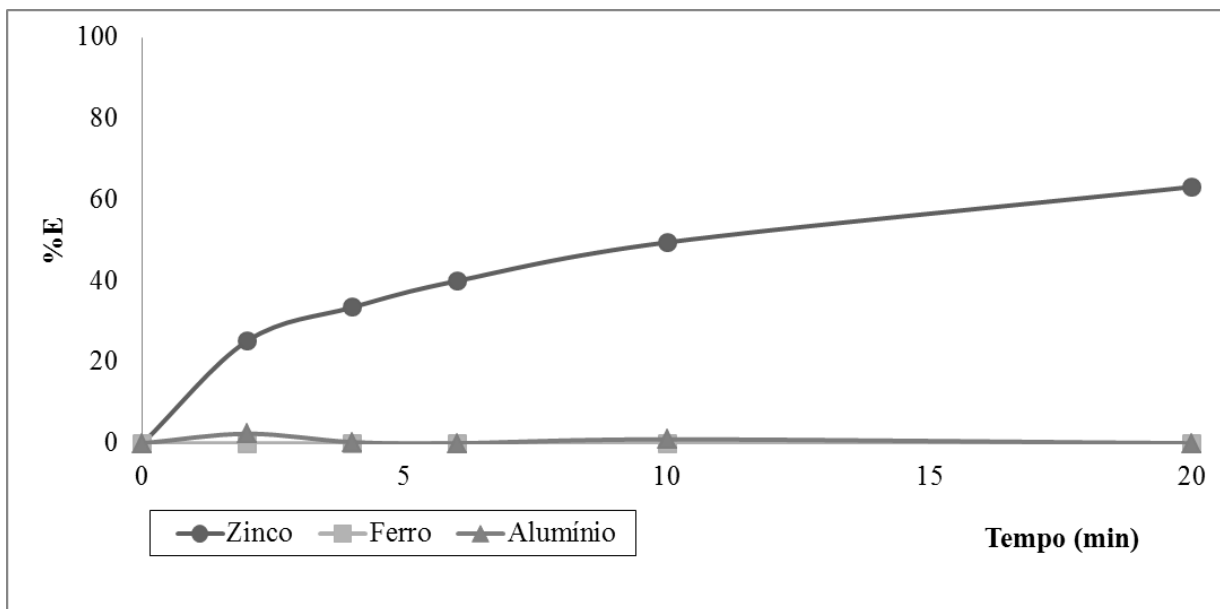


FIGURA 6.26 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Do mesmo modo feito anteriormente para pH igual a 1,5, os resultados foram avaliados em termos do percentual de reextração, de enriquecimento da fase interna e de quebra da membrana.

Na FIGURA 6.27, são apresentados os resultados referentes aos percentuais de reextração obtidos para a fase membrana composta por 7% m/v de CYANEX[®] 301, com a evolução do tempo de permeação. Observa-se um aumento gradativo do percentual de reextração de zinco com o tempo de permeação, obtendo-se um valor máximo igual a 76%, para um tempo de permeação de 20 minutos. Portanto, parte do zinco extraído da fase externa permanece retido na fase membrana. Para 200 mL de fase externa com uma concentração média de 718mg.L^{-1} , o conteúdo inicial de zinco era de 143,6mg. Foram, portanto, extraídos da fase externa, em 20 minutos de permeação, 91mg de zinco (63% de extração), dos quais 69 mg foram reextraídos (76% de reextração), o que corresponde a uma massa de 22 mg de zinco retida na fase membrana, complexada com o extratante ou, ainda, perdida durante a operação e manuseio das fases. Situação semelhante foi observada na mesma condição de extratante, para pH da fase externa igual ao do efluente. Quanto ao alumínio, tem-se que, em virtude da grande oscilação dos resultados, os percentuais de reextração desse metal ficaram prejudicados, mas, mesmo assim, a

seletividade pôde ser avaliada a partir dos percentuais de enriquecimento apresentados na FIGURA 6.28. Já a reextração de ferro foi muito baixa, o que implica uma elevada seletividade em relação a esse metal.

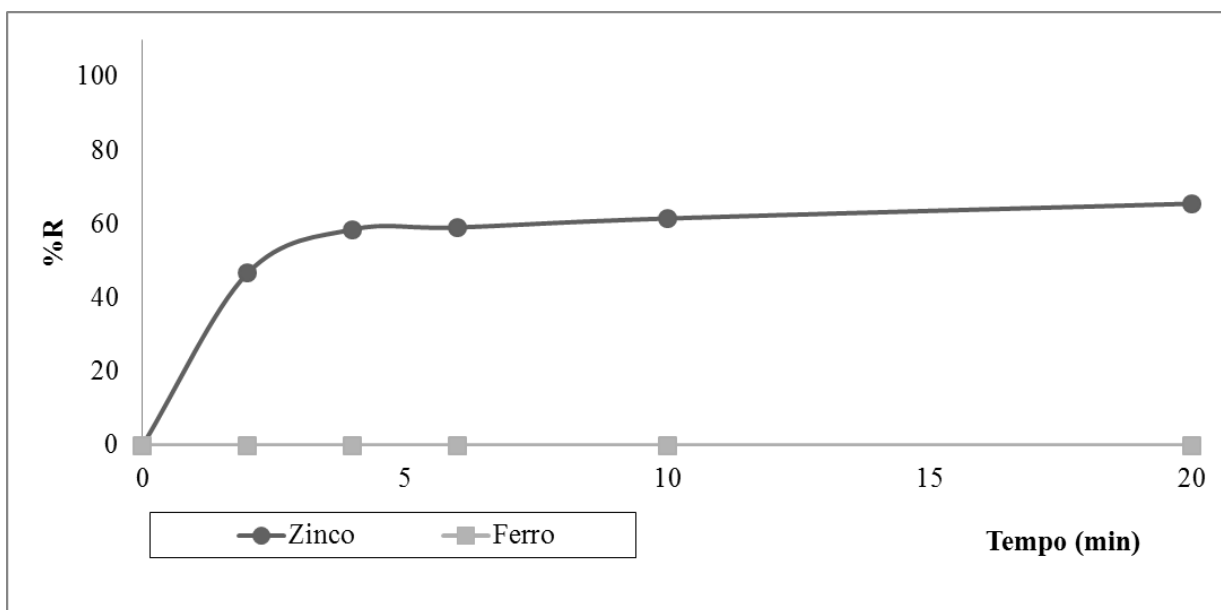


FIGURA 6.27 - Percentual de reextração de zinco e ferro, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Com relação ao percentual de enriquecimento, conforme pode ser visto na FIGURA 6.28, ele foi alto para o zinco e crescente com o tempo chegando a 481% (tempo de 20 minutos), demonstrando ter havido uma grande concentração desse metal na fase interna com a evolução do tempo, objetivo do presente trabalho. Foram observados, também baixos percentuais para o ferro e o alumínio.

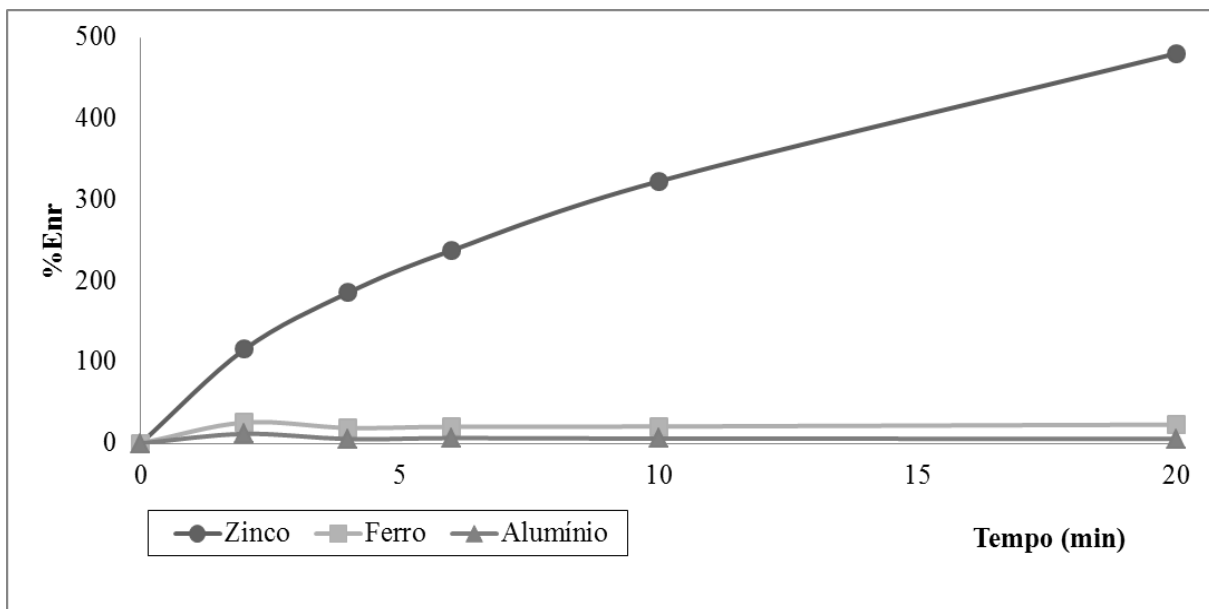


FIGURA 6.28 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Na FIGURA 6.29, são mostrados os resultados para a quebra da membrana. Foi observado um discreto perfil de aumento do percentual de quebra com o aumento do tempo de permeação, comum a praticamente todas as concentrações de extratante, com valores inferiores a 2%. Tais resultados demonstram uma boa estabilidade da membrana e da emulsão múltipla obtidas na etapa de permeação.

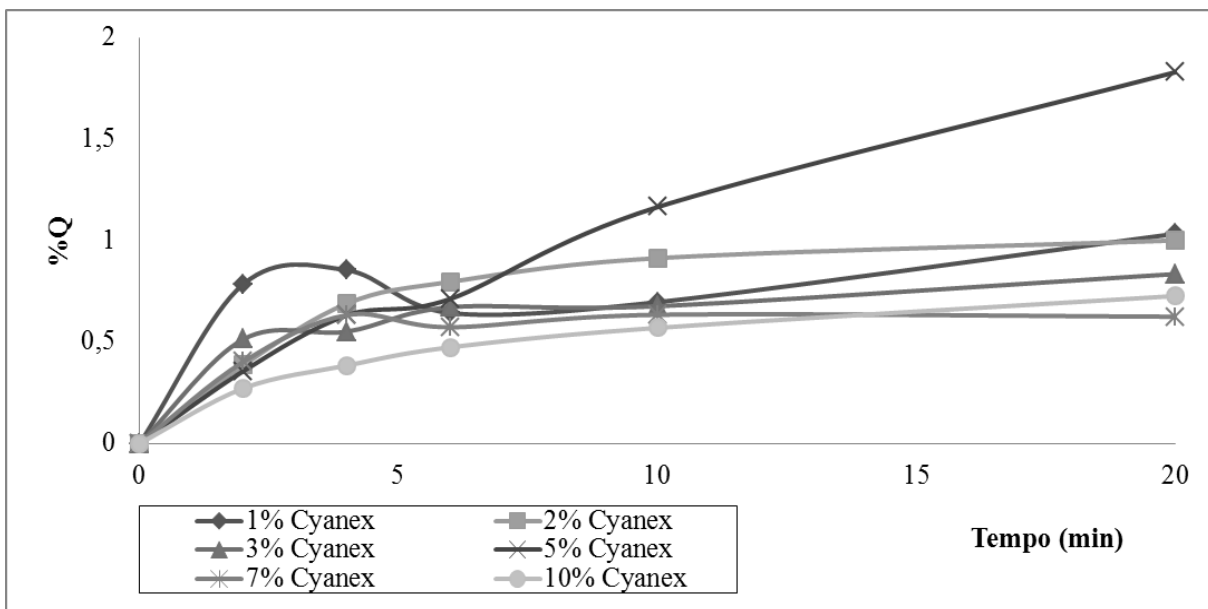


FIGURA 6.29 - Percentual de quebra da membrana, para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Concentração do surfatante ECA 4360= 1,5% m/v.

Também para avaliar o efeito conjunto da concentração do extratante com a concentração do surfatante para pH igual a 1,0, foram realizados alguns ensaios com as mesmas concentrações de extratante anteriormente mencionadas (1, 2, 3, 5, 7 e 10% m/v) para uma concentração de surfatante de 1,5% m/v, cujos resultados estão apresentados na FIGURA 6.30.

Pela figura, constata-se que o zinco praticamente não foi extraído com membranas contendo 1, 2 ou 3% m/v de extratante. Os melhores percentuais de extração desse metal foram obtidos com 5% m/v desse reagente, tendo sido crescentes com o tempo de permeação. Para um tempo de 20 minutos, essa extração foi de 47%, para operação em estágio único. Tempos maiores provavelmente levariam a um maior percentual de extração. Ensaios realizados com 7 e 10% m/v de extratante também levaram a extrações não significativas. Todos esses resultados obtidos corroboram os anteriormente apresentados para outras condições de pH e/ou de concentração de surfatante e podem ser explicados da mesma forma.

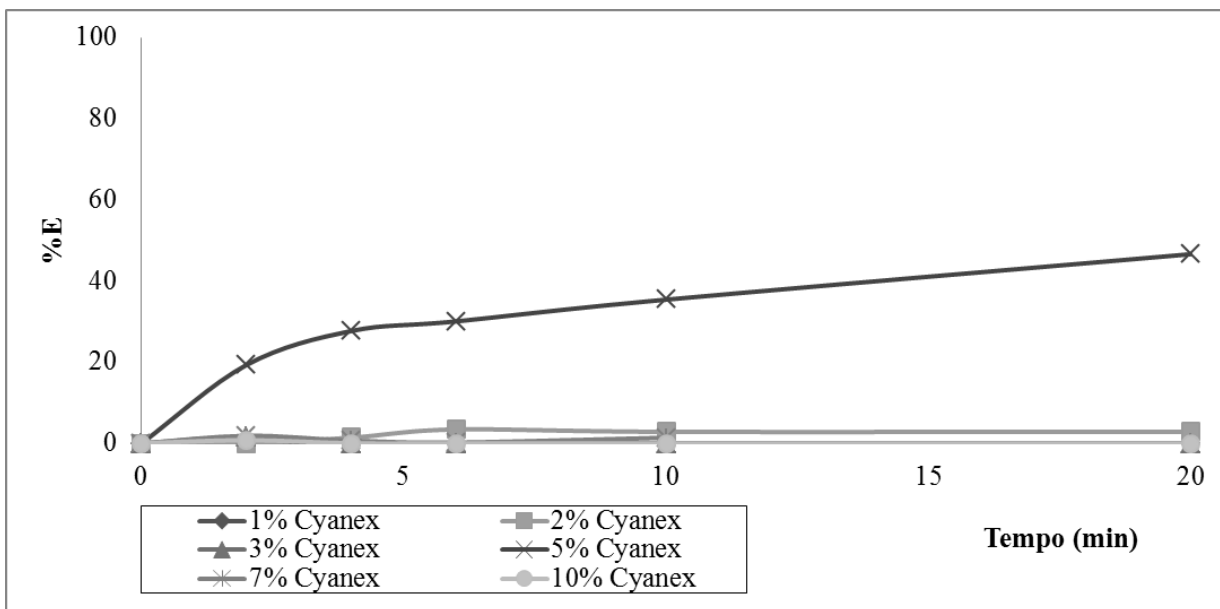


FIGURA 6.30 - Percentual de extração de zinco para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301, na fase membrana em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,5% m/v).

Para se fazer uma análise mais aprofundada do efeito da concentração de surfatante, para pH igual a 1,0, são apresentadas, na FIGURA 6.31, as curvas de extração de zinco para as concentrações de 5 e 7% m/v de extratante, para as duas concentrações de ECA 4360 investigadas. Observa-se que, para 1,0% m/v de ECA 4360, o aumento da concentração de CYANEX[®] 301 teve um impacto positivo aumentando a extração de zinco (mais extratante disponível na interface para a formação do complexo com o zinco). Para 1,5% m/v de ECA 4360, isto já não ocorreu (maiores concentrações de extratante e surfatante levaram a um aumento da viscosidade, dificultando a permeação do complexo). Comparando agora as curvas de 7% m/v de extratante associado a 1,0% m/v de ECA 4360 e 5% m/v de extratante associado a 1,5% m/v de ECA 4360, verifica-se que a extração de zinco foi maior para a primeira membrana, para todos os tempos de permeação. Certamente, nesse caso, o efeito do aumento da concentração de extratante para uma baixa concentração de surfatante foi predominante em relação ao efeito da maior liberação de extratante para a interface proporcionada pelo aumento da concentração de surfatante.

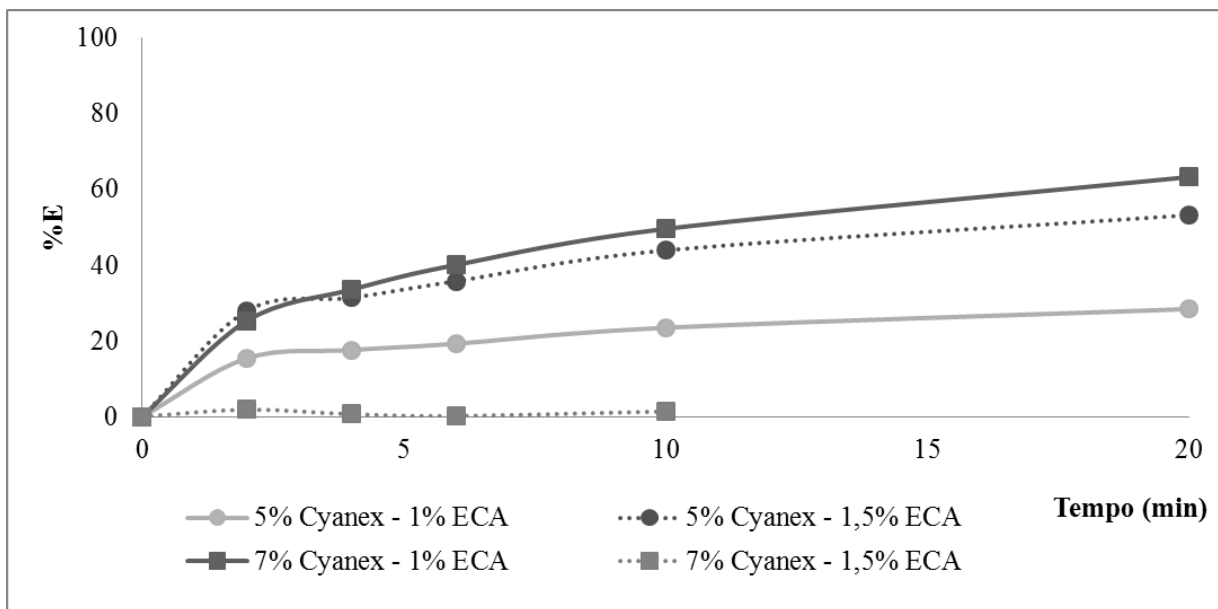


FIGURA 6.31 - Percentual de extração de zinco para concentrações de 5 e 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0 e 1,5% m/v de ECA 4360 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0.

Na FIGURA 6.32, são apresentados os resultados para a extração de zinco, alumínio e ferro (gráfico de seletividade), em que se observa que os metais alumínio e ferro praticamente não foram extraídos.

Na FIGURA 6.33, são mostrados os resultados da reextração de zinco e ferro. Verifica-se que o percentual de reextração de zinco aumentou com o tempo de permeação até praticamente 6 minutos, se estabilizando após esse tempo, com um percentual de reextração em torno de 96%. O ferro praticamente não foi extraído. Houve problemas com a análise de alumínio e, mais uma vez, em virtude da oscilação dos resultados para esse metal que inviabilizou qualquer análise de dados, estes não foram apresentados na FIGURA 6.33. Porém, os percentuais de enriquecimento, mostrados na FIGURA 6.34, mostram que, enquanto o percentual de enriquecimento de zinco atingiu valores de 435%, o de ferro e o de alumínio chegaram a, no máximo, 19 e 12%, respectivamente, demonstrando a obtenção de uma fase interna concentrada em zinco em detrimento dos demais metais.

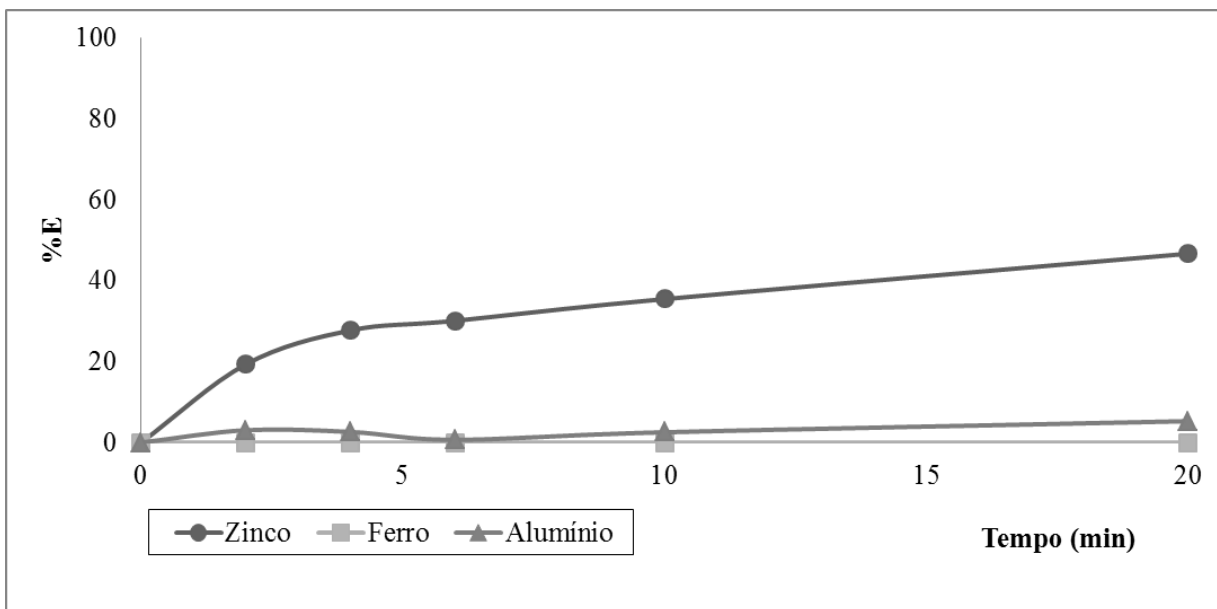


FIGURA 6.32 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,5% m/v).

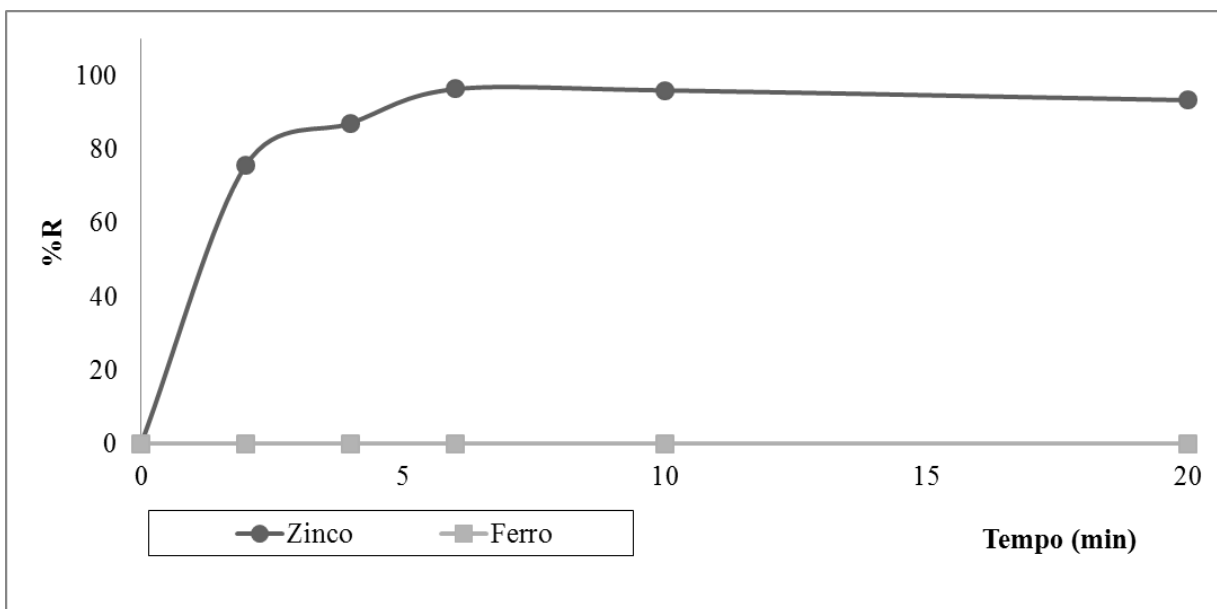


FIGURA 6.33 - Percentual de reextração de zinco e ferro, para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,5% m/v).

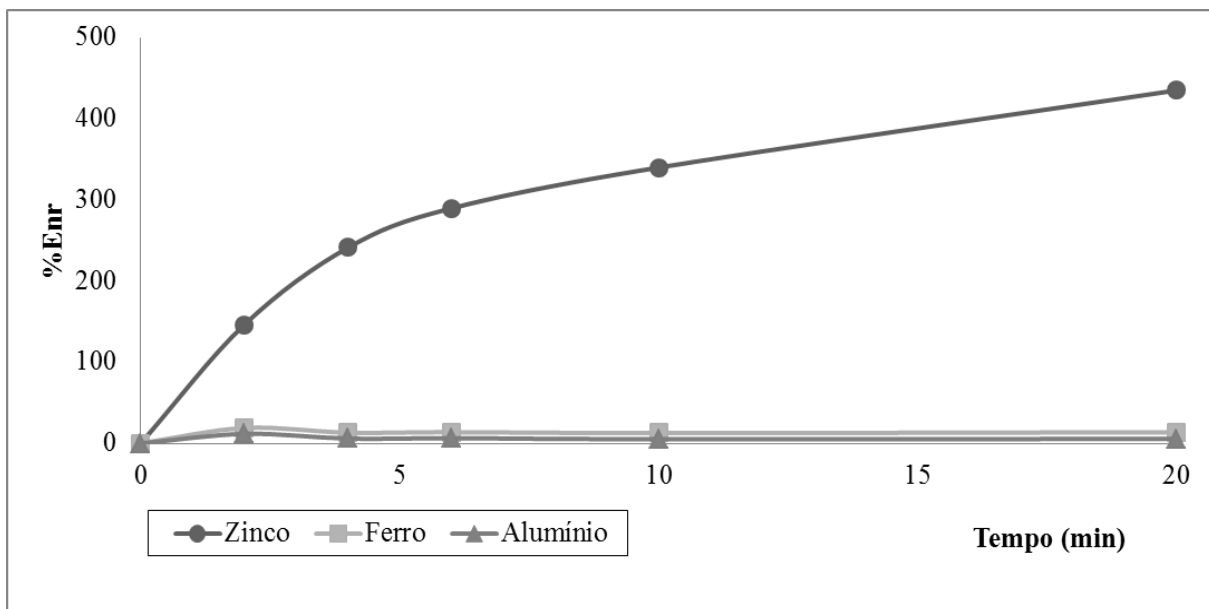


FIGURA 6.34 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio, para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0 (concentração de surfatante = 1,5% m/v).

Como a concentração de surfatante praticamente não afetou a extração de ferro e alumínio, a análise dos efeitos da concentração desse reagente na extração, reextração e enriquecimento da fase interna foi feita apenas com relação ao zinco (FIGURAS 6.31, 6.35, 6.36, respectivamente), para as condições que levaram aos percentuais de extração de zinco mais elevados: fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de ECA 4360 e fase membrana com 7% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante.

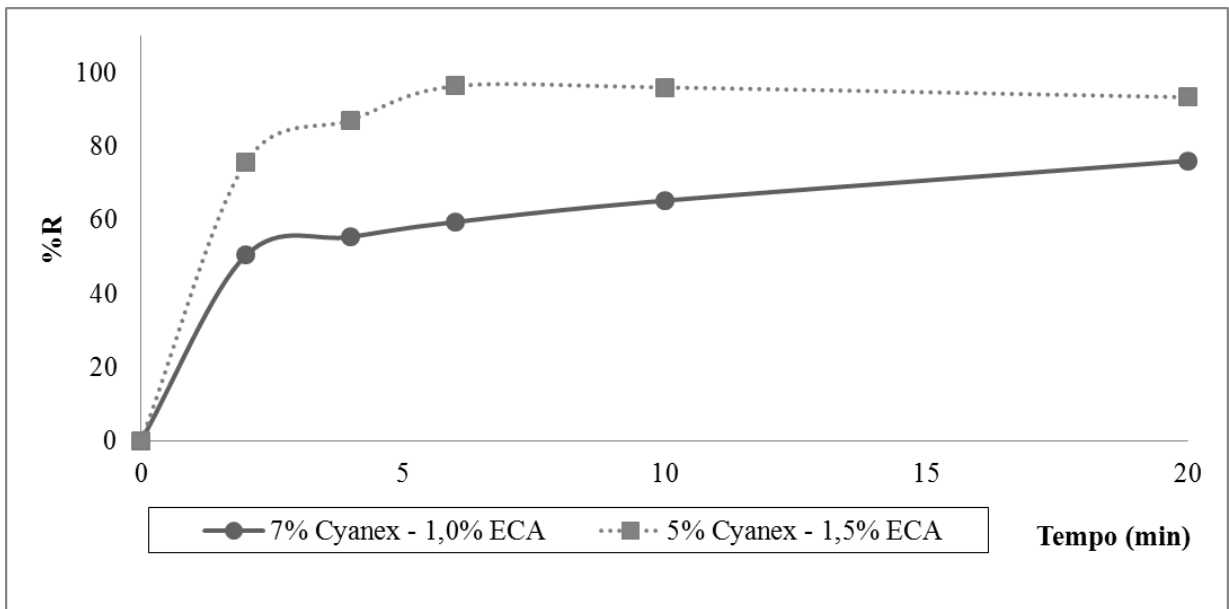


FIGURA 6.35 - Percentual de reextração de zinco para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX® 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0.

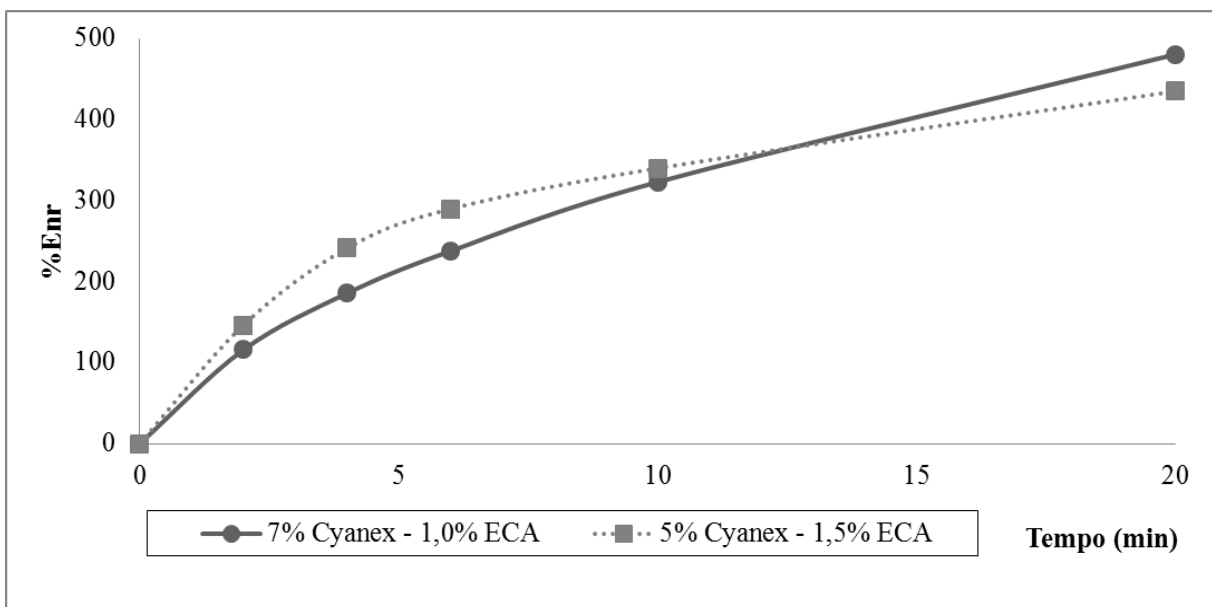


FIGURA 6.36 - Percentual de enriquecimento de zinco para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX® 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0.

Pelas figuras, constata-se que o percentual de reextração de zinco aumentou com o tempo para as duas condições investigadas, sendo que, para a condição de 5% m/v de extratante e 1,5% m/v de surfatante, a reextração, para 20 minutos de permeação, foi de 96%, com um percentual de enriquecimento de 435%, ao passo que, com uma fase membrana com 7% m/v de CYANEX® 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, a reextração foi de 76% e o percentual de enriquecimento de 481%, para o mesmo tempo de permeação.

Quanto à estabilidade da membrana, pela FIGURA 6.37, pode-se dizer que as condições de 7% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante e de 5% m/v de extratante e 1,5% m/v de surfatante praticamente se equivalem, sendo inferior a 1,0%. Nessa figura, é mostrada também a curva para a condição de 5% m/v de extratante e 1,0% de ECA 4360, mostrando claramente que com menos extratante e uma mesma quantidade de surfatante ou com uma mesma quantidade de extratante e menos surfatante, a membrana perde em estabilidade. Nessa última condição, o aumento da quebra com o tempo de permeação é bem acentuado devido a essa menor estabilidade da membrana.

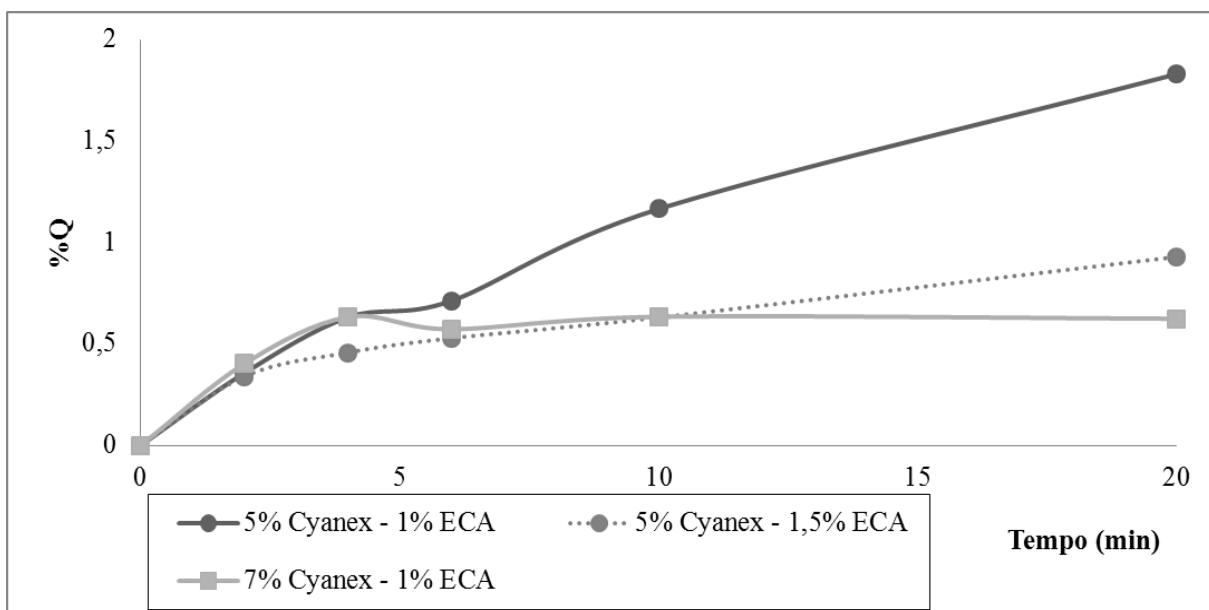


FIGURA 6.37 - Percentual de quebra da membrana para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX® 301 e 1,0 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 1,0.

6.3.3. Ensaios realizados em pH = 0,5

Concentração do surfatante ECA 4360 = 1,0% m/v

Foram realizados experimentos também com um pH da fase externa igual a 0,5 e o ajuste foi novamente realizado com ácido sulfúrico concentrado. Na FIGURA 6.38, são mostrados os resultados de extração de zinco com a evolução do tempo de permeação, para diferentes concentrações de extratante.

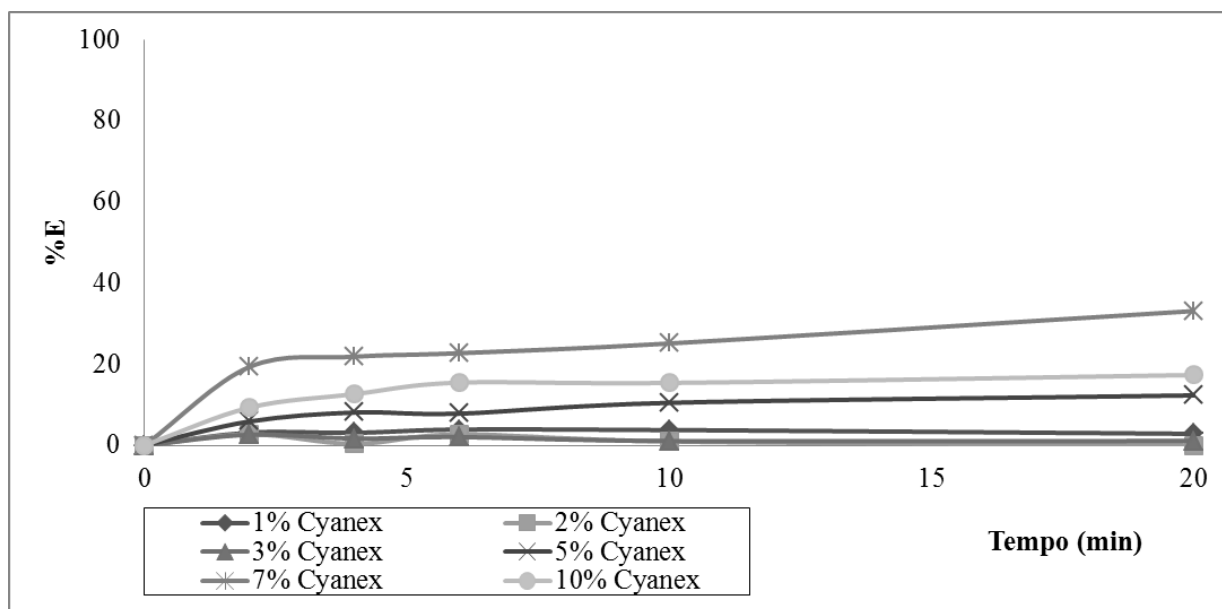


FIGURA 6.38 - Percentual de extração de zinco, para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Observa-se que os percentuais de extração de zinco, assim como nas situações de pH de fase externa já apresentados, tornam-se mais expressivos a partir da utilização de 5% m/v do extratante CYANEX[®] 301 na fase membrana. A partir dessa condição, o aumento da concentração de extratante na fase membrana, bem como do tempo de permeação, contribuirão para um aumento no percentual de extração desse metal. Acredita-se que tempos superiores aos investigados possam levar a maiores percentuais de zinco extraído. Para 20 minutos de

permeação, a extração de zinco para 5, 7 e 10% m/v de extratante foi de 12, 33 e 17%, respectivamente. Portanto, para o pH igual a 0,5, foi também observado, para a concentração de 10% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, uma queda no percentual de extração em relação à condição de 7% m/v de extratante. As possíveis explicações para esse resultado poderiam, a princípio, serem as mesmas apresentadas para as outras condições de pH investigadas, co-extração de outros metais que, no caso deste trabalho, seriam o ferro e o alumínio, que podem interferir na disponibilidade de moléculas de extratante destinadas à extração do zinco e/ou aumento da viscosidade da fase membrana, que se torna menos permeável, quando há um acréscimo no percentual de extratante. Porém, como, nessa condição, ferro e alumínio praticamente não foram extraídos, conforme mostrado na FIGURA 6.39, acredita-se que o fator responsável tenha sido o aumento da viscosidade da fase membrana, com conseqüente comprometimento da difusividade do meio.

Percentuais pouco significativos de extração de zinco foram identificados para as membranas com 1%, 2% e 3% m/v de CYANEX[®] 301. Nessas condições, a estabilidade do sistema pode estar interferindo nas etapas de permeação e o extratante atuando no sentido de estabilizar a membrana. Dessa forma, os percentuais de extração para o zinco foram inferiores a 4%.

Os maiores percentuais de extração de zinco foram obtidos com uma membrana com 7% m/v de CYANEX[®] 301. Sendo assim, segue-se uma análise mais detalhada sobre tal condição, também a título comparativo com os resultados obtidos para o pH da fase externa igual a 1,5 e para o pH igual a 1,0.

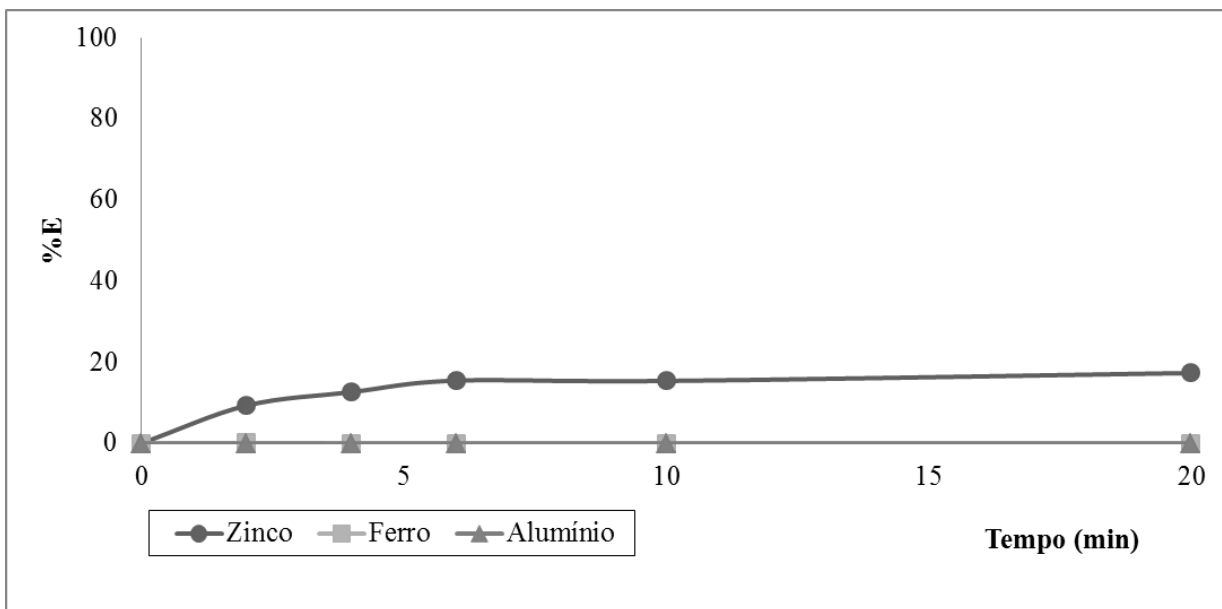


FIGURA 6.39 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 10% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Na FIGURA 6.40, é mostrada a evolução da extração de zinco e co-extração de ferro e alumínio, quando se utiliza uma membrana com 7% m/v de extratante. Observa-se um pequeno aumento no percentual de extração de zinco à medida que há um aumento no tempo de permeação. Foram identificadas baixas co-extrações para o ferro e alumínio, o que evidencia a seletividade da condição para a extração de zinco. Aqui, também, a quantidade inicial de tais metais na fase externa e a teoria HSAB podem ser utilizadas para compreensão do fato.

Para complementar a análise acima, são apresentados os percentuais de reextração e de enriquecimento da fase interna, respectivamente, na FIGURA 6.41 e na FIGURA 6.42.

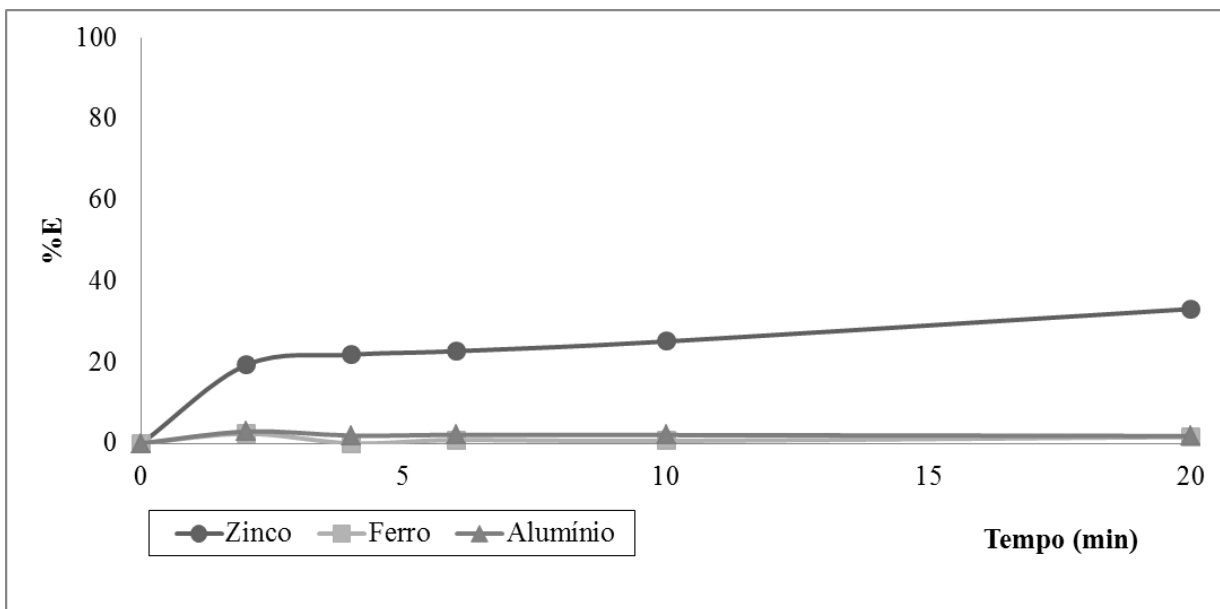


FIGURA 6.40 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

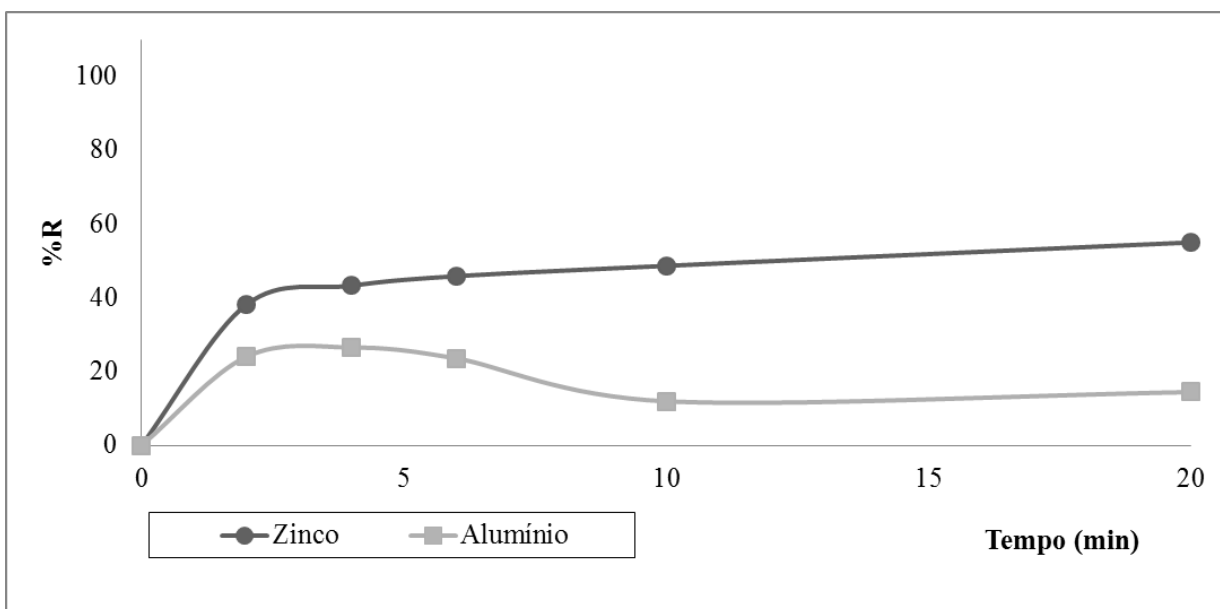


FIGURA 6.41 - Percentual de reextração de zinco e alumínio, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX® 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

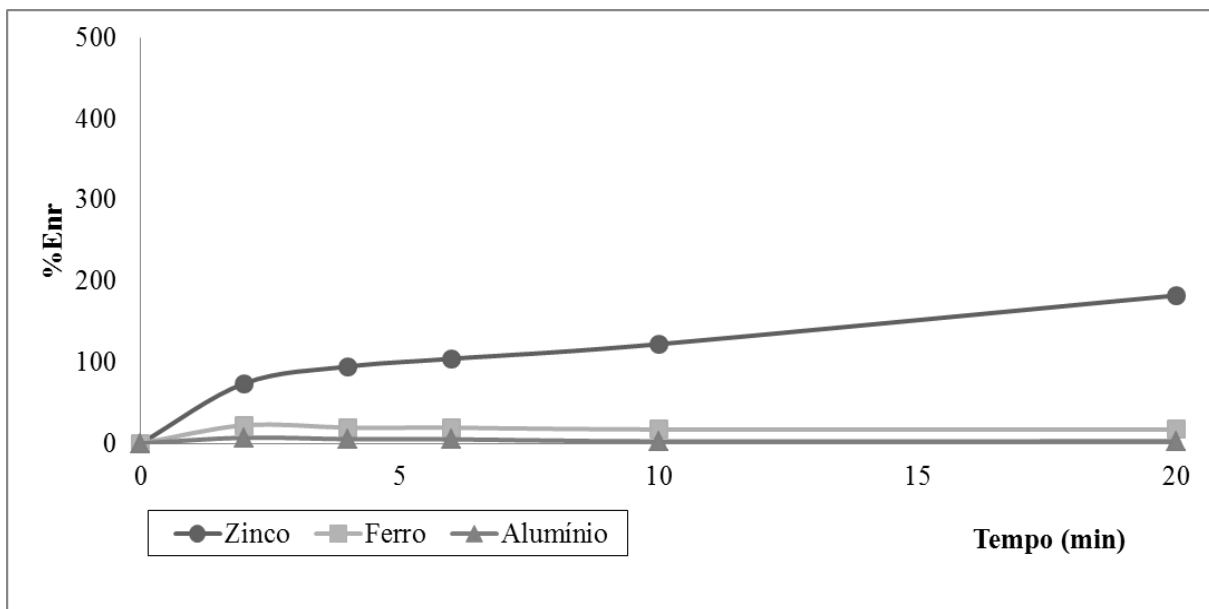


FIGURA 6.42 - Percentual de enriquecimento da fase interna, em termos de zinco, ferro e alumínio, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Na FIGURA 6.41, foi observado um aumento gradativo do percentual de reextração de zinco com o tempo de permeação, obtendo-se um valor máximo igual a 55%. Tal dado demonstra que parte do zinco extraído da fase externa permaneceu retida na fase membrana. Por um balanço de massa, tem-se que, para 200 mL de fase externa com uma concentração média de 718 mg.L^{-1} , o conteúdo inicial de zinco era de 143,6 mg. Foram, portanto, extraídos da fase externa, em 20 minutos de permeação, 47 mg de zinco (33% de extração), dos quais 26 mg foram reextraídos (55% de reextração), correspondendo a uma massa de 21 mg de zinco retida na fase membrana, complexada com o extratante ou, ainda, perdida durante a operação e manuseio das fases. Os resultados de reextração apresentados para o ferro, nesse caso, também não apresentaram significado físico. Em termos numéricos, foram medidas massas de ferro na fase interna final superiores aos valores de massa extraída da fase externa, gerando taxas de reextração superiores a 100%, não tendo sido, portanto, apresentados na FIGURA 6.41. Os resultados obtidos para a reextração do alumínio são, a princípio, elevados, mas fazendo-se uma análise detalhada do percentual de extração para o alumínio, observam-se valores muito baixos, em torno de 2%; portanto, essa reextração praticamente não impacta a fase interna final. Tem-se, em média, que

1,1mg de alumínio são extraídos de uma fase externa que contém 48,8 mg, logo, uma massa muito pequena é transferida para a fase membrana, estando, assim, disponível à reextração.

O percentual de enriquecimento para o zinco, mostrado na FIGURA 6.42, indica que houve uma concentração desse metal na fase interna com a evolução do tempo. Houve um aumento gradativo desse parâmetro que chegou a um valor próximo de 200%, o que significa uma concentração na fase interna duas vezes maior que a da fase externa inicial. Quanto ao alumínio, o reduzido percentual de enriquecimento observado se justifica, visto que a massa desse metal que, efetivamente, se transfere para a fase interna é muito pequena em relação à disponível na fase externa inicial.

Com relação à estabilidade da membrana (vide FIGURA 6.43), foi observado um aumento do percentual de quebra com o aumento do tempo de permeação, pelos motivos já discutidos para pH igual a 1,5, porém os valores de quebra se mantiveram inferiores a 1,5%. Tais resultados demonstram uma boa estabilidade da membrana e da emulsão múltipla obtida na etapa de permeação.

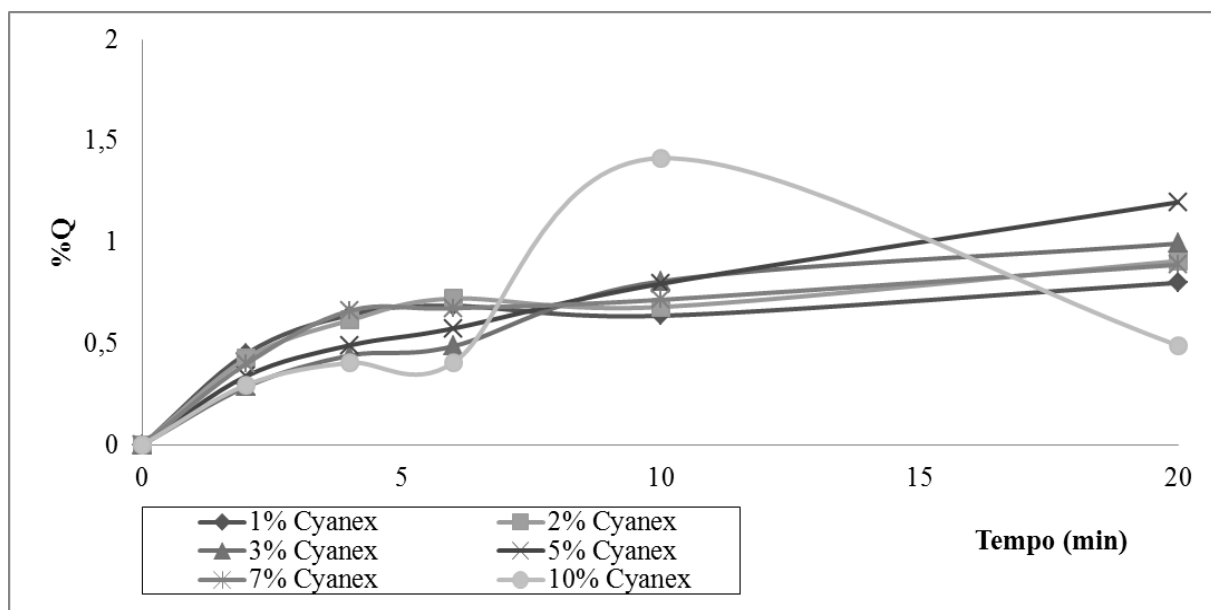


FIGURA 6.43 - Percentual de quebra da membrana, para diferentes concentração de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,0% m/v).

Concentração do surfatante ECA 4360 = 1,5% m/v

Para concluir a avaliação do efeito da concentração de surfatante, foram realizados ensaios em pH 0,5, para 1,5% m/v de ECA 4360, com as mesmas concentrações de extratante (1, 2, 3, 5, 7 e 10% m/v de extratante). Os resultados estão apresentados na FIGURA 6.44. Observa-se que só foi obtida uma extração significativa de zinco com uma concentração de extratante de 5% m/v. Concentrações de CYANEX[®] 301 inferiores a esta (1, 2 e 3% m/v) levaram a membranas pouco estáveis e, portanto, ineficazes do ponto de vista da extração. Membranas com concentrações de extratantes mais elevadas (7 e 10% m/v) não demonstraram um bom desempenho provavelmente pelos motivos já mencionados de aumento da viscosidade da fase membrana em decorrência do aumento da extração de extratante. Verifica-se que a máxima extração de zinco obtida (tempo de permeação de 20 minutos), em torno de 16%, é bem inferior à encontrada para os demais valores de pH investigados em condições semelhantes (47% para pH 1,0 e 53% para pH 1,5).

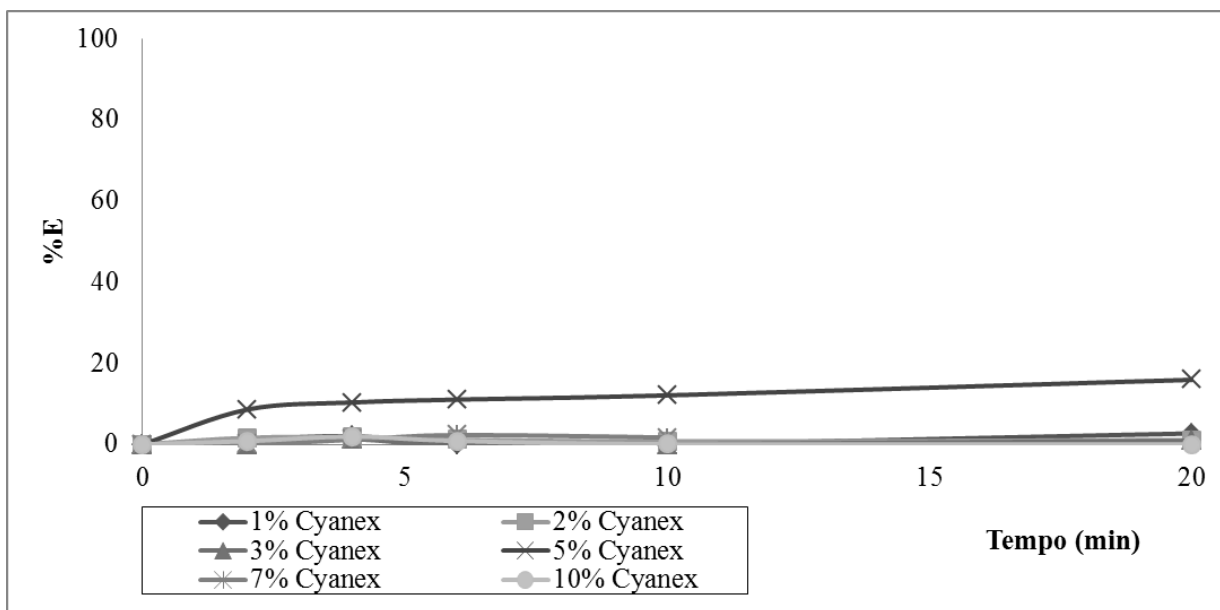


FIGURA 6.44 - Percentual de extração de zinco, para diferentes concentrações de CYANEX[®] 301 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5 (concentração de surfatante = 1,5% m/v).

Na FIGURA 6.45, é mostrada a variação do percentual de extração em função do tempo de permeação, para 3 diferentes fases membranas investigadas, todas em pH igual a 0,5: 5% m/v de

extratante e 1,0% m/v de surfatante; 5% m/v de extratante e 1,5% m/v de surfatante; 7% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante.

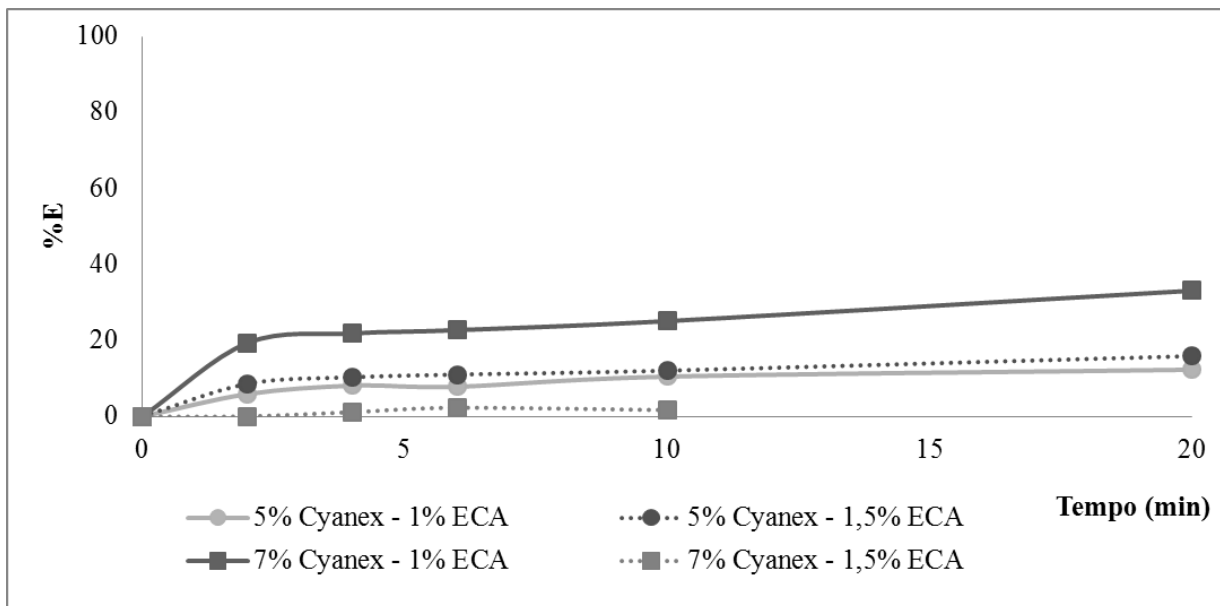


FIGURA 6.45 - Percentual de extração de zinco, para concentrações de 5 e 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0 e 1,5% m/v de ECA 4360 na fase membrana, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5.

Observa-se, comparando-se as 4 curvas apresentadas que as maiores extrações são obtidas para uma membrana constituída por 7% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante. Verifica-se, ainda, que, para 1,5% m/v de ECA 4360, o aumento da concentração de extratante, de 5 para 7% m/v, levou a uma diminuição substancial do percentual de extração, efeito contrário ao observado para 1,0% m/v de surfatante. Esses efeitos são os mesmos descritos para pH 1,0 e discutidos quando da apresentação da FIGURA 6.31.

Na FIGURA 6.46, são mostrados os percentuais de extração de zinco e co-extração de ferro e alumínio, para diferentes tempos de permeação, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante em comparação com a condição de 5% m/v de extratante e 1,5% m/v de surfatante. Em ambos os casos, o sistema se mostrou muito seletivo para o zinco em relação ao ferro e alumínio.

Em termos do percentual de reextração (vide FIGURA 6.47), tem-se, assim como observado para o pH 1,0 (FIGURA 6.35), que este aumentou com o tempo de permeação e foi maior para a condição de 5% m/v de extratante e 1,5% m/v de ECA 4360, em comparação à condição de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360.

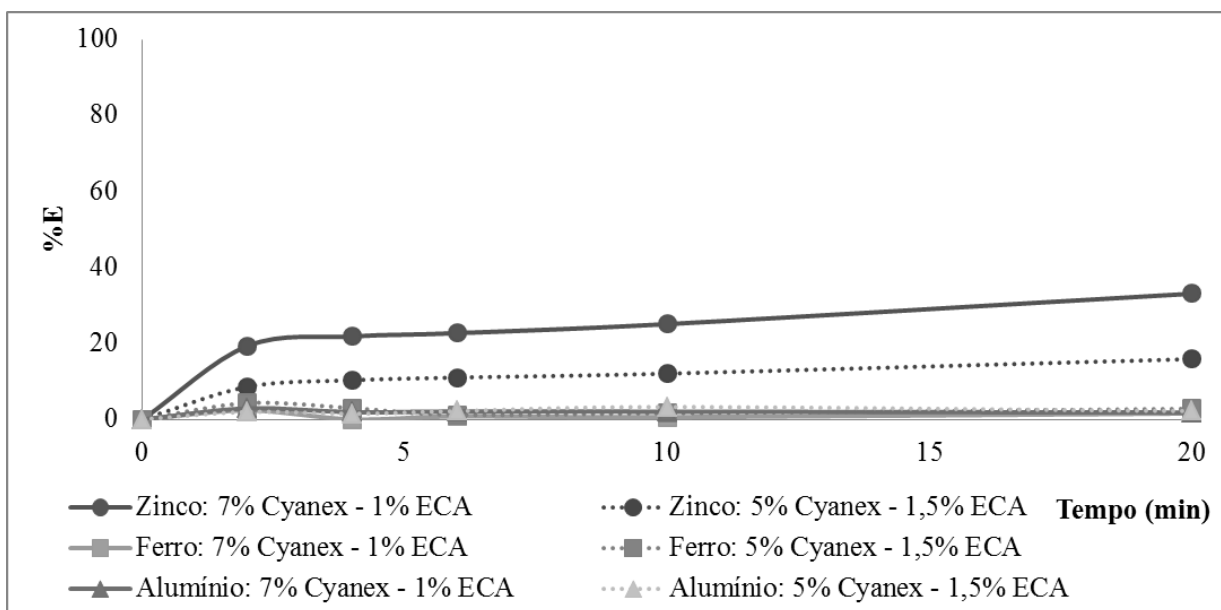


FIGURA 6.46 - Percentual de extração de zinco, ferro e alumínio para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5.

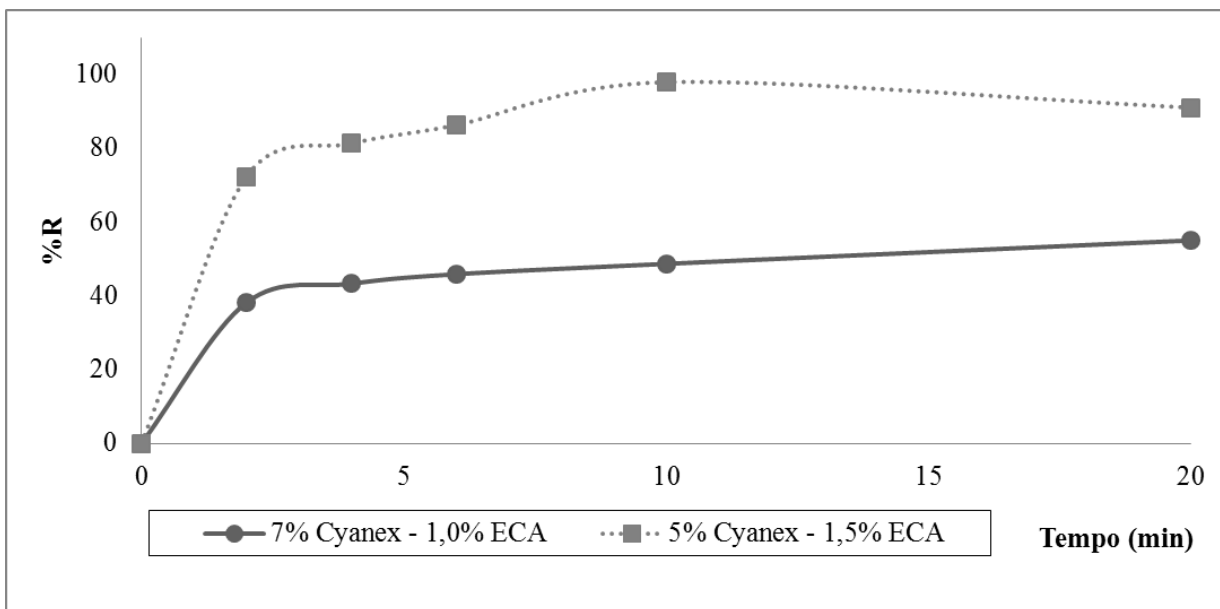


FIGURA 6.47 - Percentual de reextração de zinco para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5.

Na FIGURA 6.48, são mostrados os percentuais de enriquecimento para o zinco, ferro e alumínio, também para as duas melhores condições de extração de zinco em pH 0,5: 7% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante em comparação a 5% m/v de extratante e 1,5% m/v de surfatante. Os percentuais para a primeira condição são um pouco superiores que para a segunda. Ressalte-se que, em ambos os casos, o sistema se mostrou bem seletivo, levando a elevadas concentrações de zinco na fase interna, porém em níveis de percentual bem mais baixos que os encontrados para os demais valores de pH.

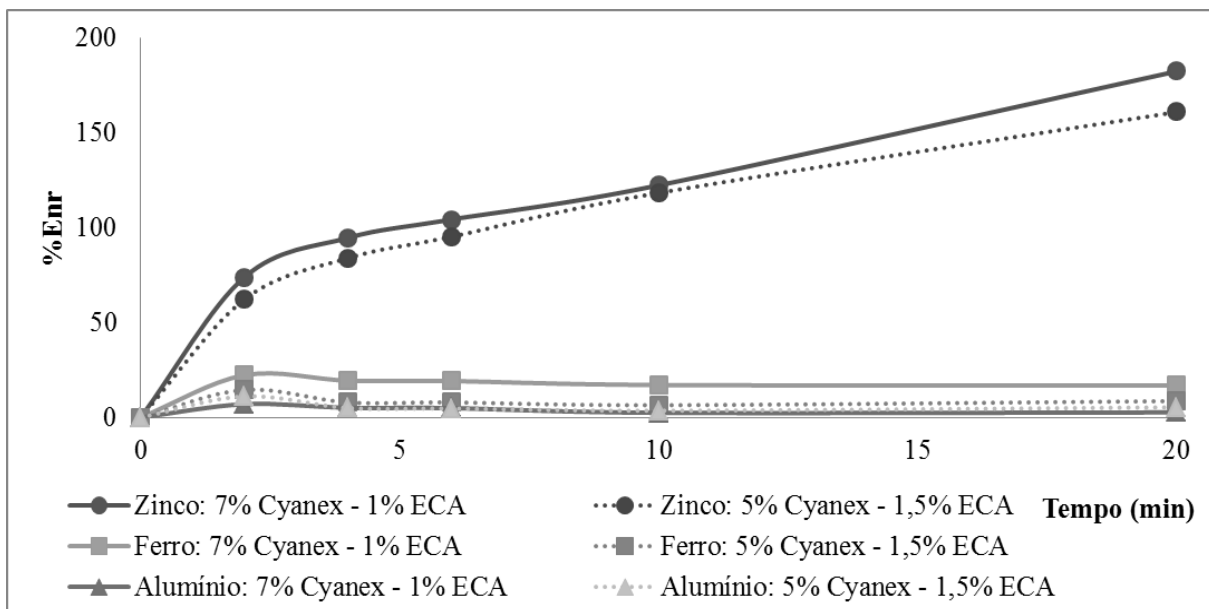


FIGURA 6.48 - Percentual de enriquecimento da fase interna para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5.

Com relação à estabilidade da membrana, pode-se dizer que as membranas com as três composições avaliadas (vide FIGURA 6.49) apresentaram elevada estabilidade, inferior a 1,0% de quebra, com valores bem próximos.

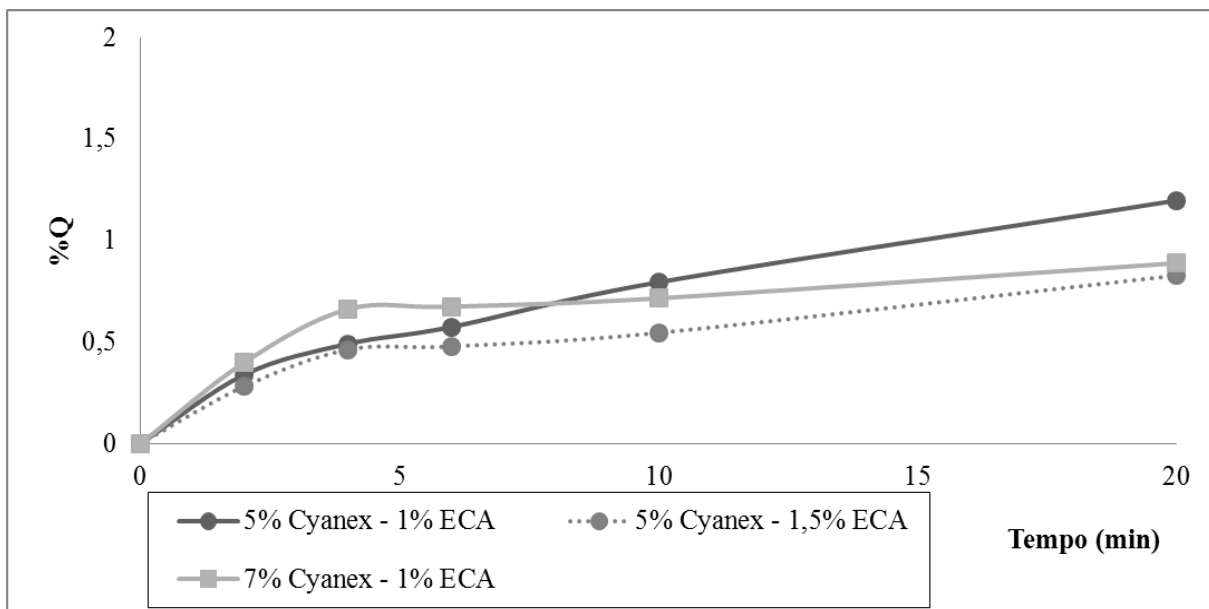


FIGURA 6.49 - Percentual de quebra da membrana para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de surfatante na fase membrana, e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0 e 1,5% m/v de surfatante, em função do tempo de permeação, em pH = 0,5.

6.3.4. Análise comparativa para os valores de pH estudados

Para a escolha da melhor condição investigada, serão comparados os resultados obtidos, nos três valores de pH avaliados, para as seguintes condições, considerando-se 20 minutos de permeação:

- 5% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante;
- 7% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante;
- 5% m/v de extratante e 1,5% m/v de surfatante.

Nas FIGURAS 6.50 a 6.52, são apresentados esses resultados no tocante à extração e à reextração de zinco. Observa-se que, para todas as composições de fase membrana, o pH que levou à pior extração de zinco foi o pH igual a 0,5. Em contrapartida, para as condições 5% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante e também 5% m/v de extratante e 1,5% m/v de surfatante, o melhor pH foi o pH do efluente (pH = 1,5) e, para a fase membrana constituída por 7% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante, os resultados para pH 1,0 e 1,5 foram praticamente equivalentes.

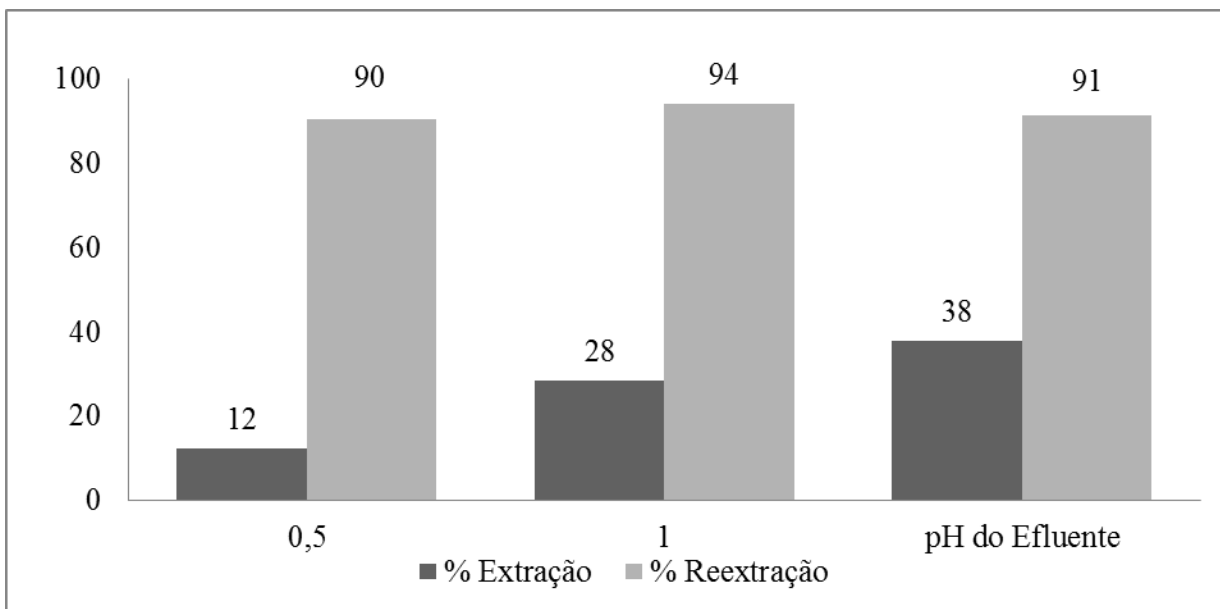


FIGURA 6.50 - Gráfico comparativo dos percentuais de extração e de reextração de zinco para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX® 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.

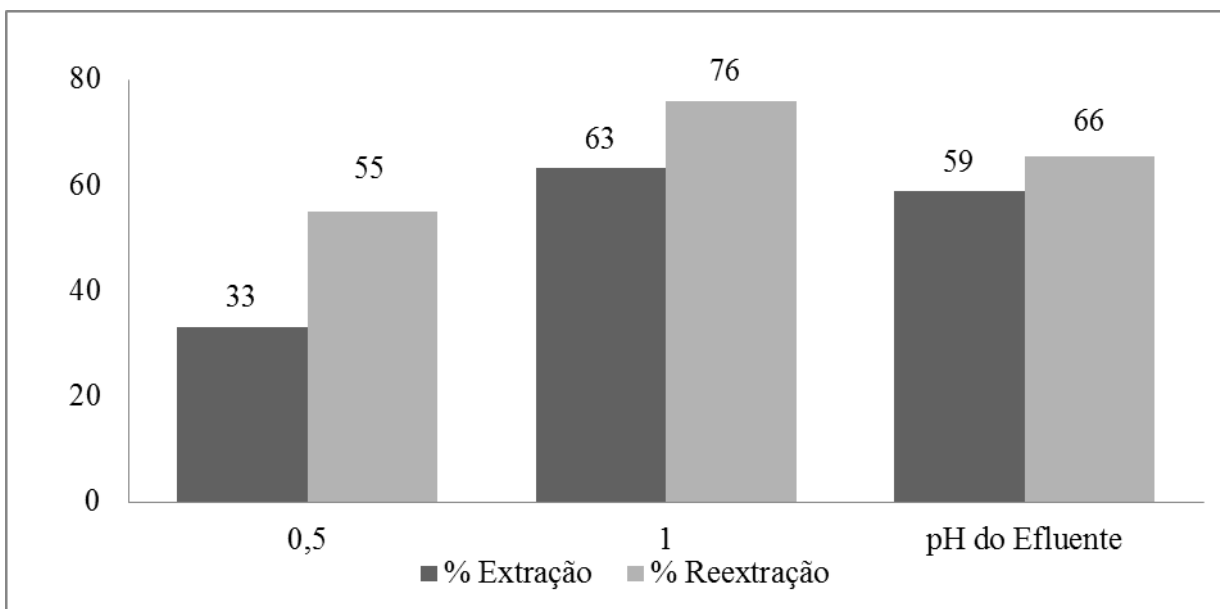


FIGURA 6.51 - Gráfico comparativo dos percentuais de extração e de reextração de zinco para fase membrana constituída por 7% m/v de CYANEX® 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.

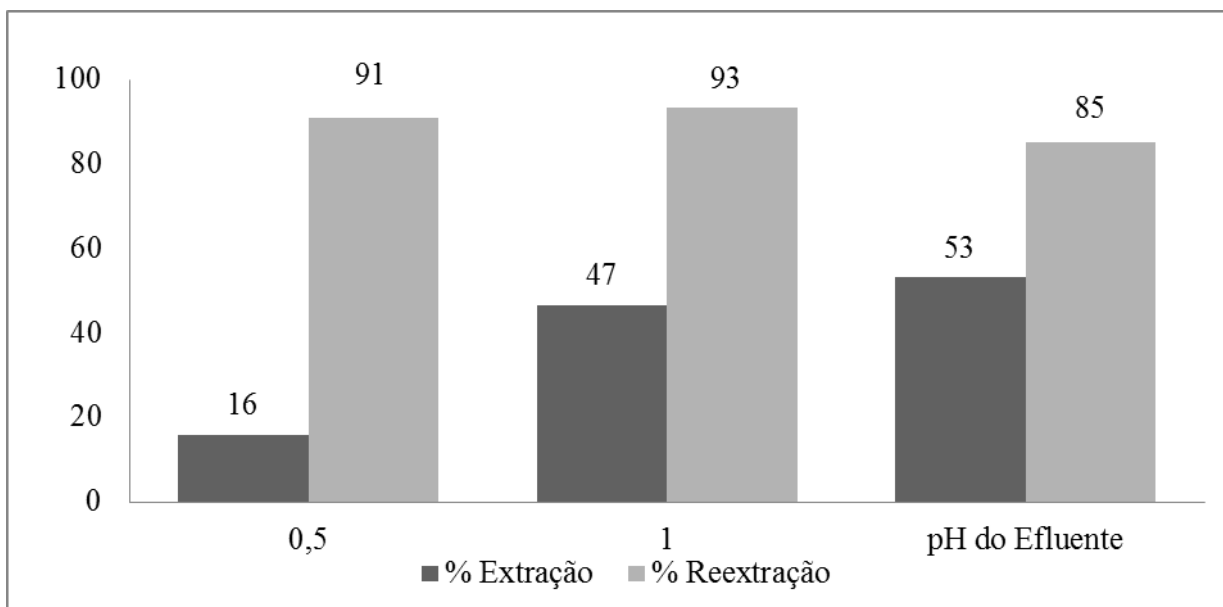
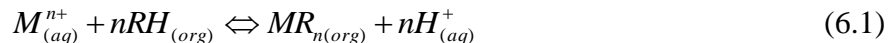


FIGURA 6.52 - Gráfico comparativo dos percentuais de extração e de reextração de zinco para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.

Quanto à reextração de zinco, tem-se que para 5% de extratante, independentemente da concentração de surfatante (1,0 ou 1,5% m/v), os percentuais foram mais elevados do que os obtidos para a fase membrana constituída por 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para todos os valores de pH investigados. Observa-se uma variação no percentual de reextração quando se passa de 5 para 7% m/v de extratante, porém, deve ser ressaltado que esses percentuais são calculados com base nas massas extraídas da fase externa, que são distintas para as diferentes condições. Portanto, a avaliação com base no percentual não pode ser direta e deve ser mais criteriosa. Tal variação, em termos mássicos, não é expressiva.

Com relação ao pH, em princípio, o aumento do pH da fase externa afeta tanto a extração como a reextração de zinco, em virtude do aumento do gradiente de concentração de íons H⁺ entre as interfaces da membrana, visto que a concentração de H₂SO₄ na fase interna foi mantida constante para todos os experimentos. Por esse motivo, valores de pH mais baixos da fase externa, como pH igual a 0,5, que equivalem a uma concentração mais elevada de íons H⁺ nessa fase, levam ao

deslocamento do equilíbrio da reação de extração para a esquerda, desfavorecendo a reação de extração, dada pela EQUAÇÃO (6.1).



Avaliando os percentuais de enriquecimento para as três condições acima especificadas, mostradas nas FIGURAS 6.53 a 6.55, observou-se que estes tendem a aumentar, gradativamente, com o aumento do pH da fase externa, acompanhando assim, o comportamento do percentual de extração, já que a reextração não apresentou alterações tão significativas com a variação do pH da fase externa.

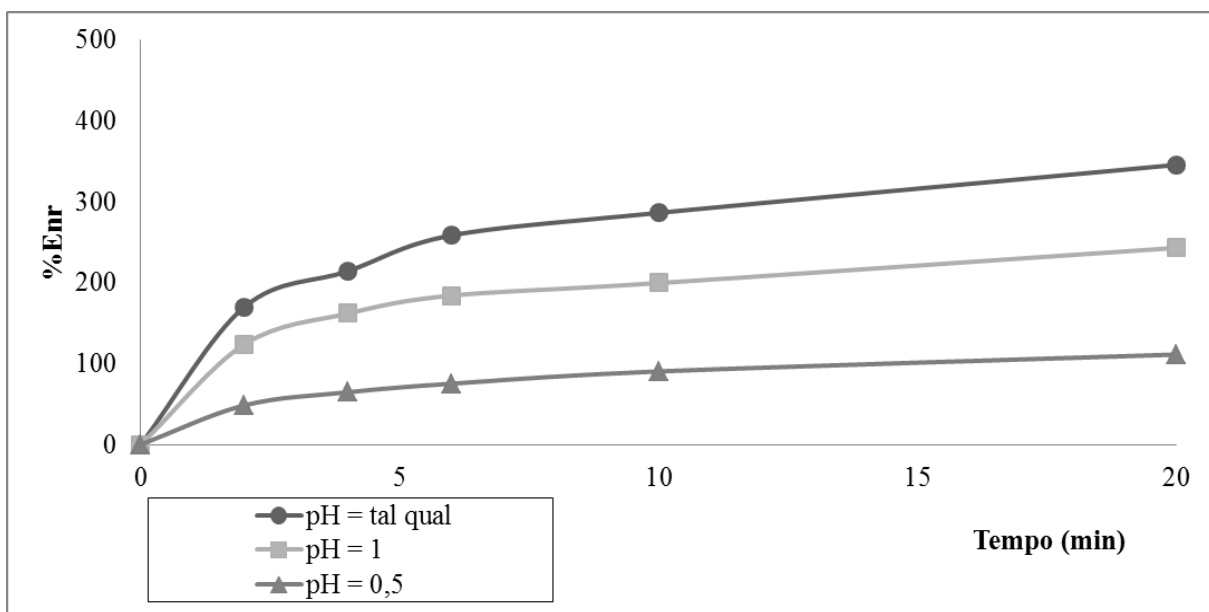


FIGURA 6.53 – Percentuais de enriquecimento em zinco da fase interna, para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.

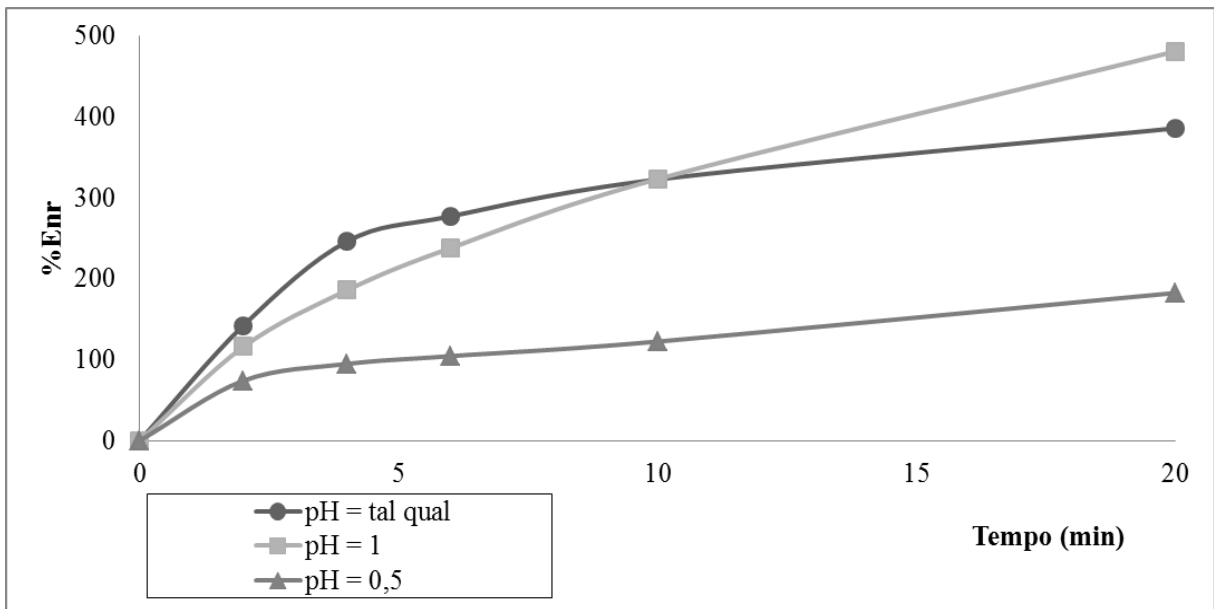


FIGURA 6.54 - Percentuais de enriquecimento em zinco da fase interna, para fase membrana constituída por 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.

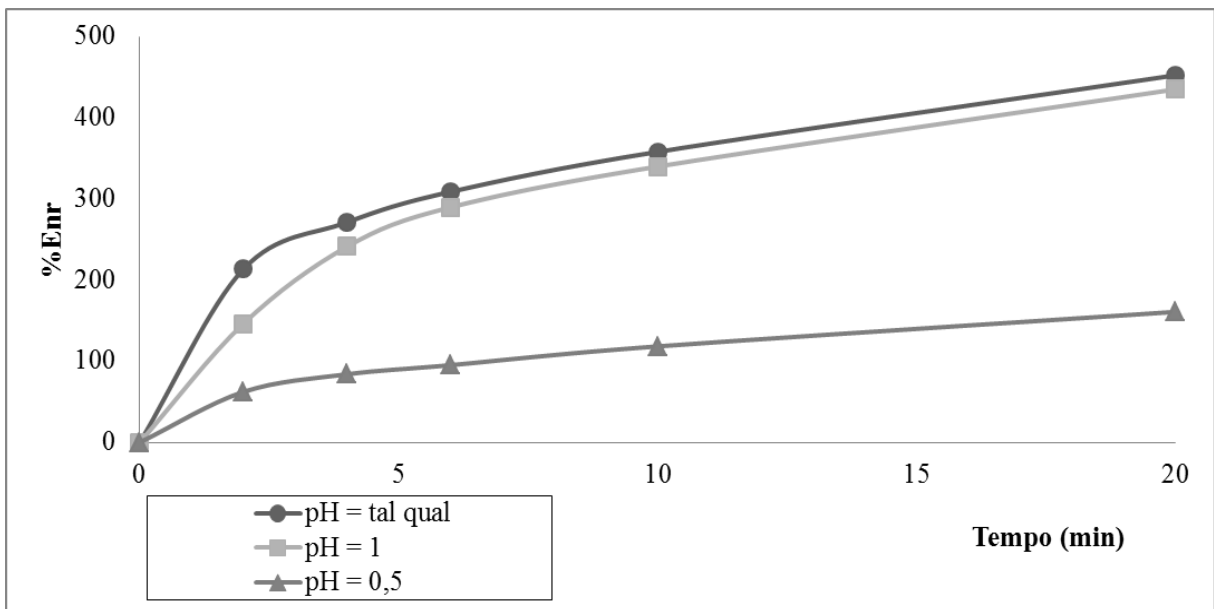


FIGURA 6.55 - Percentuais de enriquecimento em zinco da fase interna, para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.

Quanto à estabilidade da membrana, conforme mostrado nas FIGURAS 6.56 a 6.58, tem-se que a variação do pH da fase externa, para uma mesma concentração de ácido sulfúrico na fase interna, não representou alterações significativas na quebra da fase membrana, indicando que as mudanças na força iônica, ocasionadas pelo ajuste do pH da fase externa, nas condições investigadas, de uma forma geral, foram pouco expressivas.

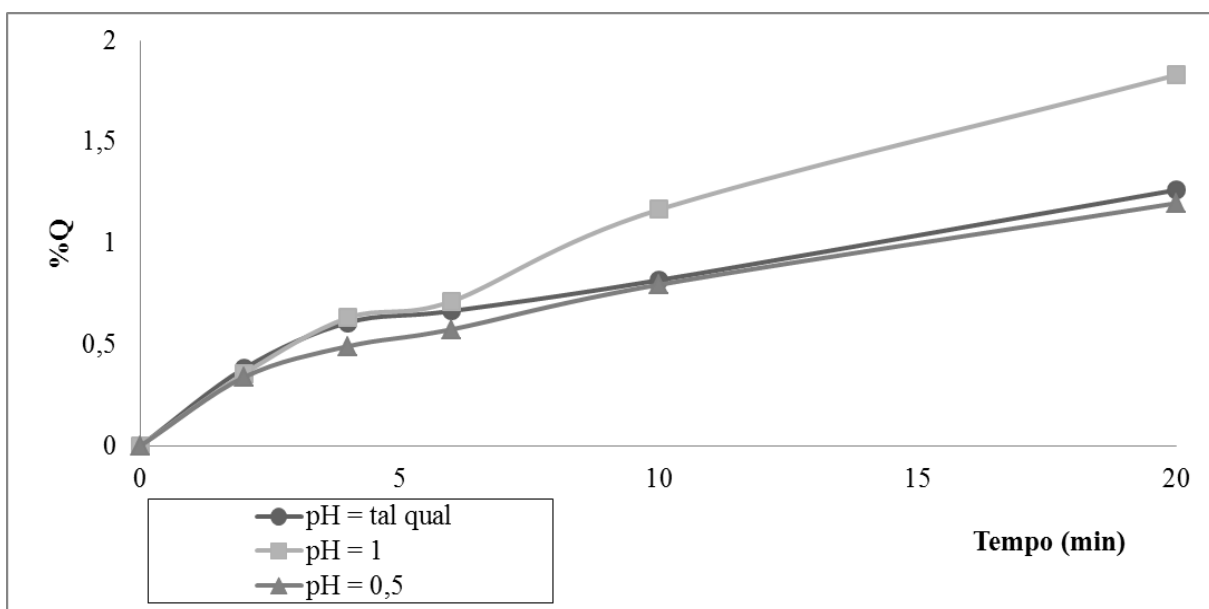


FIGURA 6.56 - Percentuais de quebra da membrana, para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.

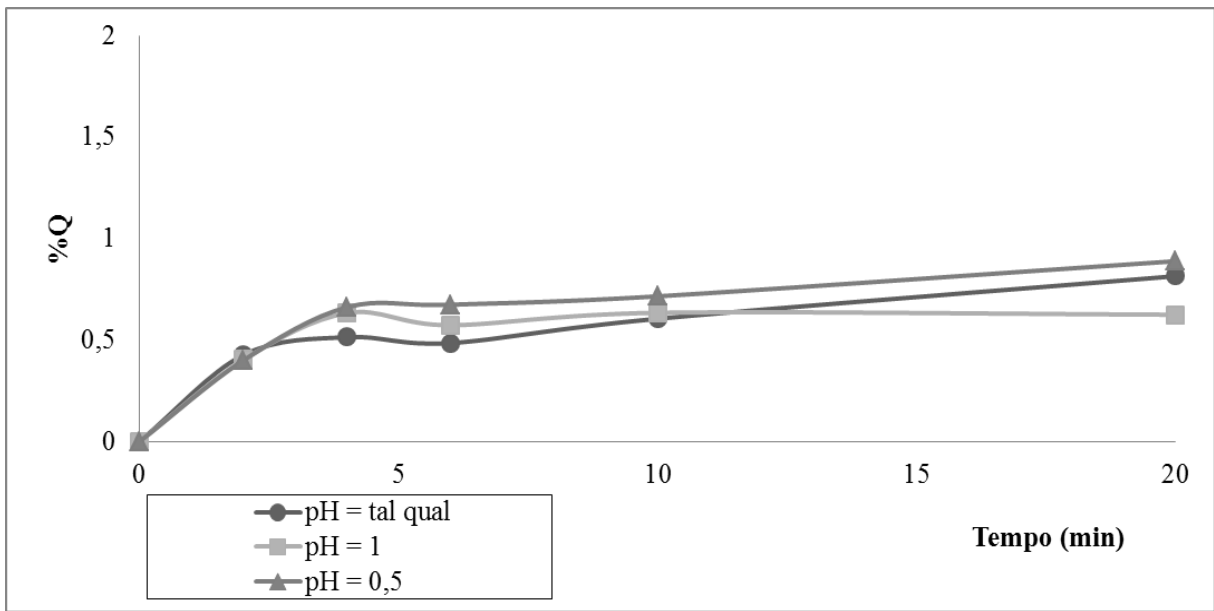


FIGURA 6.57 - Percentuais de quebra da membrana, para fase membrana constituída por 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.

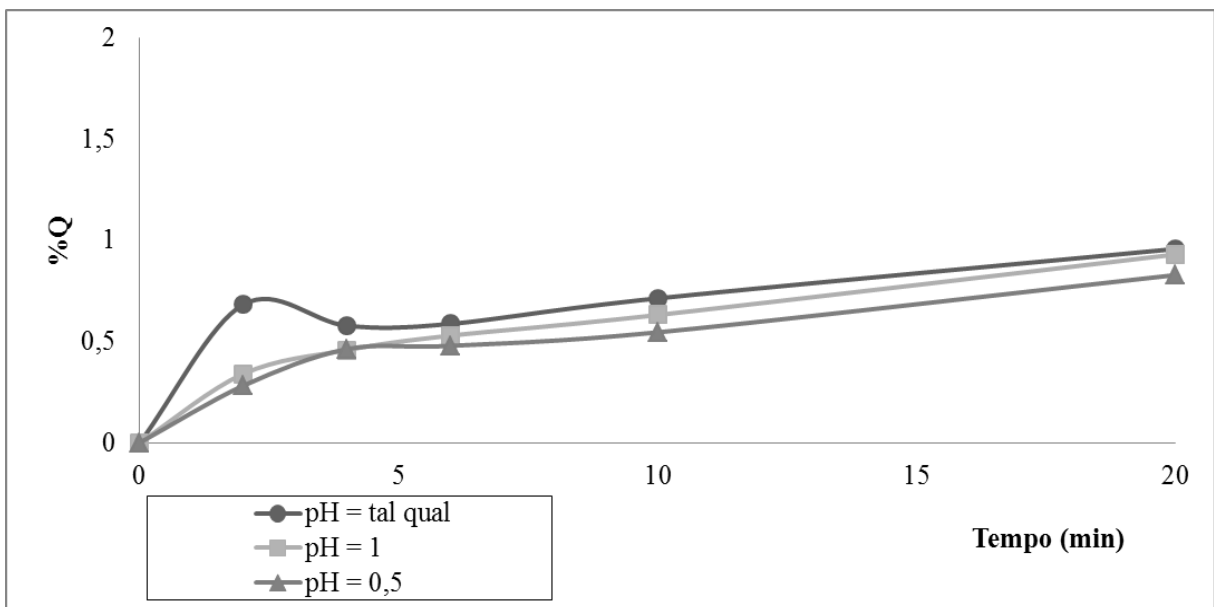


FIGURA 6.58 - Percentuais de quebra da membrana, para fase membrana constituída por 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de ECA 4360, para um tempo de permeação de 20 minutos, para diferentes valores de pH.

Com base no exposto, pode-se concluir que o pH do efluente é o melhor pH para se trabalhar, visto que ele apresentou os melhores resultados em estágio único e não precisa de etapa adicional corretiva para ajuste de pH. Com relação à composição da fase membrana, à primeira vista, parece que a condição de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de ECA 4360 é a mais adequada; no entanto, toda discussão apresentada anteriormente indica no sentido da concentração de 7% m/v. Como uma análise mais aprofundada não pode ser fundamentada em apenas um tempo de permeação, mas no decorrer de todo o processo, são apresentadas na FIGURA 6.59, em destaque, as curvas de extração para essas duas condições em função do tempo. Ressalte-se que a curva de 7% m/v apresenta uma condição melhor do que a de 5% m/v e, quanto à reextração, esta pode ser aumentada alterando-se, por exemplo, a concentração de ácido na fase interna, entre outras ações possíveis, objeto de estudos futuros. Acrescente-se a isto que todos os resultados apresentados são para operação em estágio único, e que a operação multiestágio, incluindo o uso de membranas reutilizadas, deve ser avaliada também em trabalhos posteriores.

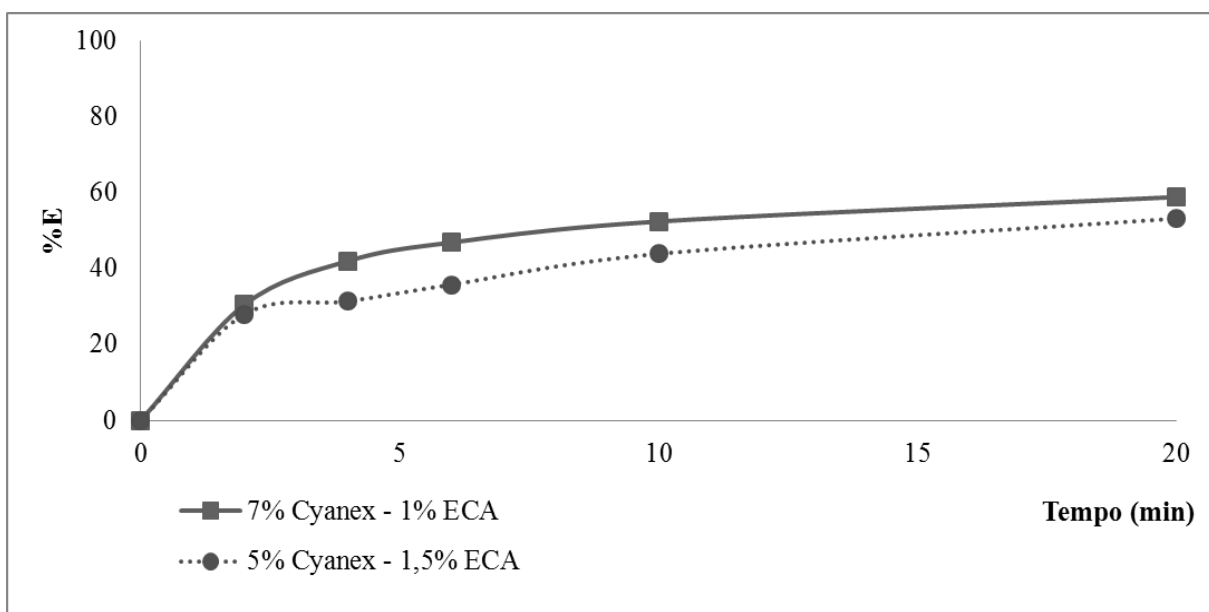


FIGURA 6.59 - Percentual de extração de zinco, para uma concentração de 7% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,0% m/v de ECA 4360 na fase membrana e para uma concentração de 5% m/v de CYANEX[®] 301 e 1,5% m/v de ECA 4360, em função do tempo de permeação, em pH 1,5.

7. CONCLUSÕES

Para o sistema investigado, constituído por uma fase membrana composta pelos reagentes ECA 4360 (surfatante), CYANEX[®] 301 (extratante), ESCAID[™] 110 (diluyente); fase interna composta por H₂SO₄ 1,0M e Li₂SO₄ (traçador) 0,05M; e fase externa que era um efluente ácido, sulfúrico, obtido na etapa de alvejamento químico do beneficiamento do caulim, cujo pH natural era igual a 1,5 e ajustado, quando necessário, com H₂SO₄ concentrado, pode-se concluir, do ponto de vista da recuperação de zinco, que:

- o melhor pH para se trabalhar é o próprio pH do efluente, por levar às melhores condições e não necessitar de uma etapa adicional de ajuste de pH;
- a melhor composição da fase membrana é a constituída por 7% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante;
- que as condições selecionadas (pH 1,5; 7% m/v de extratante e 1,0% m/v de surfatante) proporcionam uma extração de zinco de 59%, com seletividade, e uma reextração de 66%, com uma fase interna final de 2,8 g.L⁻¹, que constitui um percentual de enriquecimento igual a 386% e à obtenção de uma fase externa final com aproximadamente 310 mg.L⁻¹ de zinco, em estágio único, e que tem o potencial de ser praticamente zerada em uma operação multiestágio, e por meio do estabelecimento de melhores condições para outras variáveis como relação de fases (fase externa/fase membrana/fase interna) e concentração de H₂SO₄ na fase interna, atingindo, assim o padrão limite de lançamento, 5 mg.L⁻¹, estipulado pelos órgãos ambientais;
- o aumento da concentração de extratante, de 5 para 7% m/v, para baixa concentração de surfatante (1,0% m/v), leva a um aumento da extração de zinco de 21% (de 38 para 59%), pela maior quantidade de reagente disponível para complexar o metal na interface fase externa/fase membrana;

- o aumento da concentração de extratante, de 5 para 7% m/v, para uma concentração de surfatante um pouco mais elevada (1,5% m/v), leva a uma queda na extração de zinco de aproximadamente 50% (de 53% para percentuais inferiores a 3%), pelo aumento da viscosidade da membrana provocado pelos dois reagentes tensoativos, que levam a uma redução na quantidade de zinco extraído e reextraído;
- o aumento da concentração de surfatante, de 1,0 para 1,5% m/v, para uma concentração de extratante de 5% m/v, melhora a extração de zinco em 15% (passando de 38 para 53%), pois disponibiliza mais extratante para complexar o metal, uma vez que mais surfatante está disponível para atuar na interface, estabilizando a membrana;
- a técnica de membranas líquidas surfatantes é promissora para tratar efluentes dessa natureza, por permitir a extração de espécies presentes nos mesmos em baixíssimas concentrações (da ordem de mg/L). O mecanismo de extração para espécies metálicas por essa técnica é, em geral, de contra-transporte, não havendo a saturação da fase membrana, como ocorre com o solvente na extração líquido-líquido. Assim a extração e a reextração ocorrem simultaneamente e a fase membrana é permanentemente regenerada. Consequentemente, a quantidade de extratante gasta no processo é, em geral, de, no máximo, 10% da utilizada na extração líquido-líquido. A solução de zinco obtida pode ser reutilizada no próprio processo ou em outro.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A condução de novas pesquisas abrangendo os temas abordados neste trabalho tem amplas opções de desenvolvimento. Algumas sugestões para continuidade do trabalho apresentado e enriquecimento dos resultados são citadas a seguir:

- Construção de curvas de extração/reextração para cada metal separadamente, empregando-se a técnica de extração líquido-líquido, a título de comparação com os resultados obtidos com a técnica MLS;
- Avaliação de tempos de permeação superiores a 20 minutos, já que as curvas obtidas apresentam caráter ascendente;
- Avaliação do uso de membranas recicladas;
- Estudo, nas condições selecionadas, envolvendo operações em multiestágios;
- Utilização de outras concentrações de H_2SO_4 na fase interna, por exemplo, 1,5 e 2,5M;
- Verificação da influência da velocidade de agitação na etapa de permeação, com o intuito de observar as variações na quebra da membrana e de recuperação dos íons metálicos;
- Utilização de diferentes relações de fase A/O/A do sistema de extração;
- Avaliação do uso de outro tipo de ácido na composição da fase interna (solução de reextração);
- Realização de réplicas dos experimentos para determinação do erro experimental e variabilidade do processo;
- Estudo de outras composições de membrana, como a adição de álcool utilizado como modificador, a fim de avaliar o efeito dessa adição no desempenho do extratante e do surfatante;
- Determinação da especiação dos íons ferro e alumínio;
- Avaliação, na permeação, do efeito da temperatura sobre a eficiência e a seletividade de separação.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALGUACIL, F. J.; ALONSO, M. The effect of ammonium sulphate and ammonia on the liquid-liquid extraction of zinc using LIX 54. *Hydrometallurgy*, nº 53, p. 203-209, 1999.
- ALGUACIL, F. J.; COBO, A.; CARAVACA, C. Study of the extraction of zinc(II) in aqueous chloride media by CYANEX 302. *Hydrometallurgy*, nº 31, p. 163-174, 1992.
- ALLOWAY, B. J.; *Heavy metals in soils*. Second Edition - New York: Black Academic & Professional, p. 339; 1993.
- ARDEN, T. V.: *Water Purification by Ion Exchange*. London: Butterworth & Co Ltd., 184pp. 55s, 1968.
- BART, H. J.; RAMASEDER, C.; HASELGRUBLER, T.; MARR, R.; *The Investigation of Osmosis in the Liquid Membrane Technique*. Influence of Key Parameters. *Hydrometallurgy*, 28, p. 253-267, 1992.
- BAYER, V. Estudo da extração de cromo hexavalente, pela técnica de membranas líquidas surfatantes, visando o tratamento de efluentes líquidos de curtumes. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2005. 126p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- BISCAIA JUNIOR, E. C., MANSUR, M. B., SALUM, A., CASTRO, R.M.Z. A moving boundary problem and orthogonal collocation in solving a dynamic liquid surfactant membrane model including osmosis and breakage. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, São Paulo, v.18, n.2, jun. 2001.
- BRASIL. *Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como

estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. – CONAMA, 2005.

CARAVACA, C.; ALGUACIL, F. J. Study of ZnSO₄-CYANEX 302 extraction equilibrium system. *Hydrometallurgy*, n° 27, p. 327-338, 1991.

CHEN, P.Y.; Lin, M. L.; Zheng, Z. (1997). *On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. Applied Clay science. v 12, p 1-25.*

CYTEC INDUSTRIES, INC. *CYANEX 301*. Technical Brochures, West Paterson, New Jersey, 2009.

COWAN, R. M., HO, C. S. Separating Lactic Acid from Fermentation Media with Liquid Surfactant Membranes. *194th National ACS Meeting*, New Orleans, 1987.

DEL CERRO, C., BOEY, D. Liquid Membrane Extraction. *Chem. Ind.*, p.681, 7 Nov., 1988.

DRAXLER, J., FÜRST, W., MARR, R.; *Separation of metal species by emulsion liquid membranes*, *J. Memb. Sci.*, 38, 281-293, 1988.

DRAXLER, J., MARR, R. Emulsion Liquid Membranes for Waste Water Treatment.. *Proceedings of the ISEC'90*, p.37-48, 1990.

EWING, G. W. *Métodos Instrumentais de Análise Química*- Editora Edgard Blucher L.T.D.A. 1989. 5ª reimpressão.

FLETT, D. S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*. n° 690, p. 2426–2438, 2005.

- FOUAD, E.A.; BART, H.-J.; *Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor*, Journal of membrane science, v. 307, p.156-168, 2008.
- FRANKENFELD, J. W., LI, NORMAN N. Recent Advances in Liquid Membrane Technology. Handbook of Separation Process Technology, New York, p.840-861, 1987.
- GARDUCCI, G. C.; *Extração seletiva de zinco, presente em efluentes clorídricos de processos de galvanização a quente, pela técnica de extração líquido-líquido*. Dissertação de mestrado Engenharia Química, DEQ/UFMG. Belo Horizonte, 111p., 2006.
- HABASHI, F.; *A textbook of hydrometallurgy*. Quebec: Métallurgie Extractive Québec, Enr, 1993.
- HELFRICH, F.: *Ion Exchange*, New York: McGraw-Hill, 168p., 1962.
- JORDÃO, C. P., PEREIRA, M. G., PEREIRA, J. L. Metal contamination of river Waters and sediments from effluents of kaolin processing in Brazil, *Water, Air, and Soil Pollution*, v.140, p.119-138, 2002.
- KONGOLO, K.; MWEMA, M. D.; BANZA, A. N.; GOCK, E. Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction. *Minerals Engineers*, nº 16. p. 1371-1374, 2003.
- KONZEN, C.; *Estudo da técnica de extração por membranas líquidas surfatantes aplicada à separação de ácido cítrico*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, DEQ/UFMG. Belo Horizonte, 169 p., 2000
- LIMA, R. M. F. L., LUZ, A. B. *Caracterização Tecnológica de Caulim para a Indústria de Papel*. Série Tecnologia Mineral V.48, 21p. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro, 1991.

- LUZ, A. B.; MIDDEA, A. *Purificação de caulim por floculação seletiva*. Comunicação Técnica elaborada para o XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Mineralogia Extrativa, vol. 1, p. 267-274, 2004.
- LUZ, A. B., CHAVES, A. P., 2000, *Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel* In: *Rochas e Minerais Industriais*, v. 01, Centro de Tecnologia Mineral. MONTE *et al*, 2002.
- MANSUR, M. B. *Modelagem e Simulação da Técnica de Membranas Líquidas Surfatantes Aplicada à Extração de Zinco*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1994. 114p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- MARR, R.; KOPP, A. Liquid Membrane Permeation. *Chemical Engineering Processing*, v.27, p. 59-64, 1982.
- MÁRTIRES, R. A. C., SILVA, R. F., 2007, *Caulim*. In: Sumário Mineral 2007 - Brasília, DNPM (Departamento Nacional de Processamento Mineral).
- MÁRTIRES, R. A. C., SENA, G. L. S., 2008, *Caulim*. In: Sumário Mineral 2008 - Brasília, DNPM (Departamento Nacional de Processamento Mineral).
- MINAS GERAIS; *Deliberação Normativa COPAM nº 10 de 16 de dezembro de 1986* . Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, e dá outras providências. COPAM, 1986.
- MIRANDA, T. L. S., REZENDE, B. C., HOFFMANN, C., et al. *Extração de ácido láctico por membranas líquidas surfatantes*. Belo Horizonte: Escola Engenharia da UFMG, 1997. 79p. (Trabalho Realizado na Disciplina de Laboratório de Operações e Processos do Curso de Graduação em Engenharia Química da UFMG).

- MONTE, M. B. M., CARVALHO, E. A., FERREIRA; O., CABO, S. S. *Caulim da Amazônia S.A. – CADAM. CETEM*. Rio de Janeiro, 2002.
- MORAES, J. M., LUZ, A. B., BERTOLINO, L. C. *Caracterização tecnológica e mineralógica de caulins brasileiros*. Série Anais da XIV Jornada de Iniciação Científica. CETEM. Rio de Janeiro, 2006.
- MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*. V.17 p. 207–221, 2000.
- MURRAY, H. H., KOGEL, J. E., 2005, *Engineered clay products for the paper industry*, *Applied Clay Science*, v. 28, pp. 199-206.
- NASCIMENTO, L. C. *Avaliação do processo de extração de fenilalanina com Adogen 464 pela técnica de membranas líquidas surfatantes*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 187p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- OSSEO-ASARE, K. *Chemical Principles in Aqueous Processing of Materials: Hydrometallurgy, Materials Synthesis and Processing, and Environmental Systems*, vol. 1, In Press, 2006.
- PEREIRA D. D.; Rocha S. D. F.; Mansur M.B.; Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid). *Journal of Separation and Purification*. Ed. Elsevier 53 (2007) 89–96.
- PORMIN - Ministério de Minas e Energia. “Produção e Comercialização de Caulim” e “Propriedades, aplicabilidade, ocorrências”, 2006. Disponível em: <<http://www.pormin.gov.br>> (acessado em 15/02/09).
- PARK, Y. J.; FRAY, D. J.; Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 163, p. 259–265, 2009.

- PRASAD, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science* Vol.6, p. 87-119, 1991.
- RAMASEDER, C.; BART, H. J.; MARR, R.; Phenomenological and Mathematical Description of the Osmosis Influence in the Liquid Membrane Technique. *Separation Science and Technology*, 28 (1-3), p. 929-945, 1993.
- REIS, M. T. A.; CARVALHO, J. M. R. Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, Amsterdã, v. 84, p.201-211, 1993.
- REIS, M. T.; *Extracção de Zinco por Membranas Líquidas Emulsionadas*. (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 1999.
- REISINGER, H., MARR, R.; *Liquid Emulsion Membranes, a Means for Recovering Fermented Lactic Acid and Other Organic Acids*. Solv. Extract. in the Proc. Ind., v.2, p.817-824, 1993.
- RICHARDSON, J. F., HARKER, J. H., BACKHURST J. R.; *Coulson and Richardson's Chemical Engineering*. Volume 2. Fifth Edition. 2002. Particle Technology and Separation Process. Ed. Butterworth Heinemann. Oxford.
- RITCEY, G. M.; ASHBROOK, A. W. *Solvent extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy: Part I. Process Metallurgy*, vol. 1. Elsevier, Amsterdam, p. 1 – 229, 1984.
- ROSE, T.K., NEWMAN, W.A.C., *The metallurgy of gold*, London, Charles Griffin & Company Ltd, 1937.

- SALUM, A.; *Estudo da permeação de cobalto e da separação cobalto/níquel em meio sulfúrico, com CYANEX 272, pela técnica de membranas líquidas surfatantes*. Belo Horizonte, 1998. 258 f. Tese (Doutorado em Hidrometalurgia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
- SALUM, A.; KONZEN, C.; *Extração por Solvente*; Material didático de curso ministrado para a Companhia Vale do Rio Doce, 2007.
- SALUM, A.; BALARINI, J. C.; *Cementação*; Material didático de curso ministrado para a Votorantin Metais Zinco, 2007.
- SCHWEITZER, P. A. (ed): *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 1988.
- SHIMMA, E. M. I.; *Nutrição – nosso corpo mineral*. Globo Ciência, v. 5, n. 52, p. 33-38, 1995.
- SILVA, A. C.; VIDAL, M.; PEREIRA, M. G.; *Impactos ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim*, 2001.
- SILVA, J. E.; PAIVA, A. P.; SOARES, D.; LABRINCHA A.; CASTRO, F. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials B120*, p. 113–118, 2004.
- SILVA, F. A. N. G. *Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN)*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007.
- SIMPSON, C., LAURIE S. H.; *Ion exchange studies on zinc-rich waste liquors*. *Hydrometallurgy* 51 (1999) 335–344. Leicester, UK.

- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed, Editora Bookman, 2006.
- SOLE, K. C., HISKEY, J. B., 1995, Solvent extraction of copper by CYANEX 272, CYANEX 302 and CYANEX 301, *Hydrometallurgy*, v. 37, p. 129-147.
- STROEVE, P.; VARANASI, P. P.; *Transport processes in liquid membranes: double emulsion separation systems*, *Sep. Purification Methods*, 11, p. 29-69, 1982.
- TAIT, B. K.; Cobalt-nickel separation: The extraction of cobalt (II), and nickel (II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, n.32, p. 365-372, 1993.
- TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M.; *Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano*. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.
- TRAWINSKI, H.; EISENLOHR, V. O beneficiamento de caulim, 1ª parte *Cerâmica*, Vol. 26 (122), p. 25-33, 1980.
- TREYBAL, R. E.; *Mass-Transfer Operations*. Third Edition. 1981. Ed. McGraw-Hill International Editions – Chemical Engineering Series. Singapore.
- VALENZUELA, F., AUSPONT, J., BASUALTO, C., TAPIA, C., SAPAG, J. Use of a surfactant liquid membrane contactor for zinc uptake from an acid aqueous effluent. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 83, p.247–255, mar. 2005.
- VAZARLIS, H.; NEOU-SYNGOYNA, P. A study of the leaching of Cu and Zn from Greek copper concentrate. Liquid–liquid extraction for the separation of Cu, Zn and Fe from leach solutions. *Hydrometallurgy*, nº 12. p. 365–373, 1984.

ZIELINSKI, S.; BUCA, M., FAMULSKI, M. Precipitation-stripping process for heavy metals.
Hydrometallurgy, n° 48, p. 253-263, 1998.

APÊNDICE A: ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Os métodos espectrométricos abrangem um grupo de métodos analíticos baseados na espectroscopia atômica e molecular. Espectroscopia é um termo geral para a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria. A espectrometria e os métodos espectrométricos se referem às medidas das intensidades da radiação, usando transdutores fotoelétricos ou outros dispositivos eletrônicos.

Os métodos espectrométricos mais amplamente utilizados fazem uso da radiação eletromagnética, que é um tipo de energia que toma diferentes formas, sendo a luz visível e o calor radiante as mais facilmente reconhecíveis. As manifestações menos óbvias incluem os raios gama e os raios X, bem como radiações ultravioleta, microondas e radiofrequência (SKOOG, 2006).

A espectrofotometria de absorção atômica (AAS), também chamada de espectrometria de absorção atômica, é um método de análise usado para determinar, qualitativamente e quantitativamente, a presença de metais. É o método mais utilizado há aproximadamente meio século, na determinação de elementos individuais em amostras analíticas. Baseia-se no princípio que estabelece que os átomos livres, em estado estável, podem absorver a luz em um certo comprimento de onda. A absorção/emissão é específica de cada elemento. Nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda. E o resultado disso é um espectro formado por uma série de estreitas raias, correspondentes às transições eletrônicas, envolvendo os elétrons externos.

Os espectros de absorção e emissão são complementares – cada espécie é capaz de emitir apenas as mesmas faixas que absorve. A maioria das transições eletrônicas acompanha a emissão de radiação com comprimentos de ondas, na região do ultravioleta ou visível.

AAS é um método de elemento único usado para a análise de traços de metal de amostras biológicas, metalúrgicas, farmacêuticas e atmosféricas. A determinação espectroscópica de

espécies pode ser realizada somente em uma amostra gaseificada, na qual os átomos individuais estão bem separados um dos outros.

Tal método relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por esta, através da aplicação empírica da Lei de Lambert-Beer.

Na FIGURA A.1, é mostrado um esquema instrumental de um espectrofotômetro de absorção atômica.

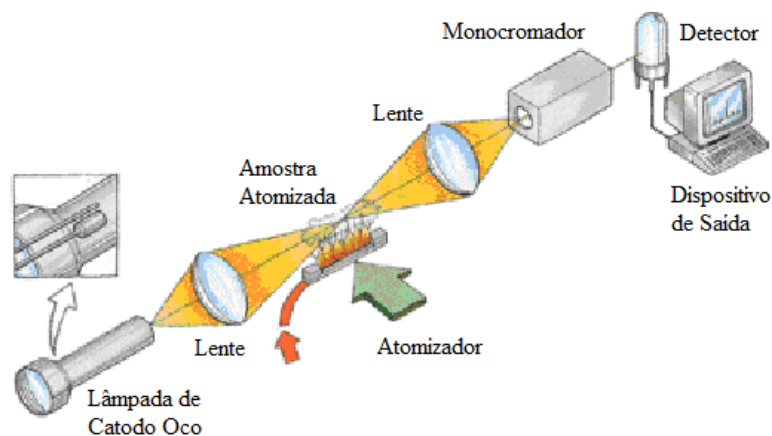


FIGURA A.1 - Esquema instrumental da espectrofotometria de absorção atômica.

A solução da amostra é nebulizada pelo fluxo de uma mistura de oxidante e combustível gasosos e atomizada em uma chama. Através da dispersão gasosa formada, se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada – uma lâmpada do elemento de interesse, que emitirá radiação nas mesmas faixas que a espécie-problema absorve. A extensão da absorção, que se processa à custa da transição eletrônica, do estado fundamental a um estado energético mais alto, é uma medida da população de átomos do elemento responsável, presente na chama e, portanto, da concentração do elemento na amostra (SKOOG, 2006).

Interferências de dois tipos podem ser encontradas nos métodos de absorção atômica.

As *interferências espectrais* se originam quando a absorção ou emissão de uma espécie interferente, ou se superpõe ou fica muito próxima da absorção, ou emissão do analito, de forma que a resolução pelo monocromador se torna impossível.

As *interferências químicas* resultam de vários processos químicos que ocorrem durante a atomização e que alteram as características de absorção do analito. As interferências químicas são mais comuns que as espectrais e seus efeitos podem ser minimizados por uma escolha adequada das condições de operação. Além deste último, os problemas de interferência podem ser reduzidos pelos seguintes procedimentos (EWING, 1989):

- Usar, se possível, padrões e amostras de composição semelhante para eliminar o efeito de matriz;
- Ajustar a composição e a temperatura da chama para controlar a formação de compostos de baixa volatilidade e as reações de dissociação e de ionização;
- Selecionar raias de ressonância para análise que não sofram interferência espectral de outros átomos ou moléculas e de fragmentos moleculares;
- Utilizar algum método de extração para separar elementos interferentes;
- Usar um método de correção de radiação de fundo.

APÊNDICE B: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE PERMEAÇÃO

A seguir, são apresentados os resultados percentuais de extração, reextração, enriquecimento e quebra, obtidos para o zinco, ferro e alumínio, através da técnica de membranas líquidas surfatantes, nas condições estudadas: concentração de extratante (1, 2, 3, 5, 7 e 10% m/v de Cyanex 301), concentração de surfatante (1,0 e 1,5% ECA 4360), pH da fase externa (pH natural do efluente = 1,5; 1,0 e 0,5) e tempo de permeação (2, 4, 6, 10 e 20 minutos).

TABELA B.1 - Concentrações das espécies metálicas mais expressivas no efluente ácido, obtidas por análise de absorção atômica.

AMOSTRAS	Zn (mg.L ⁻¹)	Fe (mg.L ⁻¹)	Al (mg.L ⁻¹)
<i>1</i>	858	480	466
<i>2</i>	818	472	424
<i>3</i>	807	468	397
<i>4</i>	752	465	384
<i>5</i>	749	459	295
<i>6</i>	748	455	292
<i>7</i>	747	446	292
<i>8</i>	745	443	290
<i>9</i>	744	442	285
<i>10</i>	743	440	285
<i>11</i>	743	436	281
<i>12</i>	738	436	281
<i>13</i>	735	436	281
<i>14</i>	734	422	278
<i>15</i>	731	395	277
<i>16</i>	728	395	277
<i>17</i>	725	394	276
<i>18</i>	723	393	275

19	719	393	267
20	714	381	266
21	714	387	206
22	714	377	202
23	712	366	189
24	707	358	189
25	693	350	177
26	684	484	171
27	680	350	168
28	679	343	165
29	674	343	165
30	666	335	160
31	661	332	154
32	660	331	148
33	658	320	144
34	654	290	144
35	649	284	139
36	627	280	93
MÉDIA	718	394	244
DESVIO PADRÃO	48	59	87

TABELA B.2 - Evolução dos valores médios de pH da fase externa com as etapas de permeação.

		Tempo (min)					
		0	2	4	6	10	20
Valores de pH		1,50	1,45	1,45	1,43	1,45	1,44
		1,00	0,98	0,97	0,97	0,97	0,96
		0,50	0,52	0,51	0,52	0,51	0,51

TABELA B.3 - Evolução dos percentuais de extração de zinco em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	% m/v Cyanex 301					
	1	2	3	5	7	10
0	0	0	0	0	0	0
2	3,10	3,79	0,00	17,61	30,46	11,30
4	0,00	2,96	0,00	21,39	41,98	12,58
6	1,55	0,17	0,00	26,99	46,88	12,42
10	0,90	0,59	0,00	29,81	52,40	11,24
20	0,03	2,20	0,00	37,90	58,85	8,63

TABELA B.4 - Evolução dos percentuais de extração utilizando fase membrana com 5% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	17,61	0,00	0,00
4	21,39	0,00	0,00
6	26,99	0,00	0,20
10	29,81	0,00	0,00
20	37,90	0,00	0,00

TABELA B.5 - Evolução dos percentuais de extração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	30,46	0,00	1,08
4	41,98	0,00	0,00
6	46,88	0,00	2,37
10	52,40	0,00	2,56
20	58,85	0,00	3,74

TABELA B.6 - Evolução dos percentuais de reextração utilizando fase membrana com 5% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	96,48	0,00	0,00
4	100,14	0,00	0,00
6	95,72	0,00	343,95
10	95,98	0,00	0,00
20	91,17	0,00	0,00

TABELA B.7 - Evolução dos percentuais de reextração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	46,68	0,00	68,45
4	58,55	0,00	0,00
6	59,08	0,00	28,88
10	61,52	0,00	32,86
20	65,54	0,00	16,82

TABELA B.8 - Evolução dos percentuais de enriquecimento utilizando fase membrana com 5% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	169,93	12,23	10,17
4	214,16	7,83	6,98
6	258,32	7,81	6,91
10	286,15	9,29	7,78
20	345,51	9,53	6,17

TABELA B.9 - Evolução dos percentuais de enriquecimento utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	142,19	18,63	7,38
4	245,80	18,66	6,11
6	276,94	19,89	6,85
10	322,40	21,77	8,40
20	385,71	21,18	6,30

TABELA B.10 - Evolução dos percentuais de quebra em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	% m/v Cyanex 301					
	1	2	3	5	7	10
0	0	0	0	0	0	0
2	0,99	0,67	0,77	0,38	0,43	0,30
4	0,59	0,45	0,59	0,61	0,51	0,39
6	0,77	0,50	0,80	0,66	0,48	0,37
10	0,90	0,68	1,12	0,82	0,60	0,44
20	1,08	0,66	0,25	1,26	0,81	0,54

TABELA B.11 - Evolução dos percentuais de extração utilizando fase membrana com 10% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	11,30	0,00	32,63
4	12,58	0,00	39,22
6	12,42	0,00	44,18
10	11,24	0,00	46,43
20	8,63	0,00	50,54

TABELA B.12 - Evolução dos percentuais de extração de alumínio em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual ao do efluente e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	% m/v Cyanex 301					
	1	2	3	5	7	10
0	0	0	0	0	0	0
2	2,12	2,01	0,30	0,00	1,08	32,63
4	0,00	1,98	0,93	0,00	0,00	39,22
6	0,00	0,00	1,49	0,20	2,37	44,18
10	0,00	0,00	2,68	0,00	2,56	46,63
20	0,00	0,00	2,60	0,00	3,74	50,54

TABELA B.13 - Evolução dos percentuais de extração de zinco em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual a 1,0 e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	% m/v Cyanex 301					
	1	2	3	5	7	10
0	0	0	0	0	0	0
2	2,88	1,40	0,40	15,41	25,30	19,50
4	4,56	0,69	0,40	17,59	33,54	24,77
6	2,40	4,75	0,00	19,27	40,05	28,52
10	2,77	0,00	0,00	23,45	49,55	34,23
20	2,67	3,09	0,00	28,40	63,25	43,29

TABELA B.14 - Evolução dos percentuais de extração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual a 1,0 e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	25,30	0,00	2,36
4	33,54	0,00	0,29
6	40,05	0,00	0,00
10	49,55	0,00	0,98
20	63,25	0,00	0,00

TABELA B.15 - Evolução dos percentuais de reextração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual a 1,0 e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	50,32	0,00	54,36
4	55,32	0,00	183,89
6	59,36	0,00	0
10	65,18	0,00	59,72
20	76,01	0,00	0,00

TABELA B.16 - Evolução dos percentuais de enriquecimento utilizando fase membrana com 7% de Cyanex 301 – pH da fase externa igual a 1,0 e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	115,74	25,61	11,68
4	185,53	18,97	5,27
6	237,76	20,40	6,37
10	322,99	20,74	5,86
20	480,78	23,08	5,48

TABELA B.17 - Evolução dos percentuais de quebra em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual a 1,0 e concentração de surfatante igual a 1,0.

% m/v Cyanex 301						
Tempo (min)	1	2	3	5	7	10
0	0	0	0	0	0	0
2	0,79	0,39	0,51	0,36	0,40	0,27
4	0,85	0,69	0,55	0,63	0,63	0,38
6	0,64	0,80	0,67	0,71	0,57	0,47
10	0,70	0,91	0,68	1,17	0,63	0,57
20	1,03	1,00	0,83	1,83	0,62	0,73

TABELA B.18 - Evolução dos percentuais de extração de zinco em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual a 0,5 e concentração de surfatante igual a 1,0.

% m/v Cyanex 301						
Tempo (min)	1	2	3	5	7	10
0	0	0	0	0	0	0
2	3,13	2,72	2,61	5,89	19,34	9,30
4	3,08	0,38	1,67	8,11	21,85	12,63
6	3,89	2,71	2,03	7,83	22,73	15,47
10	3,76	0,96	1,06	10,47	25,12	15,38
20	2,85	0,00	1,07	12,31	33,13	17,33

TABELA B.19 - Evolução dos percentuais de extração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual a 0,5 e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	19,34	2,37	2,90
4	21,85	0,00	1,90
6	22,73	0,80	2,08
10	25,12	0,60	2,03
20	33,13	1,58	1,81

TABELA B.20 - Evolução dos percentuais de reextração utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 – pH da fase externa igual a 0,5 e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Espécie		
	Zn	Fe	Al
0	0	0	0
2	38,19	93,81	24,05
4	43,29	196,08	26,55
6	45,89	240,56	23,57
10	48,68	285,62	11,95
20	55,05	107,02	14,44

TABELA B.21 - Evolução dos percentuais de quebra em diferentes concentrações de extratante na fase membrana – pH da fase externa igual a 0,5 e concentração de surfatante igual a 1,0.

% m/v Cyanex 301						
Tempo (min)	1	2	3	5	7	10
0	0	0	0	0	0	0
2	0,45	0,43	0,29	0,34	0,40	0,29
4	0,64	0,61	0,44	0,49	0,66	0,40
6	0,69	0,72	0,49	0,57	0,67	0,41
10	0,64	0,68	0,81	0,79	0,72	1,41
20	0,80	0,91	0,99	1,20	0,89	0,49

TABELA B.22 - Percentuais de Extração / Reextração para membranas com 5 e 7% m/v de extratante em diferentes valores de pH na fase externa, concentração de surfatante igual a 1,0 e 20 minutos de permeação.

Valores de pH	5% m/v CYANEX 301		7% m/v CYANEX 301	
	%E	%R	%E	%R
0,5	12,31	90,25	33,13	55,05
1,0	28,40	94,10	63,25	76,01
do Efluente	37,90	91,17	58,85	65,54

TABELA B.23 - Evolução dos percentuais de enriquecimento utilizando fase membrana com 5% m/v de Cyanex 301 e concentração de surfatante igual a 1,0.

Tempo (min)	Valores de pH		
	0,5	1,0	do Efluente
0	0	0	0
2	48,48	123,76	169,93
4	64,54	161,90	214,16
6	75,14	184,00	258,32
10	90,26	199,45	286,15
20	111,13	242,98	345,51

TABELA B.24 - Evolução dos percentuais de enriquecimento utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 e concentração de surfatante igual a 1,0.

Valores de pH			
Tempo (min)	0,5	1,0	do Efluente
0	0	0	0
2	73,86	115,74	142,19
4	94,58	185,53	245,80
6	104,28	237,76	276,94
10	122,28	322,99	322,40
20	182,34	480,78	385,71

TABELA B.25 - Evolução dos percentuais de quebra utilizando fase membrana com 5% m/v de Cyanex 301 e concentração de surfatante igual a 1,0.

Valores de pH			
Tempo (min)	0,5	1,0	do Efluente
0	0,00	0,00	0,00
2	0,34	0,36	0,38
4	0,49	0,63	0,61
6	0,57	0,71	0,66
10	0,79	1,17	0,82
20	1,20	1,83	1,26

TABELA B.26 - Evolução dos percentuais de quebra utilizando fase membrana com 7% m/v de Cyanex 301 e concentração de surfatante igual a 1,0.

Valores de pH			
Tempo (min)	0,5	1,0	do Efluente
0	0,00	0,00	0,00
2	0,40	0,40	0,43
4	0,66	0,63	0,51
6	0,67	0,57	0,48
10	0,72	0,63	0,60
20	0,89	0,62	0,81

TABELA B.27 - Evolução dos percentuais de extração em diferentes valores de pH da fase externa, concentração de extratante igual a 5% e concentração de surfatante igual a 1,5.

Tempo (min)	Valores de pH		
	0,5	1,0	do Efluente
0	0,00	0,00	0,00
2	8,59	19,35	27,95
4	10,32	27,72	31,39
6	11,03	30,09	35,76
10	12,08	35,44	43,87
20	15,91	46,66	53,18

TABELA B.28 - Evolução dos percentuais de reextração em diferentes valores de pH da fase externa, concentração de extratante igual a 5% e concentração de surfatante igual a 1,5.

Tempo (min)	Valores de pH		
	0,5	1,0	do Efluente
0	0,00	0,00	0,00
2	72,37	75,65	76,39
4	81,31	87,02	86,39
6	86,31	96,30	86,37
10	97,95	95,94	81,64
20	91,03	93,27	85,12

TABELA B.29 - Evolução dos percentuais de enriquecimento em diferentes valores de pH da fase externa, concentração de extratante igual a 5% e concentração de surfatante igual a 1,5.

Tempo (min)	Valores de pH		
	0,5	1,0	do Efluente
0	0	0	0
2	62,16	146,37	213,52
4	83,91	241,19	271,17
6	95,21	289,73	308,85
10	118,27	339,98	358,10
20	160,89	435,24	452,65

TABELA B.30 - Evolução dos percentuais de quebra em diferentes valores de pH da fase externa, concentração de extratante igual a 5% e concentração de surfatante igual a 1,5.

Tempo (min)	Valores de pH		
	0,5	1,0	do Efluente
0	0,00	0,00	0,00
2	0,28	0,34	0,68
4	0,46	0,46	0,58
6	0,48	0,53	0,59
10	0,54	0,63	0,71
20	0,83	0,93	0,96