

Ministério da Educação
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral -
PPGEMinas

“ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO CHUMBO PROVENIENTE DE ESCÓRIA
METALÚRGICA POR FLOTAÇÃO COM LAURIL SULFATO DE SÓDIO (LSS)”

Alessandra Gorette de Moraes

Engenheira Civil

Orientador: Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar
Engenheiro de Minas

RECIFE
2009

**“ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO CHUMBO PROVENIENTE DE ESCÓRIA
METALÚRGICA POR FLOTAÇÃO COM LAURIL SULFATO DE SÓDIO (LSS)”**

Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEMinas da
Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do
Título de

MESTRE EM ENGENHARIA MINERAL

Área de concentração: **Minerais e Rochas Industriais**

por

Alessandra Gorette de Moraes

Engenheira Civil

**RECIFE
2009**

M827e

Morais, Alessandra Gorette de.

"Estudo da recuperação do chumbo proveniente de escória metalúrgica por flotação com Lauril Sulfato de Sódio (LSS)" / Alessandra Gorette de Moraes. - Recife: O Autor, 2009. xi, 62 f., il : grafs., tabs., figs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 2009.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia de Minas. 2. Recuperação do chumbo 2. Escória de chumbo. 3. flotação de chumbo. 4. Lauril sulfato de sodium. I. Título.

UFPE

623.26

CDD (22. ed.)

BCTG/2010-035



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA

DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

ALESSANDRA GORETTE DE MORAIS

**“ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO CHUMBO PROVENIENTE DE
ESCÓRIA METALÚRGICA POR FLORAÇÃO COM LSS”**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MINERAIS E ROCHAS INDUSTRIAIS

A comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência do

Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar considera a candidata.

ALessadra Gorette de Moraes, Aprovada.

Recife, 16 de outubro de 2009.

Carlos Adolpho Magalhães Baltar (Primeiro Examinador-Interno)- UFPE

Dr. Carlos Alberto Pereira (Examinador Externo)- UFOP

Dr. Christine Lamenha Luna Finkler (Examinador Externo)- UFPE

Dr^a Kênia Valença Correia (Examinador Interno)- UFPE

MENSAGEM

“ A educação sozinha não transforma a sociedade,
sem ela tão pouco a sociedade muda”.
(Gilberto Freire)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de realizar esse trabalho;

Ao meu esposo Ivaldo Beltrão Martins, que sempre apoiou as minhas decisões;

Ao Orientador Prof^o. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar, por contribuir com os seus conhecimentos na minha formação profissional;

A Indústria Moura S.A, por acreditar no meu trabalho, assim como os eng^{os} Arnolfo Menezes, João Alberto Nunes e Diógenes Espíndola. Além dos funcionários que indiretamente ajudaram a realizar essa pesquisa;

Aos Professores Dr. Engenheiro Mecânico Pedro Luiz Guzzo e Dr. Engenheiro Metalúrgico Áureo Otável Del Vecchio Machado e José Carlos da Silva Oliveira pela cooperação neste trabalho e conseqüentemente na realização dos meus objetivos;

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mineral (PPGEMinas) da UFPE (Universidade Federal de Pernambuco), coordenado pelo Prof. Dr. Eng^o de Minas Júlio César de Souza e todos os professores, que fazem parte do programa e que contribuíram para elevar os meus conhecimentos. Em especial, a amiga Voleide Barros F. Gomes, secretária do PPGMinas, a quem admiro por sua personalidade e eficiência;

Aos Professores Dr. Luiz Carlos Bertolino, pesquisador do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), Dr. Carlos Alberto Pereira, professor da UFOP (Universidade Federal de Ouro Preto) e Dr. Antônio Eduardo Clark Perez, professor da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais), pela colaboração tão importante no desenvolvimento dessa pesquisa;

Aos meus amigos e companheiros de estudo e trabalho. Em especial a Marcelo Gomes, técnico do LTM (Laboratório de Tecnologia Mineral-UFPE), Marcelo Pina e Lucas Ramos, pela ajuda que me foi dada nos trabalhos práticos.

SUMÁRIO

MENSAGEM	I
AGRADECIMENTOS	II
SUMÁRIO	III
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE SIGLAS	IX
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
1.INTRODUÇÃO	1
1.1.Objetivo Geral.....	3
1.2.Objetivo Específico.....	3
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.Resíduos Sólidos Perigosos.....	4
2.2.O Chumbo.....	4
2.2.1.Efeitos Sobre a Saúde.....	5
2.2.2.Problemas Ambientais.....	7
2.3.Produção e Consumo do Chumbo Secundário.....	9
2.4.Reciclagem do Metal.....	10
2.4.1.Composição das Baterias.....	10
2.4.2.Processo Pirometalúrgico.....	12
2.4.3.Escória de Chumbo.....	15
2.5.Técnica de Beneficiamento de Minérios para Recuperação do Metal em Escória.....	16
	17
2.6.Flotação.....	
2.6.1. Superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas.....	17
2.6.2. Fases do processo.....	18
2.6.3. Etapas da flotação.....	18
2.6.4. Potencial zeta.....	20
2.6.5. Adsorção.....	22
2.6.6. Influência do pH no processo de flotação.....	23

2.6.7. Sistema de reagentes.....	24
2.6.8. Espuma.....	25
2.6.9. Concentração micelar crítica (CMC).....	25
2.6.10. Coletor.....	26
2.6.10.1. Aquissulfatos.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. Material.....	39
3.1.1. Equipamentos.....	39
3.1.2. Reagentes.....	40
3.2. Método.....	41
3.2.1. Amostragem.....	41
3.2.2. Peneiramento e Moagem.....	42
3.2.3. Caracterização do material.....	42
3.2.4. Potencial Zeta.....	43
3.2.5. Tensão superficial.....	43
3.2.6. Testes de flotação.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1. Caracterização da Amostra.....	45
4.1.1. Análise química.....	45
4.1.2. Análise granulométrica.....	46
4.1.2.3. Análise química por faixa granulométrica.....	47
4.1.2.4. Lupa binocular.....	48
4.1.2.5. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	50
4.2. Determinação do Potencial Zeta.....	51
4.3. Determinação da Tensão Superficial.....	52
4.4. Ensaio de Flotação.....	54
5. CONCLUSÃO.....	56
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Comparação entre a produção de chumbo no Brasil: metal contido, metal concentrado e metal secundário. Fonte: Dados retirados do Sumário Mineral, DNPM, 2008.....	10
Figura 2 - Componentes da bateria de chumbo-ácida. Fonte: www.abinee.org.br.....	11
Figura 3 - Esteira rolante. Fonte: Do próprio autor.....	13
Figura 4 - Galpão de estocagem. Fonte: Do próprio autor.....	13
Figura 5 - Forno rotativo. Fonte: Do próprio autor.....	14
Figura 6 - Operação de refino. Fonte: Do próprio autor.....	15
Figura 7 - Lingotes de chumbo. Fonte: Do próprio autor.....	15
Figura 8- Representação da drenagem (afinamento e ruptura) da película de água para criação da nova interface gás-sólido. Fonte: Adaptado de Baltar (2008).....	19
Figura 9 - Representação da Dupla camada Elétrica (DCE). Fonte: Adaptado de Baltar 2008.....	21
Figura 10 - Diagrama de precipitação de hidróxidos metálicos. Fonte: Sawyer (1994).....	24
Figura 11 - Formação de micelas.....	26
Figura 12 - Formação de micelas após a CMC.....	26
Figura 13 - Representação da molécula do coletor. Fonte: Adaptado de Baltar (2008).....	27
Figura 14 - Ilustração da teoria eletrostática da flotação para coletores aniônicos. Fonte: Adaptado de Fuerstenau e Fuerstenau (1982).....	28
Figura 15 - Representação da CMC do SDS através das medidas de tensão superficial em função do pH. Na temperatura de 293 K. Fonte: Hernáinz e Caro (2002).....	30
Figura 16 - Influência do pH na tensão superficial em várias concentrações à temperatura de 293 K. Fonte: Adaptado de Hernáinz e Caro (2002).....	30
Figura 17 - Flotabilidade da Celestita em função do pH e várias concentrações de SDS em solução aquosa livre de espécies carbonatadas. Fonte: Valdivieso <i>et al.</i> , (2000).....	33
Figura 18 - Potencial zeta da galena sozinha e da galena na presença de 10^{-4} M de	

SDS em função do pH. Fonte: Adaptado de Etahiri, <i>at al</i> , 1997.....	35
Figura 19 - Potencial zeta do coríndon em pH 6.0. Adaptado de Fuerstenau, 1976...	36
Figura 20 - Efeito da concentração do SDS na flotação do coríndon em diferentes valores de pH. Fonte: Fuerstenau e fuerstenau (1982).....	36
Figura 21 - Potencial Zeta da Celestita e do Estrôncio Dodecil Sulfato em função do pH em várias concentrações de SDS, em solução aquosa livre de espécies carbonatadas. Fonte: Valdivieso <i>et al.</i> , 2000.....	37
Figura 22 - Efeito da concentração do SDS no potencial zeta do ZnO, Ph próximo a 7.5. Onde E significa a base 10 da exponencial. Fonte: Adaptado de Sadowski e Polowezyk (2003).....	38
Figura 23 - Célula Denver de Flotação. Fonte: Do próprio autor.....	39
Figura 24 - Tensiômetro RSV. Fonte: Do próprio autor.....	39
Figura 25 - Agitador Mecânico. Fonte: Do próprio autor.....	40
Figura 26 - Moinho de Bolas. Fonte: Do próprio autor.....	40
Figura 27 - Quarteador Jones. Fonte: Do próprio autor.....	40
Figura 28 (a) - Lagoa de decantação.....	41
Figura 28 (b) - Lagoa de decantação.....	41
Figura 28 (c) - Primeira pilha cônica.....	42
Figura 28 (d) - Segunda pilha cônica.....	42
Figura 28 (e) - Pilha triangular.....	42
Figura 28 (f) - Amostras da escória de chumbo.....	42
Figura 29 - Análise granulométrica da escória de chumbo referente às alíquotas, 1, 11, 21.....	47
Figura 30 (a) - Fragmentos de materiais metálicos (chumbo) e aglomerados caulíníticos (branco).....	48
Figura 30 (b) - Grãos de quartzo (na escória) associado a outros materiais.....	49
Figura 30 (c) - Fragmento de material metálico (magnetita e/ou ilmenita). Fração (150 x 400#).....	49
Figura 30 (d) - Quartzo com minerais opacos metálicos. Fração (150 x 400#).....	50
Figura 31 (a) - Imagem do MEV aumentado 200x, escala gráfica 100 μ_m . Composição: M1- Pb, Fe, Si; e M2 – Pb, Zn, Fe, Si.....	50
Figura 31 (b) - Imagem do MEV aumentado 700x, escala gráfica 20 μ_m . Composição: M1- Bi, Pb, Zn, Fe, Si; M2 - Pb, Zn, Fe, Si; M3 – Pb, Zn, Fe, Mn,	

Si.....	51
Figura 32 - Potencial zeta em função do pH para o chumbo contido em escória, sem e com a adição do LSS na concentração de 10^{-4} M, na presença de KNO_3	51
Figura 33 - Gráfico referente às medidas de tensões superficiais da água e do LSS (concentrações 10^{-4} e 10^{-3} M de LSS), em função do pH a uma temperatura média de 25°C	52
Figura 34 - Formação de compostos LSS-Pb e LSS-Fe, em pH:3.0 e pH 10.0, nos tempos de 1; 5; 10; 15 e 20 minutos, a uma temperatura média de 25°C	53
Figura 35 - Recuperação do chumbo (material concentrado) na concentração de 10^{-4} M de LSS em função do pH. TC=5 minutos e TF=4minutos.....	54
Figura 36 - Resultado da recuperação do chumbo em função da concentração do LSS, em pH 10, TC=5 minutos e TF=4 minutos.....	55

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Teor de chumbo em escórias estudadas por diferentes autores. Fonte: Bigélli, 2005.....	16
Tabela 2 – Concentração Micelar Crítica do Sulfato Dodecil de Sódio em água. Fonte: Watanabe <i>et al.</i> , (2005).....	29
Tabela 3 - Dados termodinâmicos relativos ao Sulfato Dodecil de Sódio e hidróxidos. Fonte: Adaptada de Etahiri <i>et al.</i> , 1997.....	32
Tabela 4 - Efeito do Sulfato Dodecil de Sódio na recuperação da galena em pH 6. Fonte: Adaptado de Ethari <i>et al.</i> , (1997).....	33
Tabela 5 - Efeito da presença do Sulfato Dodecil de Sódio na solução para remoção do Pb. Fonte: Zhang <i>et al.</i> , (2006).....	34
Tabela 6 - Análises semi-quantitativas da amostra de escória de chumbo.....	45
Tabela 7 - Análise química da amostra de escória de chumbo.....	46
Tabela 8: Média da análise granulométrica realizada nas alíquotas 1, 11, 21.....	46
Tabela 9: Média da análise química do chumbo e do ferro nas alíquotas 1, 11, 21...	47
Tabela 10: Média do balanço metalúrgico das alíquotas 1, 11, 21. Onde TA = Teor da Alimentação; TC = Teor do Concentrado; BM = Balanço Metalúrgico.....	58
Tabela 11: Tempo de formação do composto Lauril Sulfato de chumbo, utilizando os reagentes Sulfato de Chumbo e Lauril Sulfato de Sódio nas concentrações de 10^{-4} M . Tempos de condicionamento de 1; 5; 15 e 20 minutos. Na presença de HCl ou NaOH, a uma temperatura média de 25°C.....	52
Tabela 12: Tempo de formação do composto Lauril Sulfato de Ferro, utilizando os reagentes Cloreto de Ferro e Lauril Sulfato de Sódio nas concentrações de 10^{-4} M. Tempos de condicionamentos de 1; 5;15 e 20 minutos. Na presença de HCl ou NaOH, a uma temperatura média de 25°C.....	53
Tabela 13 - Teor e Recuperação do chumbo e ferro da escória em função da concentração do reagente, na presença de 10^{-4} M de Lauril Sulfato de Sódio.....	55
Tabela 14 - Teor e Recuperação do chumbo e ferro da escória em função do pH, na presença de 10^{-3} M de Lauril Sulfato de Sódio.....	55

LISTA DE SIGLAS

UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
PPGEMinas	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
LTM	Laboratório de Tecnologia Mineral
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CMC	Concentração Micelar Crítica
DCE	Dupla Camada Elétrica
SDS	Sulfato Dodecil de Sódio
LSS	Lauril Sulfato de Sódio
TC	Tempo de condicionamento
TF	Tempo de Flotação
Pb	Chumbo
Fe	Ferro
TA	Teor da Alimentação
TC	Teor do Concentrado
BM	Balanco metalúrgico
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

RESUMO

O processo de reciclagem de baterias automotivas usadas para obtenção do chumbo secundário é realizado tradicionalmente através de processo metalúrgico que gera uma escória composta basicamente por uma mistura de ferro e chumbo. A recuperação do chumbo dessa escória é importante tanto do ponto de vista ambiental como econômico. O aspecto ambiental está relacionado à possível contaminação da água, do solo e do ar pelos resíduos do metal, desencadeando sérios riscos a saúde humana. No aspecto econômico a recuperação do metal representa uma diminuição na dependência do material importado, considerando-se que o Brasil não produz chumbo suficiente para a sua demanda. A técnica de flotação parece ser a mais adequada para a concentração das partículas de chumbo. No entanto, a origem comum das partículas de chumbo e de ferro (formadas a partir da solidificação da escória fundida) dificulta bastante a seletividade do processo de flotação com o uso de coletores tradicionais. O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento de um processo de recuperação do chumbo baseado no uso do coletor alternativo lauril sulfato de sódio (LSS). Observou-se que a formação do composto com o chumbo é favorecida pelo aumento do pH e do tempo de condicionamento. No entanto, as condições mais favoráveis à seletividade foram observadas em meio ácido.

Palavras-chave: Recuperação do chumbo, escória de chumbo, flotação de chumbo, lauril sulfato de sodium.

ABSTRACT

The recycling approach to obtain secondary lead from the uses automotive batteries is based on the traditional metallurgic process that result in iron-lead slag. The lead recovery is an important environmental process with economical consequences. Lead-enriched slag promotes contamination of ground water, soil and air with high risks to human health. From economical point of view, lead recovery may represent the decrease of the Brazilian dependence of this imported, since the internal production does not attend the present industrial demand. Flotation stills the most efficient approach to recover particulates lead. However, the similar structure of lead and iron (formed starting from the solidification of the melted slag) impairs the selectivity of the flotation process that uses traditional collector. The present work aimed to develop a procedure to recover lead based on the use of alternative collector sodium lauryl sulfate (SLS). It was observed that the formation of the composed lead is better produced upon pH increase and by extending retention time. Nevertheless, the higher selectivity was obtained at acidic pH.

Keyword: Recovery of the lead, Lead slag, Lead Flotation, sodium lauryl sulfate.

1 INTRODUÇÃO

Algumas empresas reciclam o chumbo contido em baterias automotivas usadas para fabricação de novas baterias. A recuperação do chumbo é realizada através do processo metalúrgico o qual gera uma escória que contém uma quantidade considerável do metal. O processo de reciclagem é de fundamental importância, uma vez que os resíduos de chumbo são tóxicos e oferecem risco a saúde humana e ao meio ambiente (KREUSCH *et al.*, 2007).

O código brasileiro (NBR-10004:2004) classifica os resíduos contendo chumbo como “resíduo industrial perigoso” e delega o seu controle aos órgãos ambientais estaduais. Com isso, as indústrias, cada vez mais, procuram definir estratégias para gerenciar de forma adequada os seus rejeitos com a intenção não só de minimizar os problemas citados anteriormente, como também de cumprir a legislação atual. Neste contexto, a reciclagem aparece como uma alternativa atraente sob o ponto de vista ambiental.

O chumbo é, atualmente, o metal mais reciclado no mundo em escala industrial (KREUSCH *et al.*, 2007), proveniente principalmente das baterias automotivas. Segundo Traumann (in UGAYA e WALTER, 2002) o chumbo reciclado é 30% mais barato do que o metal primário. A reciclagem traz como benefício uma redução na utilização de matéria-prima nova, no consumo de energia e na quantidade de resíduos a serem dispostos no ambiente (SISINNO, 2000). De acordo com LASSIN (2007), mais de 70% do chumbo consumido na Europa é proveniente da reciclagem. No Brasil, o percentual fica em torno de 60% (DNPM, 2008)

O aproveitamento do chumbo contido na escória é justificado também pela grande demanda do metal, no mundo, devido a sua larga utilização nas indústrias. Como consequência, muitos países precisam importar o metal, além de produzir chumbo secundário proveniente de reciclagem para suprir a suas necessidades de consumo. O Brasil possui uma das maiores reservas do mundo, 23,4% da global. No entanto, a sua produção de chumbo primário, em 2007, foi de 24.754 t, apenas 0,7% em relação à mundial, insuficiente para atender o consumo interno que foi de 228.028 t (DNPM, 2008) bem abaixo da Europa que chegou a consumir 2.054 mt/ano (LASSIN, 2007).

A vasta utilização do chumbo mantém o seu preço em alta no mercado internacional. Em 2007, a tonelada do concentrado de chumbo foi cotada a US\$ 2.926,58 (DNPM, 2008). Esse fato,

adicionado à flutuação no preço do metal, 152,2% de elevação em 2007, aumenta o interesse das indústrias pela reciclagem do metal.

Segundo OLIVEIRA (2007), a tendência de crescimento da demanda mundial por metais tornará indispensáveis o aprimoramento e o desenvolvimento dos processos de tecnologia mineral, que poderão ser utilizados na reciclagem. Dentre esses processos estão presentes os que se baseiam em técnicas gravíticas e magnéticas, além da flotação.

A flotação é uma técnica de tratamento de minério bastante eficiente que se fundamenta nas características superficiais das partículas, por meio de uma hidrofobização seletiva, promovida por um sistema de reagentes. Essa técnica resulta na separação dos componentes da mistura, conforme a preferência pelas fases líquida (água) ou gasosa (ar).

A flotação como técnica de concentração de minerais de chumbo é bastante conhecida. No entanto, ainda é pouco estudada quando se refere à recuperação do metal contido em escória metalúrgica. Uma das dificuldades do uso da flotação em escória de chumbo se relaciona à variação das características do material, que pode mudar a cada fornada, devido aos insumos inseridos. Em adição, o chumbo pode se apresentar em diferentes formas, além de, eventualmente, se encontrar ligado a outros metais, como ferro, estanho, antimônio, cobre, níquel, entre outros.

Neste trabalho são discutidos de forma sucinta os fundamentos, parâmetros e características da flotação, assim como a sua prática, com base em experimentos realizados com uma escória metalúrgica proveniente de uma empresa localizada no Estado de Pernambuco, Região Nordeste do Brasil. O trabalho propõe contribuir para o desenvolvimento de um processo de flotação que permita a recuperação do chumbo.

O estudo utilizou um coletor aniônico não convencional, denominado LSS (lauril sulfato de sódio). O LSS possui 12 carbonos na sua estrutura sendo mais conhecido como SDS (sulfato dodecil de sódio). Apesar desse reagente ser bastante conhecido (WATANABE *et al.*, 2000), é pouco usado em flotação de chumbo.

A empresa tem utilizado o aterro controlado como forma de descarte da escória gerada no processo de reciclagem. Atualmente, utiliza o processo de jigagem (método físico de tratamento de minério) para a concentração do chumbo contido nesse aterro. O concentrado do jigue, com

aproximadamente 65% de chumbo, segue para o refino, enquanto o resíduo do processo é lançado em uma lagoa de decantação. A pesquisa foi realizada com a escória coletada em dois pontos: (1) Rejeito do jigge (contendo sílica); (2) Um concentrado do jigge que foi utilizado com o objetivo de estudar o comportamento do reagente LSS (lauril sulfato de sódio) com o chumbo, onde as respostas obtidas serviram de base para o estudo da escória com sílica.

1.1 Objetivo Geral

- Contribuir para o desenvolvimento de um processo de flotação que permita recuperar o chumbo contido em escória metalúrgica.

1.2 Objetivo Específico

- Caracterizar uma escória de chumbo proveniente de uma empresa de reciclagem de baterias automotivas usadas;
- Estudar as propriedades e o mecanismo de adsorção do LSS na escória metalúrgica;
- Identificar as condições mais favoráveis à separação partículas de chumbo/partículas de ferro usando o LSS;
- Verificar a possibilidade de flotação seletiva do chumbo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos Sólidos Perigosos

Atualmente mais de 400 milhões de toneladas de resíduos perigosos são gerados no mundo (SISINNO, 2000). A disposição inadequada desses resíduos resulta em grandes problemas ambientais e de saúde pública. Essa questão apesar de ser antiga, intensificada com a revolução industrial, só passou a ser objeto de preocupação recentemente, resultando em tratados que visam estabelecer novos padrões nas relações internacionais.

A Convenção da Basileia, de 22 de março de 1989, adota uma série de critérios científicos para determinar o que são resíduos perigosos. Existem mais de 50 categorias consideradas como tais, inclusive as baterias de chumbo usadas. Atualmente, a convenção está desenvolvendo diretrizes para os resíduos de baterias de chumbo ácido e a sua reciclagem (www.brasilpnuma.org.br/pordentro/artigos_002.htm, acessado em 11/11/2008).

A importação de baterias usadas para reciclagem e aproveitamento do chumbo foi proibida no Brasil, o que obrigou as indústrias a recolherem e reciclarem os materiais utilizados no âmbito nacional. A convenção da Basileia consegue, de certa forma, diminuir os riscos de contaminação do chumbo causados pelo transporte e disposição inadequada do material. No entanto, a problemática dos resíduos só deverá ser solucionada a partir da utilização de processos eficientes de tratamento.

2.2 O Chumbo

O chumbo pode ser proveniente de fontes geológicas (rochas ígneas e metamórficas) e intemperismo geoquímico. A galena (PbS), é o principal mineral de chumbo, contendo aproximadamente 86,6% do metal (LEPREVAST, 1978). O chumbo ainda pode ser encontrado naturalmente combinado com outros elementos, em minerais como: a piromorfita, $Pb_5Cl(PO_4)_3$, e a crocoíta, $PbCrO_4$ (MACEDO, 2000).

Metal, de cor cinza-azulado, possui densidade relativa elevada ($11,4 \text{ g/cm}^3$), ponto de ebulição de 1740°C , começando a liberar vapor a 550°C , além de baixa condutividade elétrica e ductilidade. A vasta utilização desse metal se deve, principalmente, a duas propriedades: (1) baixo

ponto de fusão (326,9°C) que faz com que as peças sejam mais rapidamente moldadas; (2) e alta resistência à corrosão, característica que faz do metal um material importante na construção civil (BAIRD, 2002).

O íon estável do chumbo é a espécie Pb^{2+} que forma a galena (PbS) e o óxido de chumbo (PbO). Este último é formado quando o metal entra em contato com o ar e ocorre apenas superficialmente, protegendo o metal contra um posterior ataque. Outro estado de oxidação menos comum é o íon Pb^{4+} que pode ser formado em ambiente altamente oxidante, e é representado pelo dióxido de chumbo (PbO_2). Esse composto é usado como agente oxidante forte, sendo produzido “in situ” nas baterias de chumbo (BAIRD, 2002).

O potencial de contaminação do metal se deve, principalmente, a sua capacidade de dissolução. O chumbo sozinho não reage com ácidos diluídos, essa reação só pode ocorrer na presença de ar (oxigênio).

Outra característica importante do chumbo é a facilidade em formar ligas metálicas com outros elementos. Com o estanho, por exemplo, forma uma solda muito utilizada em eletrônica e também na fabricação de latas. O “óxido negro” de chumbo, mistura de PbO e Pb , é usado em grande escala na fabricação de placas de chumbo de acumuladores e de baterias automotivas. De fato, cerca de 70% do emprego mundial desse composto destina-se à fabricação de baterias de chumbo-ácido utilizadas como fonte de energia em veículos automotores (http://cempre.tecnologia.ws/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_bateria_chumbo_acido.php, acessado em 2008). No Brasil, a indústria de acumuladores responde por 95,6% do consumo do metal, enquanto os óxidos utilizados nas indústrias química, eletrônica, cerâmica, pigmentos e siderúrgica, respondem pelos 4,3% finais (DNPM, 2008).

2.2.1 Efeitos Sobre a Saúde

Alguns metais, a exemplo do ferro, são encontrados no organismo em doses muito pequenas, são os chamados micronutrientes. O chumbo não faz parte desse grupo, pois não existe naturalmente em nenhum organismo, não desempenha nenhuma função importante nos seres vivos, sendo prejudicial em qualquer concentração.

A exposição ocupacional ao chumbo é a maior responsável pelas incidências de contaminação desse metal. No entanto, muitos indivíduos que não sofrem este tipo de exposição podem apresentar intoxicação por sua absorção. Pessoas que residem em locais próximos a indústrias ou incineradores correm maiores riscos de contaminação. Segundo CASTILHOS (2005) é complexo avaliar a exposição humana a compostos químicos porque várias são as vias de exposição.

De acordo com MOREIRA e MOREIRA (2004), o chumbo entra no organismo principalmente por ingestão ou inalação e depois de absorvido é distribuído entre o sangue, tecidos moles (rins, medula óssea fígado e cérebro) e tecidos mineralizados (ossos e dentes), sendo por fim excretado, ficando uma parte do metal armazenado nos ossos. O chumbo possui efeito cumulativo por ser difícil de ser eliminado naturalmente, desencadeando no ser humano transtornos gravíssimos como a enfermidade chamada de saturnismo, abortos e diminuição da fertilidade do homem. Nas mulheres grávidas, a contaminação pelo metal pode afetar a placenta e causar problemas na formação da criança.

A absorção do chumbo por via oral é de menor proporção se comparado à via respiratória. A quantidade absorvida varia de acordo com a idade, sexo, dieta e tipo de composto ingerido. Segundo MOREIRA e MOREIRA (2004) este tipo de adsorção depende mais de fatores nutricionais do que da solubilidade dos compostos. Um baixo teor de Cálcio (Ca), Ferro (Fe), Fósforo (P) e proteínas na dieta aumentam a adsorção do chumbo. TOREM e CASQUEIRA (2003) comentam que a reação do íon Pb^{2+} com os íons Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , reduz a toxicidade do primeiro.

A contaminação por inalação acontece através de vapores de compostos orgânicos de chumbo ou de material particulado (óxidos). Os compostos orgânicos apesar de não serem solúveis em água, são bastante voláteis, sendo rapidamente absorvidos pelos pulmões.

De acordo com MOREIRA e MOREIRA (2004), as crianças, assim como as mulheres grávidas, são mais sensíveis ao efeito de chumbo mesmo em baixos níveis. A adsorção do metal por esses grupos de maior risco é mais elevada se comparado aos adultos em geral. Em adição, os autores confirmam que a quantidade excretada depende, além de outras características, da idade. Adultos retêm apenas 1% da quantidade do chumbo absorvido, enquanto as crianças de até 2 anos de idade retêm até 34%. Aparentemente, o último grupo parece ter uma taxa total de

excreção menor. Na fase entre a gestação e os sete anos, a adsorção desse metal pode causar danos irreversíveis ao cérebro, podendo levar a uma diminuição na aprendizagem e no comportamento das crianças. Os sistemas, nervoso e digestivo, também são mais afetados na infância de que na fase adulta, pois possuem uma maior capacidade de sofrer modificações.

Países que não desenvolveram seus próprios limites de tolerância biológica, costumam adotar critérios definidos por outras nações. Este é o caso do Brasil, que utiliza parâmetros de outros países (VANZ *et al.*, 2003), firmados pelas Leis do Trabalho, artigos 189 e 192, e em seguida disciplinados através da Norma Regulamentadora NR-7, Portaria nº 24, da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho SSST, de 29 de dezembro de 1994, em seu artigo 7.4.2, Essa norma estabelece como parâmetros para o chumbo (Pb-S) no sangue, o Valor de Referência de Normalidade (VR) de 40 µg/dl, que é o valor possível de ser encontrado em populações não expostas ocupacionalmente, e o Índice Biológico Máximo Permitido (IBMP) de 60µg/dl limite considerado em que as pessoas ocupacionalmente expostas não correm risco de dano à saúde.

2.2.2 Problemas Ambientais

Os metais pesados são encontrados formando minerais em rochas e apenas apresentam perigo ao meio ambiente quando, através de processos naturais ou antrópicos, dissolvem-se produzindo a forma iônica (BAIRD, 2002). O chumbo, por exemplo, está entre os metais com maiores níveis de contaminação ambiental, resultante de atividades industriais. Em geral, as indústrias geradoras de resíduos contendo o metal depositam esse material em locais abertos, expostos às intempéries, permitindo a liberação do chumbo no meio ambiente.

De acordo com (TOREM e CASQUEIRA, 2003) a disposição final desses resíduos pode alterar a qualidade físico-química da água, contaminar os organismos vivos, e reduzir a biodiversidade local. A explicação consiste em que o chumbo liberado pode ser transportado através dos ambientes aquáticos ou terrestres, geralmente sob a forma dissolvida ou como partícula, podendo alcançar altas concentrações, principalmente próximo a ponto de lançamento de efluentes. Essa contaminação pode ocorrer não apenas no local ou nas proximidades das fontes geradoras, mas também em regiões distantes devido ao constante deslocamento das correntes de ar (SISSINO, 2000).

A interação química entre a fase sólida e a água é um fenômeno importante na mobilidade dos íons metálicos. Dentre os fatores que influenciam a dinâmica dos metais estão o pH (potencial hidrogeniônico) e o Eh (potencial redox). Em um ambiente alcalino, a atividade de hidroxilas (OH⁻) aumenta. Esse aumento de cargas negativas precisa ser compensado pelo aumento na atividade de outros cátions, favorecendo a neutralidade do pH. O potencial redox (Eh) de um sólido relaciona-se com a capacidade da solução intersticial de fornecer (oxidante) ou seqüestrar (reduzidor) elétrons para reações iônicas. A medição do Eh é feita em um potenciômetro, através de eletrodos capazes de medir potenciais que podem oscilar entre -400 mV a +400 mV

Atualmente, as indústrias de reciclagem de chumbo são as que mais preocupam os órgãos ambientais. Esse fato faz com que várias pesquisas sejam realizadas com a finalidade de remover esses contaminantes. PEDRAZZOLI *et al.* (2003), desenvolveram algumas pesquisas com a finalidade de remover o chumbo do solo: a fitorremediação; o transporte de sólido; a solidificação/estabilização; e a remediação eletrocinética. Nesse último, os autores obtiveram melhores resultados através da pesquisa do comportamento eletrocinético do sistema chumbo/solo, onde foi utilizada areia lavada contaminada com chumbo nos experimentos. O estudo concluiu que esse procedimento pode ser eficiente na extração de contaminantes de grãos finos nos solos que possuem alta permeabilidade.

A imobilização de metais pesados nos sedimentos tem sido bastante estudada, porém esse procedimento necessita de observação constante, além de apresentar tempo indefinido para esse monitoramento. A remoção do solo para posterior tratamento pode ser eficaz em áreas restritas. A flotação se apresenta como um método eficiente na recuperação de vários minerais, inclusive metálicos (FUERSTENAU e PALMER, 1976) podendo também ser utilizada para remoção de partículas de chumbo encontrada nos solos.

Em meio aquático, a contaminação por chumbo é resultante de atividades industriais, embora as atividades agrícolas, entre outras, também contribuam com esse tipo de contaminação (TOREM E CASQUEIRA, 2003). Atualmente, a maior preocupação está sendo o lançamento de afluentes líquidos, com alta concentração do metal e ácido sulfúrico, pelas indústrias de reciclagem de chumbo, em rios e lençóis freáticos próximos ao local de disposição ou tratamento do material.

A Resolução CONAMA N° 20 de 18 de junho de 1986 estabelece limites de concentração de chumbo para as águas doces, salobras e salinas. As águas doces são diferenciadas por classes segundo seus usos preponderantes: As classes 1, 2 têm seu limite máximo de chumbo permitido de 0,03 mg/l, enquanto na classe 3, o limite do metal é de 0,05 mg/l; nas águas salinas e salobras, o limite considerado é de 0,01 mg/l.

A atividade de reciclagem de chumbo também gera poluição atmosférica. Essa contaminação é proveniente, na maioria das vezes, da liberação de compostos perigosos na forma sólida e gasosa. A primeira ocorre devido ao lançamento de partículas provenientes do processo de fundição e refino, ou pela ação do vento na escória depositada a céu aberto, que podem suspender as partículas mais finas do metal. Ao mesmo tempo, a maior causa de contaminação por gás neste tipo de atividade é o lançamento de sulfetos (SO_3) e sulfatos (SO_4) também referentes aos processos citados anteriormente.

2.3 Produção e Consumo do Chumbo Secundário

Seja na forma de liga ou composto, o chumbo pode ser recuperado, depois de utilizado, através do processo de reciclagem e refino retornando a sua forma “pura”. A este metal dá-se a classificação de chumbo secundário (BIGÉLLI, 2005). No setor econômico, esse processo é essencial uma vez que a produção de chumbo, no mundo, é dada pela soma do metal primário, mais o chumbo reciclado. Em 2007, a produção de chumbo primário mundial foi de 3,7 mt, enquanto a de chumbo secundário somou 4,5 mt, demonstrando a importância deste último para a economia mundial.

No Brasil a produção de chumbo secundário também supera a do concentrado, atingindo 142.450t, como mostrado na Figura 1. Todo o material reciclado é consumido, ainda necessitando da produção do metal primário e da importação para atender a demanda. As refinadoras do país estão situadas nos estados de Pernambuco, Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, e ao todo possuem uma capacidade instalada de 160.000 t/ano. Segundo dados do DNPM (2008), em 2007, o país reciclou cerca de 14 milhões de baterias, o que representou 70% das baterias produzidas.

Assim como a indústria de baterias de automóveis é a maior fornecedora de chumbo secundário, ela também aparece no cenário brasileiro como a maior consumidora desse material. No

ano de 2007, a fabricação de baterias de chumbo-ácido foi responsável por quase 90% do consumo do metal, contra apenas 5,8% das baterias industriais e 4,35% dos óxidos. Como o Brasil não é auto-suficiente em chumbo, torna-se grande a procura pelo reciclado. Muitos fabricantes só aceitam vender baterias novas com a devolução das baterias usadas, garantindo que esses componentes perigosos possam ser utilizados na produção de novos bens de consumo.

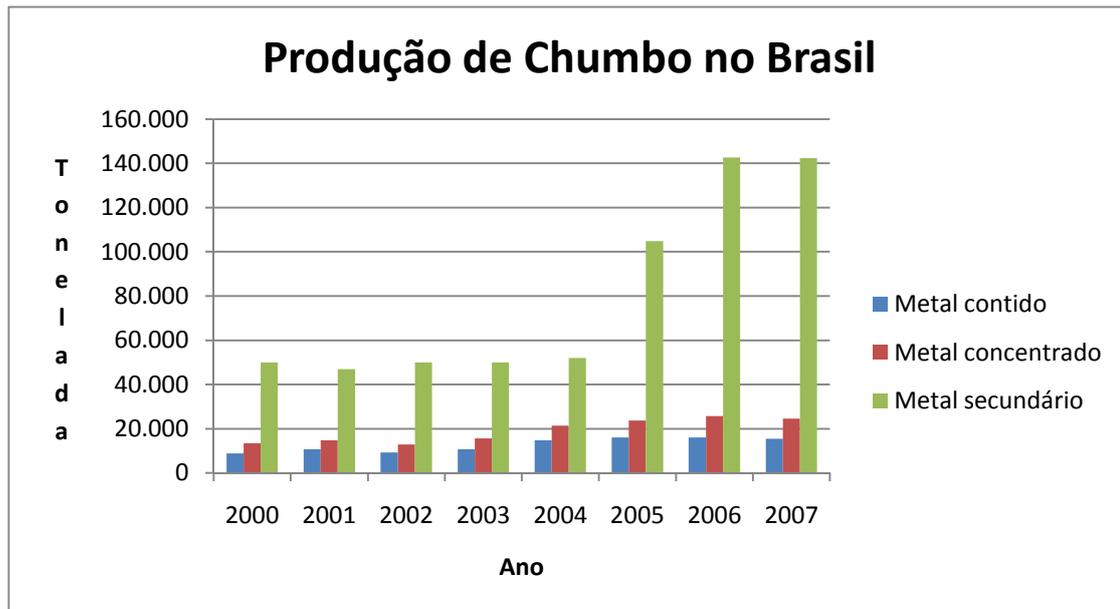


Figura 1: Comparação entre a produção de chumbo no Brasil: metal contido, metal concentrado e metal secundário. Fonte: Dados retirados do Sumário Mineral, DNPM, 2008.

2.4 Reciclagem do Metal

2.4.1 Composição das Baterias

A recuperação do chumbo em sucatas e resíduos pode ser realizada através de diferentes técnicas (BIGÉLLI, 2005). Em se tratando das baterias de chumbo-ácido, duas técnicas se apresentam eficazes nessa recuperação: (1) reutilização da estrutura original da bateria com a substituição de alguns componentes e; (2) separação e refusão dos componentes com chumbo (pirometalurgia).

Cerca de 88% do peso da bateria é formado por Pb, PbSO₄, PbO, PbO₂, que podem ser recuperados na forma de chumbo metálico ou ligas de chumbo (ARAÚJO E TRINDADE, 2002).

O peso da bateria (Figura 2) é de aproximadamente 13 kg variando de acordo com sua aplicação (ARAÚJO e TRINDADE, 2002). Esta é formada de dois eletrodos: o de chumbo (Pb) que constitui o pólo negativo; e o dióxido de chumbo (PbO₂) que forma o pólo positivo. Esses eletrodos encontram-se mergulhados em uma solução com aproximadamente 35% de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e 65% de água destilada que são indispensáveis às reações químicas que poderão ocorrer (www.cempre.org, acessado em 30/05/08).

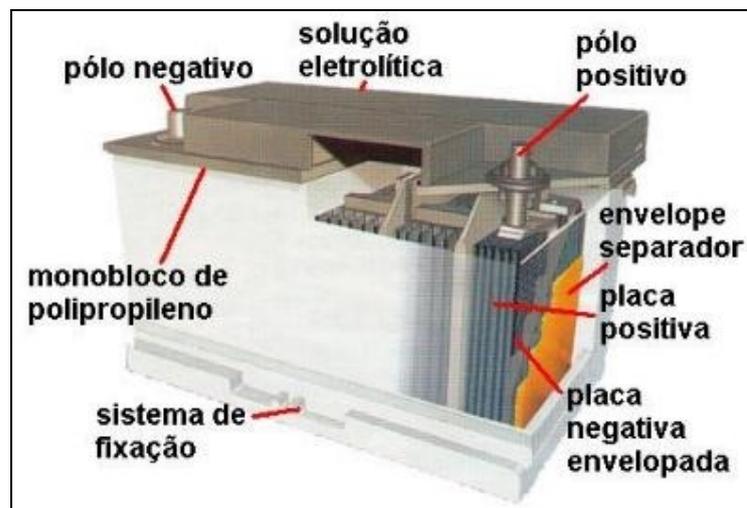


Figura 2: Componentes da bateria de chumbo-ácida. Fonte: www.abinee.org.br

As placas positivas e negativas são grades produzidas com uma liga onde é aplicada uma massa de óxido de chumbo (PbO), adicionada de outras substâncias que responderão por determinadas reações. A placa negativa é oxidado a PbO₂ enquanto a positiva é reduzido a Pb esponjoso. Estas são banhadas por uma solução de ácido sulfúrico e são responsáveis pelo acúmulo e condução da corrente elétrica. O conjunto sulfato de chumbo (PbSO₄), dióxido de chumbo (PbO₂) e óxido de chumbo (PbO) é considerado o componente perigosos do equipamento, não só no processo de reciclagem, como também no manuseio, transporte e armazenamento do material.

Estudos elaborados na Europa, sobre a reciclagem de baterias, apresentaram os seguintes dados referentes ao material descartado: 35% do peso correspondem a efluentes ácidos, dos quais 43% são perdidos e o restante é neutralizado; 55% correspondem ao chumbo, onde a parte recuperada é reaproveitada; 10% a resíduos plásticos, onde apenas 50%, referente ao polipropileno, são aproveitados (UGAYA e WALTER, 2002).

2.4.2 Processo Pirometalúrgico

A pirometalurgia é utilizada na reciclagem de baterias automotivas usadas para a recuperação do chumbo. Esse processo emite gases para a atmosfera (SO_2 , SO_4 , e outros) provenientes do PbSO_4 , além de gerar resíduos ainda contendo o metal. A intenção de minimizar esses efeitos gerou alguns estudos de rotas alternativas: Fusão alcalina e Eletrometalurgia (CHACÓN e FONTANETTI, 2006); e lixiviação com carbonato de sódio (Na_2CO_3), convertendo o sulfato de chumbo (PbSO_4) em carbonato de chumbo (PbCO_3) (ARAÚJO e TRINDADE, 2002). Essas pesquisas indicaram resultados positivos na recuperação do chumbo.

O processo pirometalúrgico para recuperação e aproveitamento do chumbo é semelhante nas empresas recicladoras do metal. A modificação acontece, geralmente, na quantidade de insumos inseridos para que ocorra a reação, e conseqüentemente a separação do metal. As etapas do processo consistem em:

- 1 - Quebra de sucata da bateria e separação do óxido, polipropileno, metal e ácido da bateria;
- 2 - Envio do polipropileno para a reciclagem do plástico e do ácido sulfúrico para a estação de tratamento;
- 3 - Acomodação dos óxidos e metais gerados em galpão de estocagem;
- 4- Operação nos fornos rotativos para a produção de chumbo bruto;
- 5 - Operação de refino do chumbo bruto com a finalidade de atingir as especificações determinadas;
- 6 - Obtenção dos lingotes de chumbo para posterior transferência a unidade de fabricação das baterias.

As baterias usadas são colocadas na base de alimentação da esteira (Figura 3), onde são levadas até um triturador, para serem quebradas. O triturador é alimentado com água para isolar o óxido. O que fica do material vai para outro tanque onde o metal é separado da parte plástica por diferença de densidade sendo este último enviado para Repla (empresa de reciclagem de plástico) para formar novas caixas de baterias. O óxido fica numa baía durante o período de pré-secagem (cerca de dois dias) e depois é encaminhado ao galpão de estocagem (Figura 4) à espera de atingir o teor de umidade necessário.

O processo é realizado em sistema de batelada por três fornos rotativos (A, C, D) que fazem parte do sistema de redução da matéria prima (Óxido e Sulfato de Chumbo) em Chumbo metálico (figura 5). As matérias primas do processo de forno são em geral: o chumbo metálico (Pb); óxidos e dióxidos de chumbo (PbO e PbO₂); sulfatos de chumbo (PbSO₄); placas; e pós de Antimônio e Estanho. Enquanto os insumos utilizados no processo são:

- O ferro: Agente redutor do Sulfato de Chumbo, combinando-se com o Enxofre formando o FeS.
- Coque: Fonte de Carbono do processo ao qual se combina com o Oxigênio, formando CO e CO₂.
- Barrilha: Formada basicamente de Carbonato de Sódio (NaCO₃), atua como fundente, aumentando a fluidez da escória e baixando o ponto de fusão da mistura.



Figura 3: Esteira rolante. Fonte: Do autor



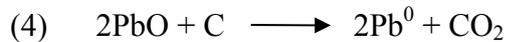
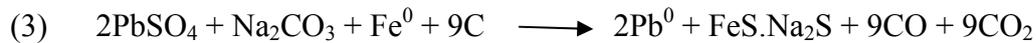
Figura 4: Galpão de estocagem. Fonte: Do autor

O processo de fundição é realizado em fornos com temperatura a 1100°C, ocorrendo a reação 3, denominada reação principal. As quantidades de ferro (Fe) e coque (C) necessárias no processo de fundição são calculadas através das reações secundárias (1) (2) (4), enquanto a quantidade de barrilha pode ser calculada com base na estequiometria de reação, através da reação principal (3) e deverá levar em consideração os teores dos elementos, bem como a umidade do material.

Reação do ferro:



Reação do coque:



O forno é carregado através de enchedeiras e após um determinado tempo inicia-se a saída do material através de uma bica que é reaberta a cada batelada (Figura 5). O chumbo é retirado primeiro para em seguida escoar a escória.



Figura 5: Forno rotativo. Do autor

O chumbo retirado do forno segue para a operação de refino que tem como objetivo eliminar as impurezas do mesmo, principalmente As, Sb, Sn, Cu e Ni. Este processo ocorre em panelas de 35 e 50 toneladas (Figura 6). Com o chumbo dentro do especificado, procede-se a última etapa do processo: o lingotamento.

Os lingotes de chumbo (Figura 7) estão distribuídos entre as ligas mole: Ag, Ca, Se, E, H, U e B. Cada liga desta tem uma determinada tolerância em relação às impurezas e atende a uma determinada demanda. O chumbo mole, o mais puro, é usado para fazer as massas das placas das baterias. A liga Ca é usada para fazer as grades negativas, a liga Ag é usada para fazer as grades positivas. A liga B é usada para fazer os bornes (pólos) e streps (ligam as placas positivas às negativas em paralelo). Já as ligas H e U são usadas em baterias especiais.



Figura 6: Operação de refino. Fonte: Do autor



Figura 7: Lingotes de chumbo. Fonte: Do autor

2.4.3 Escória de Chumbo

A escória é uma fase importante do processo pirometalúrgico, pois atua como um depósito no qual as espécies não desejadas podem ser descartadas. Estima-se que para cada tonelada de chumbo reaproveitado no processo, 250 Kg são de resíduos sólidos contaminados (CHACÓN e FONTANETTI, 2006).

Após o processo metalúrgico a escória é estocada para posteriormente sofrer um tratamento de concentração e aproveitamento do chumbo ainda contido na mesma. A quantidade de escória gerada, assim como a sua composição química, varia de acordo com os insumos inseridos. Observa-se, além do chumbo, uma grande quantidade de ferro. A Tabela 1 mostra o percentual contido desses metais em escórias estudadas por diferentes autores.

Tabela 1: Teor de chumbo em escórias estudadas por diferentes autores. Fonte: Adaptado de BIGÉLLI, 2005.

Autor	Pb (%)	Fe (%)
Machado (2002)	1,4	20,1
Lewis e Beutement (2002)	9,2	22,2
De Angelis (2002)	16,7	40,8
Aquino (2004)	4,82	76,90
Bigélli (2005)	1,34	55,5
Kreusch (2005)	2,77	42,1

Esse resíduo possui uma forte tendência a ser um material amorfo. No entanto, de acordo com BIGGÉLI (2005) algumas fases cristalinas estão presentes, como os sulfetos e óxidos de ferro e

chumbo, além do chumbo na forma de arsenato. A escória estudada apresenta pH natural em torno de 6.

2.5 Técnica de Beneficiamento de Minérios para Recuperação do Metal em escória

O beneficiamento de minérios consiste de um conjunto de operações que proporcionam a concentração relativa da espécie mineral de interesse, sem modificar a identidade química dos minerais (LUZ e LINS, 2002). As operações de concentração fundamentam-se nas diferenças de propriedades entre o mineral de interesse e os minerais de ganga.

Para que ocorra a separação, e conseqüentemente a concentração do material desejado, é necessário que as partículas sólidas estejam fisicamente liberadas (NEUMANN *et al.*, 2002). A liberação ocorre nas operações de britagem e moagem que podem variar de centímetros até micrômetros. Essas operações são responsáveis pelo aumento significativo dos custos nas indústrias. Assim, deve-se cominuir o material apenas o necessário de acordo com o processo de separação utilizado, além de ser recomendável o uso de operações de separação por tamanho (peneiramento), antes da moagem, para evitar uma sobremoagem (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002). De acordo com Baltar (2008), a flotação tem sua máxima eficiência em partículas de 100 a 400 mesh.

O beneficiamento de muitos minerais é realizado através de métodos físicos de tratamentos. Dentre esses métodos destacam-se: a separação magnética, que se fundamenta na diferença de susceptibilidade magnética (SAMPAIO e LUZ, 2002); a separação por gravidade ou densidade, que se refere à diferença de peso específico (LINS, 2002); e a separação eletrostática que se baseia na condutividade elétrica dos materiais. No entanto, essas técnicas apresentam aplicabilidade limitada dependendo do material a ser concentrado. Nesse contexto, a flotação, que é um processo de natureza físico-química, aparece como uma técnica mais eficiente, podendo, teoricamente, ser aplicada em qualquer situação (BALTAR, 2008).

A concentração dos minerais de chumbo é iniciada após a extração do minério e é realizada através de processos gravíticos e/ou flotação, produzindo um concentrado que é a matéria prima para a extração do metal. Esse processamento compõe três etapas: a sinterização (transformação do sulfeto de chumbo em óxido de chumbo); a redução do óxido de chumbo (realizada

em forno vertical a 1600°C); e o refino (retirada das impurezas do concentrado) (BIGGÉLI, 2005). A extração do chumbo a partir do concentrado também é por via metalúrgica. No entanto, dispensa as operações de fragmentação já mencionadas.

Em ambos os processos a escória é retirada do forno após o chumbo metálico. Essa escória contém uma quantidade de chumbo viável de ser recuperada. Para isso, o metal deve passar por um novo processo de concentração. A flotação se apresenta como uma alternativa possível, considerando a sua utilização e eficiência na concentração do chumbo primário.

2.6 Flotação

Patenteada em 1906, a flotação proporciona a produção necessária dos metais básicos, metais nobres e fosfatos (WILLS, 1997). Segundo OLIVEIRA (2007), 95% da produção mundial de chumbo, cobre, níquel e zinco são obtidos através desse método. Originalmente desenvolvida para a concentração de grafita, apresentou um grande desenvolvimento entre os anos de 1960 e 1970 (OLIVEIRA, 2007), devido a maiores investimentos em pesquisas. Desde então, as aplicações do processo de flotação vêm se multiplicando, podendo ser usada não apenas na separação de sólidos, como também no tratamento de efluentes líquidos: separação de gordura, óleos, fibras, entre outros (RAMALHO, 1983).

A flotação é uma técnica de natureza físico-química, considerada a mais eficiente entre as demais (WILLS, 1997). A separação é feita numa suspensão em água (polpa), onde as partículas se movimentam devido à agitação da polpa, permanecendo em suspensão. Algumas partículas possuem a capacidade de se prender a bolhas de ar (ou vice-versa) e se deslocar para a superfície. Esse transporte ocorre quando a densidade do conjunto partícula-bolhas é menor que a do fluido. Ao chegar à superfície da célula, as partículas flotadas são retiradas numa espuma, enquanto as demais partículas se mantêm na polpa.

2.6.1 Superfícies Hidrofóbicas e Hidrofílicas

O ar é formado à base de elementos com moléculas simétricas (apolares). A molécula da água apresenta um dipolo permanente (polar) que atrai superfícies eletricamente carregadas. Partículas sólidas que aderem à bolha de ar são chamadas de hidrofóbicas. Em contrapartida, partícu-

las imersas em água tendem a molhar sua superfície devido a uma maior afinidade pela fase líquida, caracterizando-as como hidrofílicas. Essa afinidade reflete o fato de que duas substâncias polares se atraem, da mesma forma ocorre com substâncias apolares. Sendo assim, a fase líquida (água), que é polar, atrai superfícies polares, enquanto a fase gasosa, que é apolar, atrai superfícies apolares.

A seletividade do processo de flotação é baseada no grau de hidrofobicidade do material, quer dizer, na molhabilidade da partícula pela água. Para que haja a flotação se faz necessário, na maioria dos sólidos, uma prévia transformação de superfícies hidrofílicas em hidrofóbicas, uma vez que poucos são os minerais que possuem naturalmente essa característica. De acordo com (CHAVES e FILHO, 2002), qualquer partícula pode ser tornada hidrofóbica pela adição de reagentes coletores à polpa, sendo também possível a seletividade, ou seja, a hidrofobização de uma só espécie sólida.

No processo de flotação da escória de chumbo as espécies envolvidas são hidrofílicas, sendo necessária a utilização de coletores iônicos que irão conceber a hidrofobicidade da partícula de chumbo de forma seletiva.

2.6.2 Fases do Processo

Três fases fazem parte do processo, são elas: sólida, líquida e gasosa. Na flotação da escória de chumbo, a fase sólida é representada pela mistura de vários elementos, como: chumbo; ferro; estanho, antimônio, bismuto, prata, entre outros, sendo os dois primeiros em maior quantidade. As fases líquida e gasosa são representadas pela água e pelo ar, respectivamente. A região limite entre duas fases, sólido-líquido (SL), sólido-gás (SG) ou líquido-gás (LG), chamada de interface, é onde ocorrem os fenômenos importantes para o processo que dão origem e modificam a dupla camada elétrica.

2.6.3 Etapas da Flotação

A probabilidade de uma partícula sólida flotar é dada pela expressão: $P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_t$, onde os termos são respectivamente as probabilidades de flotação, colisão, adesão e transporte. Para qualquer processo de flotação as três etapas são essenciais.

Para que a etapa de colisão ocorra é necessário que a partícula e a bolha de ar se aproximem a ponto de permitirem as interações físico-químicas entre as mesmas. Com isso, a colisão é favorecida por: (1) forte agitação do sistema; (2) maior diâmetro e densidade das partículas e, (3) menor tamanho das bolhas.

Para a escória de chumbo, a agitação é um fator importante uma vez que o chumbo possui uma densidade elevada estando propenso a precipitar no fundo da célula de flotação. Uma agitação forte mantém tanto as partículas mais finas de chumbo quanto às de maior granulometria em suspensão. Teoricamente, partículas de maior diâmetro colidem mais facilmente com a bolha de ar que as de menor diâmetro (BALTAR, 2008).

A adesão de uma partícula a uma bolha de ar ocorre apenas nas partículas hidrofobizadas, refletindo diretamente na seletividade do processo. Para que esse fenômeno ocorra se faz necessário o surgimento de uma nova interface (gás-sólido) em substituição as interfaces sólido-líquido e líquido-gás existentes anteriormente à colisão partícula-bolha (Figura 8). Essa nova interface ocorre quando a película de água que se encontra entre a partícula e a bolha é drenada, chegando a uma espessura crítica que permita a ruptura espontânea da mesma (FUERSTENAU e HAN, 2003).

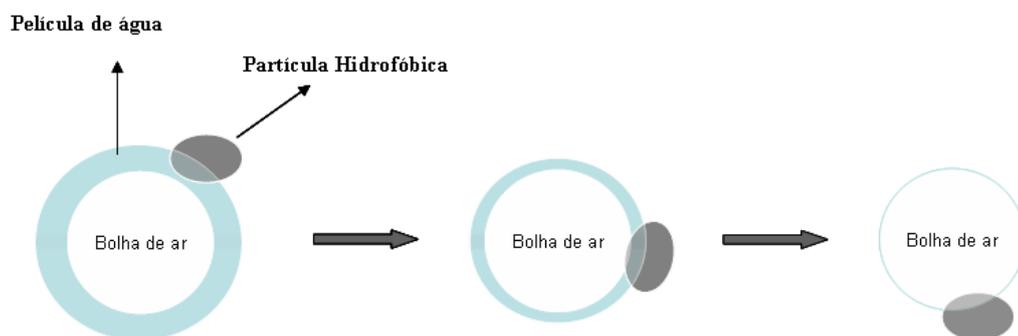


Figura 8: Representação da drenagem (afinamento e ruptura) da película de água para criação da nova interface gás-sólido. Fonte: Adaptado de BALTAR (2008).

Outra condição para o surgimento da interface gás-sólido é que ocorra uma diminuição na energia livre do sistema. Esse fenômeno pode ser verificado pela equação de Yong-Dupré expressa abaixo:

$$\Delta G = Y_{LG}(\cos \Theta - 1)$$

Onde:

ΔG = Variação da energia livre do sistema;

Y_{LG} = Tensão Superficial na interface líquido-sólido (medida através de equipamento);

Θ = ângulo de contato (determina o grau de hidrofobicidade da partícula).

A adesão partícula-bolha ocorre espontaneamente quando a variação de energia livre for menor do que zero ($\Delta G < 0$). Isso indica que se o ângulo for nulo ($\Theta = 0$) não ocorrerá a etapa de adesão, como também, se o ângulo de contato for igual a 180° ($\Theta = 180^\circ$), tem-se uma adesão máxima do conjunto, o que segundo BALTAR (2008) não ocorre em nenhuma superfície mineral. A adesão das partículas de chumbo-bolhas de ar acontece devido à presença de surfatantes que recobrem a partícula de chumbo tornando-as hidrofobizadas, ou seja, com elevado ângulo de contato.

Após o processo de adesão é iniciado o transporte para a superfície. Para que essa etapa seja concluída é necessário que não haja ruptura da partícula-bolha, ou seja, a força de adesão tem que ser suficientemente forte para não permitir que a turbulência da célula destrua o conjunto. O transporte também depende diretamente do empuxo do conjunto, o mesmo deve exceder o peso da partícula sozinha. Dessa forma, a densidade da partícula-bolha deve ser menor que a densidade do fluido.

2.6.4 Potencial Zeta

A eficiência do processo de flotação exige o entendimento e controle dos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido. Nessa interface ocorre a formação da dupla camada elétrica (DCE) que é resultante da interação energética entre as fases sólida e líquida. Alguns estudiosos como HELMHOLTZ, GOUY, CHAPMAN e STERN conseguiram representar a dupla camada (Figura 9) demonstrando como ocorre essa interação.

Uma camada carregada na superfície da partícula gera uma segunda camada de carga oposta na interface. A união das duas camadas forma a dupla camada elétrica. Nessa segunda camada ocorre o fenômeno da adsorção. Fazem parte da DCE, a superfície mineral, a camada de Stern (fixa) e a camada de Gouy (difusa), estando as duas últimas na interface, onde são encontrados,

além dos contra-íons, moléculas de água, íons específicos, íons indiferentes, e os íons determinantes de potencial (idp).

Os contra-íons (íons de carga contrária à superfície da partícula) estão distribuídos em toda DCE. No entanto, quanto mais afastados estiverem da superfície do sólido, menor o grau de concentração dos mesmos. Os íons específicos são aqueles que formam compostos com os íons presentes na superfície do sólido por possuírem afinidade com os mesmos. De outra forma, os íons indiferentes são atraídos apenas eletrostaticamente. Por isso, não são importantes em sistemas onde a adsorção do reagente ocorre quimicamente. O excesso de carga superficial ocorre devido à atividade de íons determinantes de potencial (idp), pois os mesmos podem se movimentar livremente entre a superfície sólida e a fase líquida.

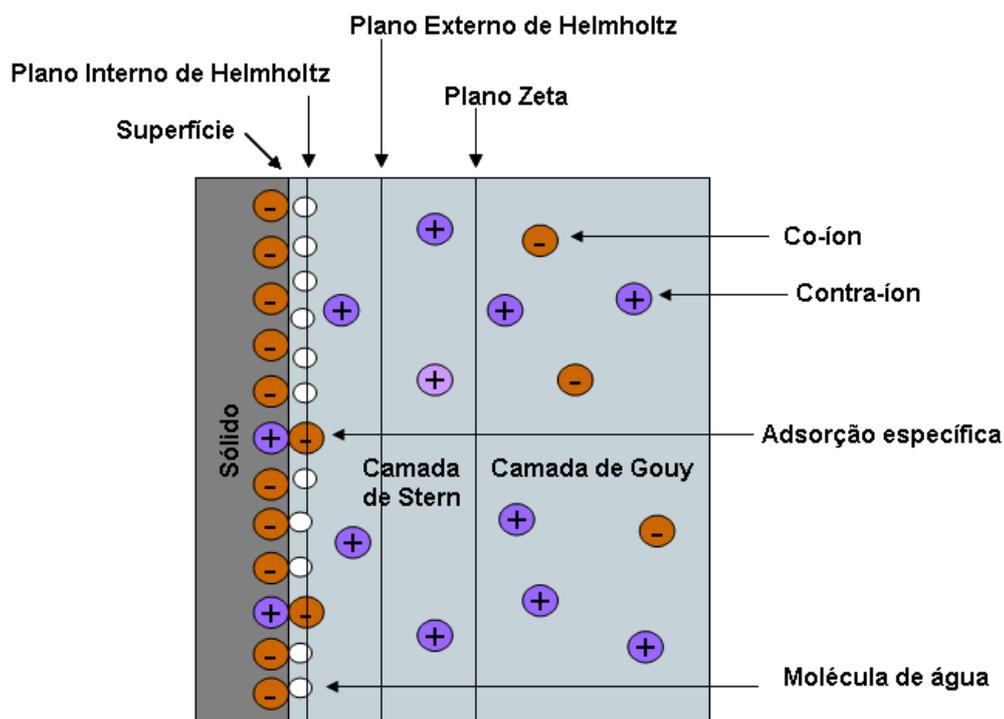


Figura 9: Representação Dupla Camada Elétrica (DCE). Fonte: Adaptado de BALTAR (2008).

A DCE pode ser caracterizada através dos valores do Potencial de Superfície e do Potencial Zeta. O primeiro está relacionado, como já foi visto, com a densidade de carga superficial (idp). Para os óxidos os íons H^+ e OH^- são íons determinantes de potencial (BALTAR, 2008).

O potencial zeta é gerado pelo movimento relativo das partículas com o líquido. Ao se movimentar, a partícula traz consigo a camada mais próxima, deixando para trás a camada difusa. O

potencial zeta, portanto, é definido em um plano que separa as camadas de Stern e Gouy, chamado de plano de cisalhamento ou plano zeta, e pode ter seu valor modificado dependendo da quantidade de íons que são transferidos de camada de Gouy à camada de Stern (íons indiferentes) ou pela concentração de idp. Ou seja, o seu valor depende da configuração da dupla camada elétrica, sendo determinado, geralmente, por medição eletroacústica. Para que o valor do potencial zeta seja nulo é necessário que todos os contra-íons em excesso estejam comprimidos na camada de Stern. Quando isso ocorre, evidencia-se o ponto isoelétrico.

2.6.5 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de interfaces, em que uma determinada espécie é acumulada de forma espontânea. Na interface líquido-gás esse fenômeno ocorre pela interação da parte polar da molécula com o dipolo permanente da água, enquanto a parte apolar da molécula (hidrofóbica) permanece inalterada. A adsorção de surfatantes nessa interface leva à diminuição da tensão interfacial.

Na interface líquido-sólido, essa adsorção afeta as propriedades elétricas da partícula, modificando a dupla camada elétrica. São considerados dois tipos de adsorção: a específica que pode ser química ou física e a eletrostática que é apenas física. A adsorção física depende do excesso de carga superficial do sólido, enquanto na adsorção química, o íon específico precisa ter afinidade por íons da superfície (formar compostos). Logo, um reagente catiônico será adsorvido fisicamente e/ou quimicamente a uma superfície com excesso de carga negativa, enquanto que um coletor aniônico só poderá ser adsorvido, pela mesma superfície, apenas por adsorção química.

Em ambos os casos pode ocorrer à atuação de coletores e espumantes. Isso se deve a semelhança nas características das moléculas. No entanto, os espumantes iônicos, que possuem características de coletor, dificultam o processo de flotação, pois a concentração ideal do coletor dificilmente coincide com a concentração ideal para o espumante (BALTAR, 2008).

A adsorção física de coletores aniônicos só ocorre em pH abaixo do ponto de carga zero (ponto isoelétrico). Do contrário, para valores mais elevados ocorre a adsorção química de espécies iônicas ou moleculares do coletor. De acordo com FUERSTENAU e HAN (2003) essa adsor-

ção química pode ocorrer diretamente nos sítios de cátions metálicos na superfície do mineral ou pela hidrólise dos cátions que saem da superfície.

2.6.6 Influência do pH no Processo de Flotação

De acordo com BALTAR (2008), a variação do pH pode influenciar o processo de diferentes formas:

- Mudança da carga elétrica da superfície do sólido, já que os íons H^+ e OH^- são íons determinantes de potencial para a maioria dos sólidos. Esse fato resulta em um excesso de carga na superfície que pode ser positiva ou negativa dependendo da espécie adicionada (H^+ , OH^- , Ca^{++} , etc.). Em uma solução ácida a concentração de H^+ é maior e, portanto a superfície do sólido tende a se tornar positiva, enquanto uma grande concentração de OH^- pode gerar nessa superfície um excesso de carga negativa. Essa modificação tem o objetivo de preparar a superfície do sólido para a adsorção de um determinado reagente.
- Pode interferir na ionização dos reagentes, ou seja, o coletor poderá voltar à forma molecular, perdendo a capacidade de recuperação na flotação. O xantato, por exemplo, é usado em meio levemente alcalino, pois do contrário, o mesmo hidrolisa e volta à forma de ácido xântico. A hidrólise do aquil sulfato ocorre no pH abaixo de 3, demonstrando que esse coletor deve ser usado em meio pouco ácido ou alcalino. Para os carboxilatos a hidrólise ocorre em meio ácido, o íon coletor reage com o H^+ e volta à forma molecular, impedindo a adsorção física desse coletor na superfície do sólido;
- Tem influência no estado de agregação das partículas. As superfícies negativas das partículas, em meio ácido, tendem a neutralidade de carga superficial, podendo resultar na agregação das mesmas. Do contrário, a repulsão entre as superfícies ocorre em meio alcalino, uma vez que podem se tornar ainda mais negativas.
- O chumbo contido na escória metalúrgica na forma de metal (Pb) e óxido (PbO) forma, em contato com a água, as espécies Pb^{2+} , $PbOH^+$ e O^- . A Figura 10 mostra o diagrama de solubilidade de hidróxidos metálicos em água a 25°C demonstrando que o pH influencia diretamente na precipitação dos hidróxidos. Observa-se que a precipitação do

chumbo (formação de PbOH^+) inicia-se em pH próximo a 7, tendo seu valor de precipitação máxima em pH próximo a 10. A formação desses precipitados são parâmetros que controlam o processo de flotação, portanto, são fundamentais para a remoção eficiente do metal.

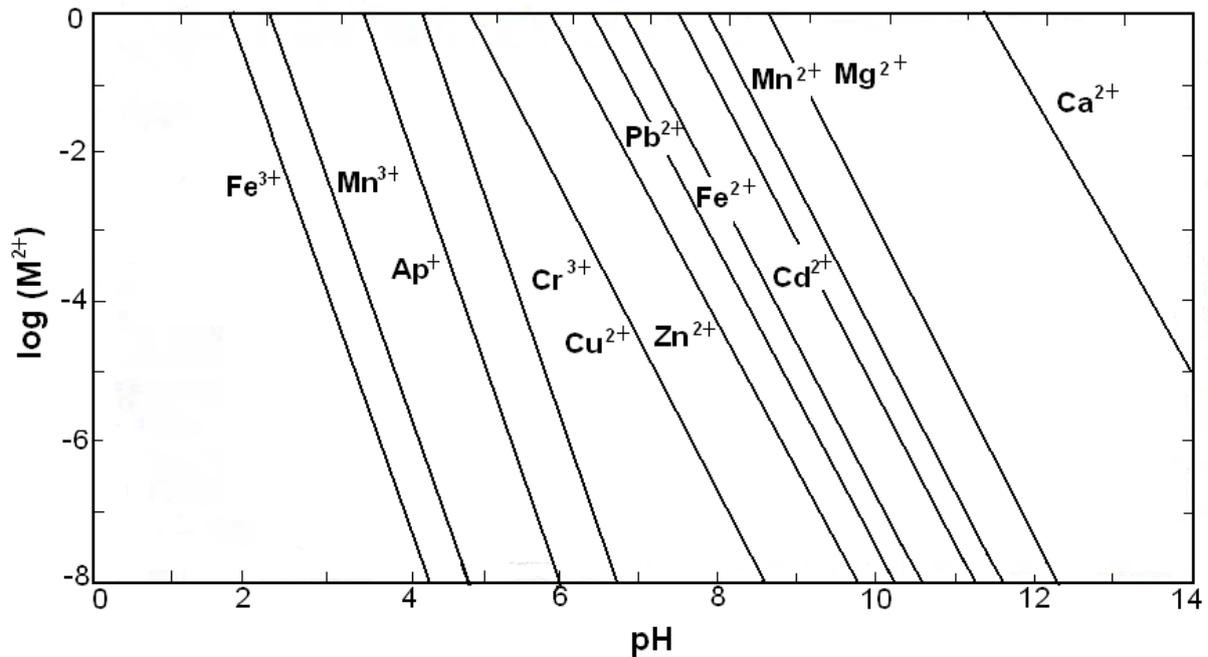


Figura 10: Diagrama de precipitação de hidróxidos metálicos. Fonte: SAWER *et al.*, 1994.

A flotação seletiva de Ilmenita–hematita (FeTiO_3) com sulfosuccinamato ocorre em pH bastante ácido (abaixo de 4), formando sal insolúvel com o titânio da superfície. Ao contrário, surgem precipitados insolúveis com as espécies do ferro que se encontra na polpa (BALTA, 2008).

2.6.7 Sistema de Reagentes

O sistema de reagentes da flotação é formado pelos coletores e espumantes, que são quimicamente classificados como surfatantes, e pelos chamados modificadores, onde fazem parte: os depressores, ativadores, reguladores de pH, e os dispersantes. Cada qual possui uma função específica e um grau de importância. O coletor, contudo, é o reagente essencial dentro do processo, podendo em muitos casos dispensar o uso do espumante e de modificadores dependendo das suas características.

Os surfatantes são compostos orgânicos ou organometálicos que possui uma parte orgânica apolar e uma parte inorgânica polar (molécula heteropolar) (Figura 13) que atuam na interface sólido-líquido transformando a superfície do sólido em hidrofóbica. Atuam também na interface líquido-gás, diminuindo a tensão superficial do meio, resultando na formação de espuma.

2.6.8 Espuma

A espuma é um fator importante no processo de flotação, uma vez que faz parte de uma das etapas do processo (transporte), influenciando de forma direta na probabilidade de uma partícula sólida flotar. É formada a partir da união de bolhas de gás a partir da dissolução do tensoativo ou surfatante. Quando essa substância é dissolvida, o trabalho necessário para transportar para a superfície uma molécula de surfatante é menor do que aquele relativo a uma molécula de água, diminuindo dessa forma a tensão superficial no meio (MANIASSO, 2001).

A tensão superficial (expressa em N.m^{-1}) é explicada através das forças intermoleculares. A ausência de moléculas acima da superfície líquida resulta em uma maior atração entre as moléculas vizinhas e nas regiões inferiores, formando entre as moléculas da superfície uma película tensa – película de tensão superficial. A principal função do espumante é a de reduzir essa tensão superficial existente, para que a espuma seja formada e se mantenha estável até a descarga do material.

Na flotação deve-se evitar a coalescência, fenômeno que resulta no crescimento das bolhas a partir da passagem de gás de bolhas menores para as maiores. A coalescência diminui a área superficial total das bolhas e, conseqüentemente, a probabilidade da sua colisão com a partícula. A formação de espuma pouco estável pode colapsar as bolhas mineralizadas antes que sejam retiradas da superfície da célula. De outra forma, uma espuma muito estável pode carregar muitas partículas hidrofílicas ligadas à película de líquido, acarretando, principalmente, na diminuição do teor do concentrado (BALTAR, 2008).

2.6.9 Concentração Micelar Crítica (CMC)

A Concentração Micelar Crítica é o ponto que determina a diminuição máxima da tensão superficial devido à adição do surfatante. Após esse valor, a tensão superficial estabiliza e as molé-

culas do reagente que estão em excesso passam a formar micelas (Figuras 11 e 12). As micelas são agregados moleculares formados espontaneamente acima da CMC. Em concentrações abaixo da CMC pode ocorrer a formação de hemi-micelas. Essa formação ocorre na interface sólido-líquido e depende diretamente da quantidade de sítios disponíveis para a adsorção. As hemi-micelas neutralizam a ação do coletor, tornando a partícula novamente hidrofílica (BALTAR,2008).

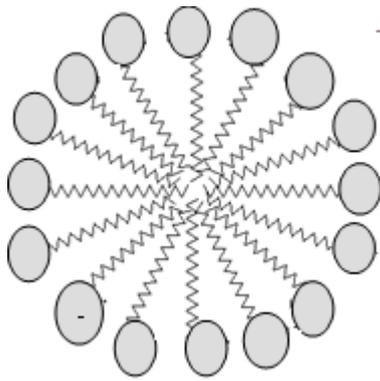


Figura 11: Formação de micelas.
Fonte: Do próprio autor

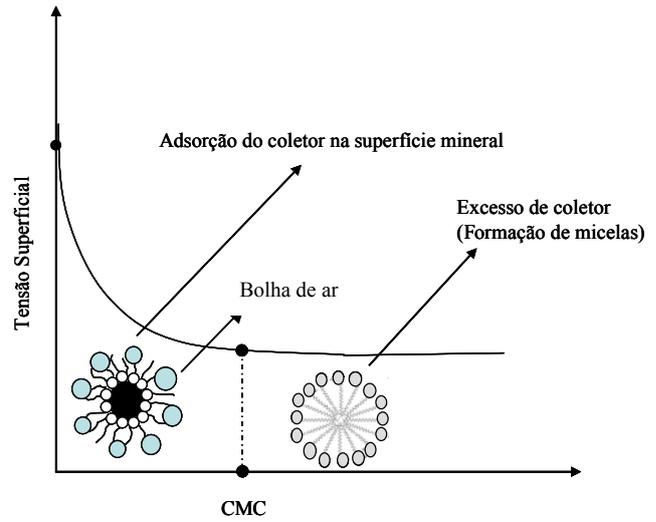


Figura 12: Formação de micelas após a CMC.
Fonte: Do próprio autor

Em alguns casos, como na extração líquido-líquido, a formação de micelas ajuda no processo de purificação e concentração de compostos (FISCHER, 2006). No entanto, na flotação a formação de micelas é prejudicial ao processo, pois neutraliza a ação coletora do reagente, causando o consumo desnecessário do mesmo.

2.6.10 Coletor

O coletor é adsorvido na superfície da partícula pela parte polar da molécula, a qual responde pela seletividade pela força da ligação ocorrida no processo. Essa parte da molécula, que é hidrofílica e solidofílica, geralmente, apresentam carga elétrica positiva ou negativa, sendo consequência da ionização da mesma. Em geral, os reagentes utilizados em flotação são solúveis. Os hidrocarbonetos podem ser usados em alguns casos se estiverem na forma de emulsão.

A parte apolar da molécula, que possui afinidade pelo ar (aerofílica) e aversão a água, é formada por uma cadeia hidrocarbônica que confere a hidrofobização necessária à flotação (Figura 13). O grau de hidrofobicidade da partícula está diretamente ligado ao tamanho dessa cadeia. Isso quer dizer que cadeias mais longas tornam a partícula mais hidrofóbica (BALTAR, 2008). A necessidade de mudar a característica superficial do mineral de hidrofílica para hidrofóbica torna o coletor indispensável no processo. Portanto, a eficiência da flotação depende principalmente da escolha correta deste tipo de surfatante.

Alguns minerais, tais como: grafita, molibdenita, enxofre nativo, talco e carvões betuminosos possuem natureza hidrofóbica, necessitando apenas de coletores auxiliares (óleos minerais e derivados da destilação do carvão) ou de espumantes, na flotação. Esse primeiro ao ser adicionado junto ao coletor iônico reforça a ação do coletor podendo também aumentar a recuperação no processo (CHAVES e FILHO, 2002).

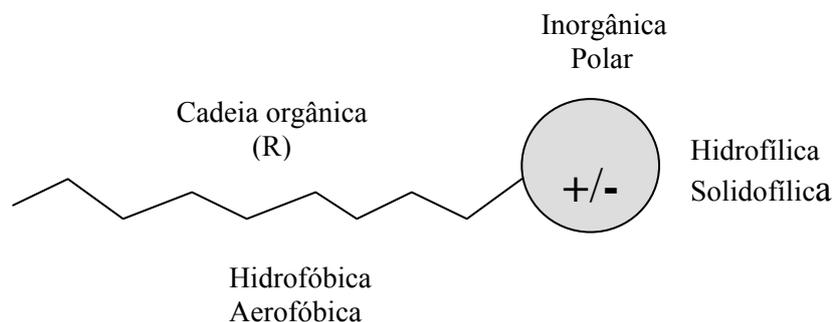


Figura 13: Representação da molécula do coletor. Fonte: adaptado de BALTAR, 2008.

A característica heteropolar da molécula do coletor faz com que o mesmo possa ser adsorvido na interface líquido-gás resultando na diminuição da tensão superficial e conseqüentemente na formação de espuma. Para coletores de cadeia orgânica curta, a espumação é mais facilmente controlada. No entanto, nos coletores de cadeia orgânica longa, é comum o surgimento de problemas como: espumação excessiva; formação de micelas; e diminuição da solubilidade.

Os coletores aniônicos podem ser oxidrílicos ou sulfidrílicos. Os oxidrílicos são representados por: ácidos carboxílicos, ácidos aquilsulfatos e aquilsulfonatos orgânicos, os sulfosuccinatos,

entre outros; dos sulfidrílicos fazem parte: os mercaptantes, tiocarboxílico, tiocarbônico, tiocarbâmico, tiofosfórico, entre outros.

A adição de reagentes provoca um desequilíbrio eletroquímico no sistema, resultando na alteração da dupla camada elétrica que é formada na interface sólido-líquido. Para os coletores aniônicos, a adsorção pode ser de natureza física ou química, dependendo da carga em que se encontrar a superfície da partícula. A Figura 14 apresenta o esquema da dupla camada elétrica para coletores aniônicos, onde a interação eletrostática está sempre presente (atração ou repulsão), enquanto a específica possui natureza seletiva.

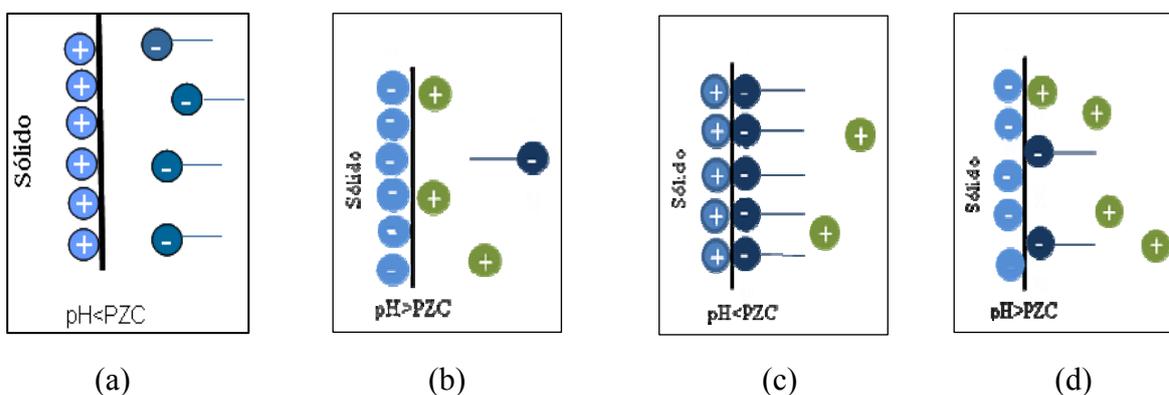


Figura 14: Ilustração da DCE para coletores aniônicos. Fonte: Adaptado de FUERSTENAU e FUERSTENAU, 1982.

A Figura 14(a) mostra os íons do coletor sendo atraídos pela superfície positiva caracterizando a adsorção física (atração de cargas opostas). De outra forma, em superfície negativa esses íons são repelidos (Figura 14 b). A adsorção física e química pode ocorrer em superfície positiva (pH abaixo do ponto isoelétrico), como demonstrado na Figura 14 (c). Contudo, como foi visto no item 2.6.6, nem todos os coletores aniônicos adsorvem fisicamente em superfície positivas, em pH ácido. A adsorção química é demonstrada na Figura 14 (d), quando os íons do reagente interagem especificamente na superfície do sólido formando compostos.

2.6.10.1 Aquilsulfatos

São surfatantes que apresentam a fórmula: R-OSO₃M, onde M representa o metal, sendo o sódio (Na) o mais utilizado por ser bastante solúvel em água. Os sulfatos orgânicos, sendo sais, liberam o sódio, deixando o radical iônico (negativo) livre para se ligar a um cátion. (BALTAR, 2008).

O LSS, mais conhecido como SDS (sulfato dodecil de sódio), é um alquilsulfato extensivamente utilizado em processos de flotação, onde as interações eletrostáticas são freqüentemente mencionadas para explicar esses processos. Possui fórmula CH₃(CH₂)₁₀COOH-SO₄Na, com 12 carbonos na cadeia hidrocarbônica e produto de solubilidade (Kp) de 1.2×10^{-5} , na temperatura de 20°C. Os valores da concentração micelar crítica (CMC) desse reagente estão presentes na Tabela 2, de acordo com as experiências de cada autor, onde se obtém uma CMC para cada temperatura estudada.

Tabela 2: CMC do sulfato dodecil de sódio (SDS) em água. Fonte: WATANABE *et al.*, (2000).

Autor (data)	Temperatura	CMC (mmol/l)	CMC (ppm)
Flockhart (1961)	25°C	8.16	2350
	18°C	8.32	2400
	14.1°C	8.48	2440
	10.5°C	8.64	2490
Rena <i>et al.</i>, (2002)	25°C	8.00	2300
Zhong e Rogers (2000)	298K		2725
	276-278K		242
Sun <i>et al.</i>, (2004)	273.2K		~500

HERNÁINZ e CARO (2002) realizaram testes de tensão superficial do SDS (σ). A Figura 15, mostra a variação da tensão superficial em função da concentração do SDS, na faixa de pH entre 4 e 11. Observa-se que o valor da CMC encontrada pelo autor ($8,32 \times 10^{-3}$) está muito próximo do encontrado por Flochart em 1961.

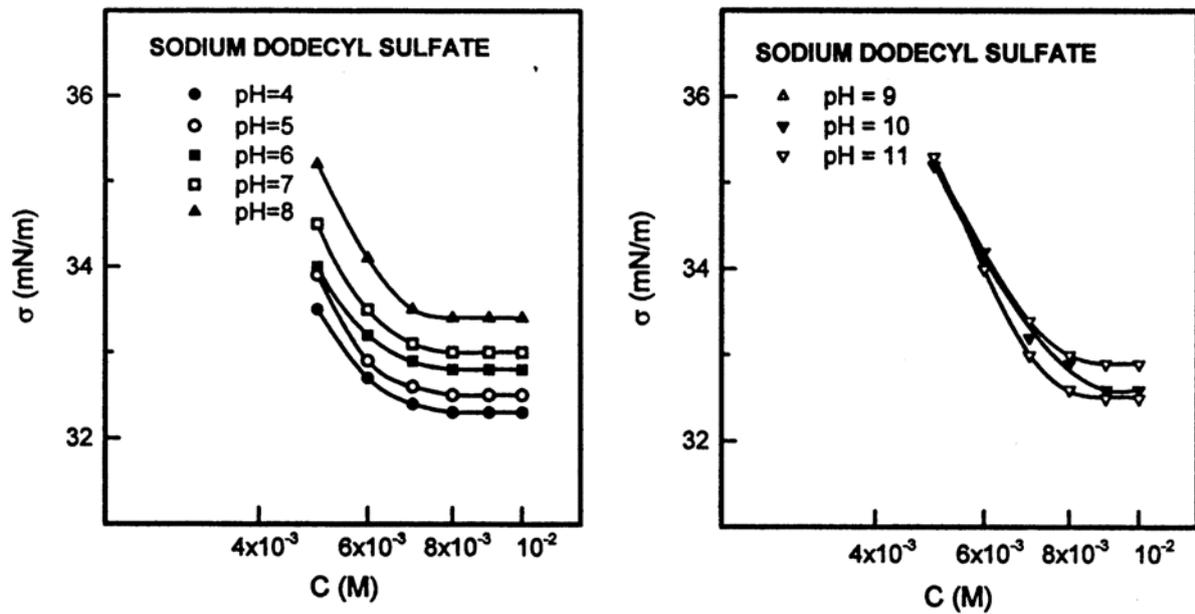


Figura 15: Representação da tensão superficial do SDS em função do pH, na temperatura de 293 K. Fonte: HERNÁINZ e CARO (2002).

HERNÁINZ e CARO (2002), também estudaram a tensão superficial do coletor em função do pH, para várias concentrações do coletor.

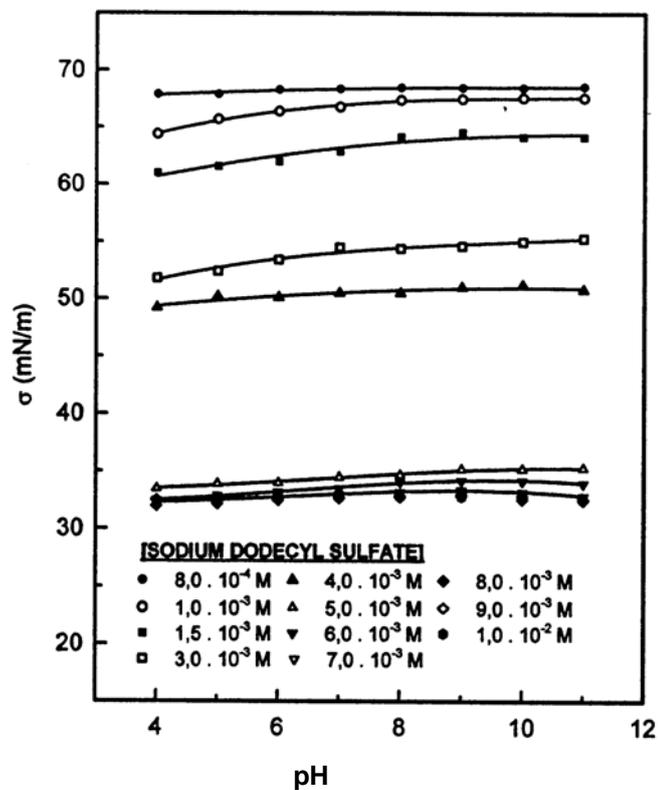


Figura 16: Influência do pH na tensão superficial do SDS em várias concentrações à temperatura de 293 K. Fonte: Adaptado de HERNÁINZ e CARO (2002).

A Figura 16 mostra que os valores da tensão variam muito pouco em função pH. Os menores valores de tensão superficial são geralmente encontrados em pH ácido. HERNÁINZ e Caro (2002) afirmam que o SDS hidrolisa em pH bastante ácido (pH 4.0), em uma reação bastante lenta. A uma concentração de 10^{-3}M , o SDS possui uma taxa de hidrólise diária de $1,3 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$, sendo considerada baixa.

Esses reagentes são utilizados na flotação de vários minerais, entre eles: cálcio; barita; fluorita; galena; minerais de estrôncio; entre outros. A seletividade da flotação é alcançada pela afinidade química (FUERSTENAU e PALMER, 1976), através do valor do pH e pela utilização de depressores (DUDENHOV *et al.*, 1980). Os mesmos podem adsorver fisicamente (atração eletrostática) em superfícies abaixo do ponto de carga zero (pcz) ou por adsorção química formando sal hidrofóbico na superfície do mineral. Os cátions capazes de formar esses sais insolúveis são o Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} e Sr^{2+} (MISHRA, in BALTAR, 2008).

Também podem ser usados para flotar óxidos metálicos e sulfetos, quando utilizados em quantidades elevadas (SUTULOV, 1963). Contudo, altas concentrações desses coletores podem levar a formação de micelas diminuindo a sua ação coletora (DUDENHOV, 1980) o que se pode concluir que alcançar a concentração certa desse coletor é essencial para uma flotação eficiente.

Os sulfatos orgânicos apresentam propriedades espumantes. Esse fato pode ser favorável em outras aplicações como, por exemplo, na pepetização de lamas finas (transformação da fase gel para a fase sol em um sistema coloidal). No entanto, no processo de flotação é prejudicial, pois, quando utilizado em altas concentrações, produzem uma grande quantidade de espuma, aumentando o arraste mecânico de partículas hidrofílicas de forma a diminuir a seletividade do processo.

A solubilidade desses reagentes depende do número de carbonos na cadeia e da temperatura. Sendo assim, a solubilidade dos mesmos diminui à medida que a cadeia hidrocarbônica aumenta, enquanto que para cada temperatura irá se obter um valor de solubilidade. De acordo com DUDENHOV (1980), a solubilidade do cetilsulfato de sódio em água aumenta rapidamente ao elevar a temperatura de 35 a 40°C.

Estudos feitos com a barita (MITROFÁNOV e SOKOLOVA in DUDENHOV, 1980) demonstram que a máxima adsorção do alquilsulfato C_{16} e C_{18} é observada em $\text{pH}=7$. Essa adsorção se dá pela interação do bário da superfície da barita com o ânion do coletor, formando um composto pouco solúvel $(\text{Ba}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4]_2)$. Esse composto possui produto de solubilidade igual a $0,95 \times 10^{-12}$, menor que a do BaSO_4 que é igual de $1,08 \times 10^{-10}$.

DUDENHOV (1980) observou uma redução dessa adsorção com a elevação da temperatura a 22°C , o que pode ter sido proveniente de dois fatores: (1) a adsorção ocorrida foi física, desfazendo-se mais facilmente; (2) maior solubilidade do alquilsulfato de bário na referida temperatura. O melhor resultado obtido da adsorção do alquilsulfato C_{16} na superfície da barita foi com o tempo de condicionamento de 20 minutos, após esse tempo, a curva de adsorção decresce. A reutilização da água da flotação com o alquilsulfato reduziu a flotabilidade do mineral. Apesar disso, a extração da barita após quatro lavagens apresentou valores elevados. A redução foi de 78,5% (recuperação inicial) para 64,5% (recuperação final)

ETAHIRI *et al.*, (1997) Observaram que mesmo em pH alcalino favorável à formação do PbOH^+ ocorreu à adsorção do SDS na superfície da galena. A estabilidade entre o chumbo e o coletor é de fundamental importância para uma flotação eficiente. A estabilidade dos compostos envolvidas nas reações são mostradas na tabela 3 pelo estudo de vários autores. Bernasconi in ETHAIRI *et al.* (1997), demonstrou que o íon dodecil sulfato (SD^-) possui propriedades alcalinas em 0,1 M de HNO_3 e H_2SO_4 . O composto formado (HDS) é estável durante 2 h a 25°C . O autor confirma que o SD^- na concentração de 10^{-3} M não precipita quando se eleva o pH para 11 ao se adicionar o hidróxido de cálcio.

Tabela 3: Dados termodinâmicos relativos ao SDS e hidróxidos. Fonte: Adaptada de ETHAIRI *et al.*, 1997.

Composto	Produto de Solubilidade (Kp)	Autor (ano)
HDS	< 1.0	Bernasconi <i>et al</i> (1987)
Pb(DS)_{2s}	# 19,4 em pH 10.0	Bernasconi <i>et al</i> (1987)
Ca(DS)_{2s}	8.8	Bernasconi <i>et al</i> (1987)
Pb(OH)₊	6.5	Charlote (1983)
Pb(OH)_{2s}	15.0	Charlote (1983)

Se por um lado a concentração muito alta do coletor provoca o aparecimento de micelas na interface líquido-gás, uma concentração muito baixa prejudica a formação do composto, pois, faz com que não haja íons suficientes para interagir com a superfície sólida, comprometendo a recuperação no processo.

ETHARI *et al.* (1997), realizaram testes de flotação, na galena, em várias concentrações do coletor, obtendo uma recuperação de 35% em concentrações baixas do coletor (10^{-5} M), porém chegou a 99% com 10^{-4} M, como é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Efeito do SDS na recuperação da galena em pH 6.0. Fonte: Adaptado de ETHARI *et al.* (1997).

Concentração de SDS(10^{-4}) M	0,1	0,3	0,5	0,7	1	2
Recuperação (%)	35	65	85	92	99	99

VALDIVIESO *et al.*, (2000) também realizaram estudos com a concentração de 10^{-4} M. Os resultados confirmaram que a flotabilidade da celestita aumenta com a concentração do coletor, sendo completa nessa concentração, na faixa de pH entre 3.0 e 11.0, como mostra a Figura 17.

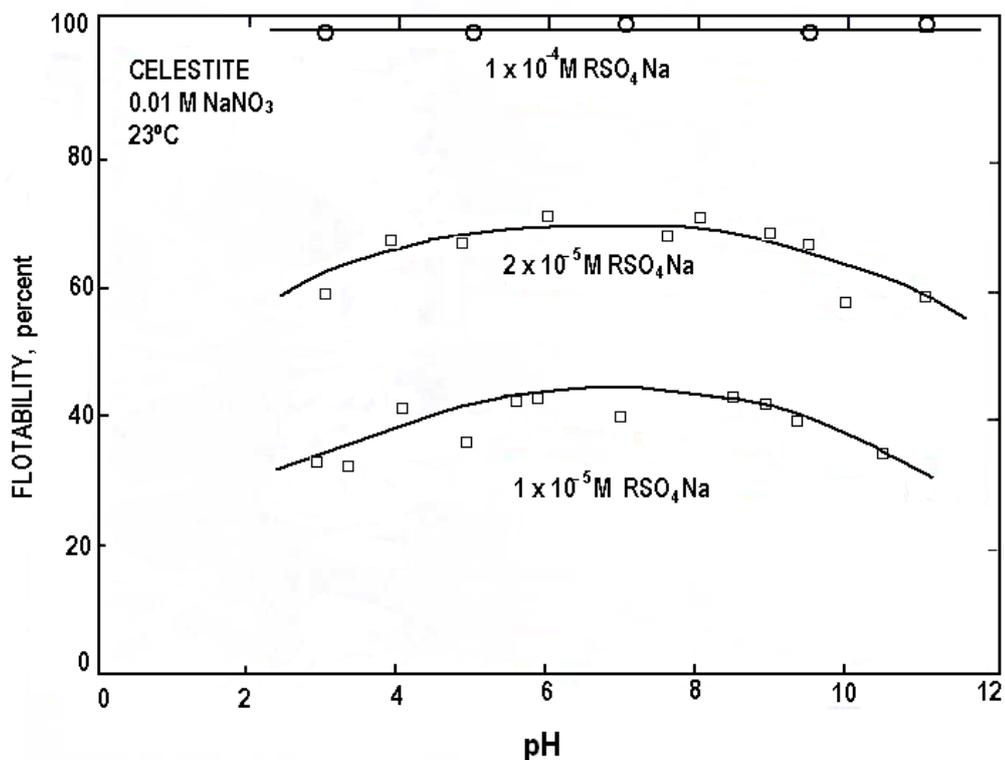


Figura 17: Flotabilidade da Celestite em função do pH, em diferentes concentrações de SDS em solução aquosa livre de espécies carbonatadas. Fonte: VALDIVIESO *et al.* (2000).

ZHANG *et al.* (2007) realizaram um estudo referente à remoção de chumbo do solo contaminado, utilizando os reagentes SDS e EDTA. Os autores verificaram que o SDS, sem a adição do EDTA, é capaz de remover o chumbo, e que a combinação dos dois reagentes, na solução, melhora a eficácia em apenas 5%. No entanto, a utilização do EDTA é mais eficiente se utilizado sozinho e em concentração mais elevada (Tabela 5).

Tabela 5: Efeito da presença de SDS na solução para remoção do Pb. Fonte: ZHANG *et al.*, (2006).

EDTA (mM)	SDS (g/l)	Remoção de Pb (%)
0	5	~23
	20	~30
0,27	0	~79
	5	~84
	20	~82
0,54	0	~97
	5	~90
	20	~87

ETHARI *et al.*, (1997) estudaram os mecanismos de adsorção do SDS na superfície da galena. De acordo com os autores, a adsorção na superfície do mineral é de natureza química, sendo resultado da ação de espécies aniônicas sobre a superfície.

Os resultados experimentais realizados por ETHAHIRI *et al.* (1997), mostraram que os valores do potencial zeta da galena condicionada com o SDS a 10^{-4} M, em vários pHs, são mais elevados que os da galena sozinha, indicando uma forte interação entre a superfície e o coletor. O mineral apresenta, para a faixa de pH entre 3.0 e 11.0, o potencial zeta sempre negativo (Figura 18). O mesmo ocorre ao se adicionar uma concentração de 10^{-4} M de SDS.

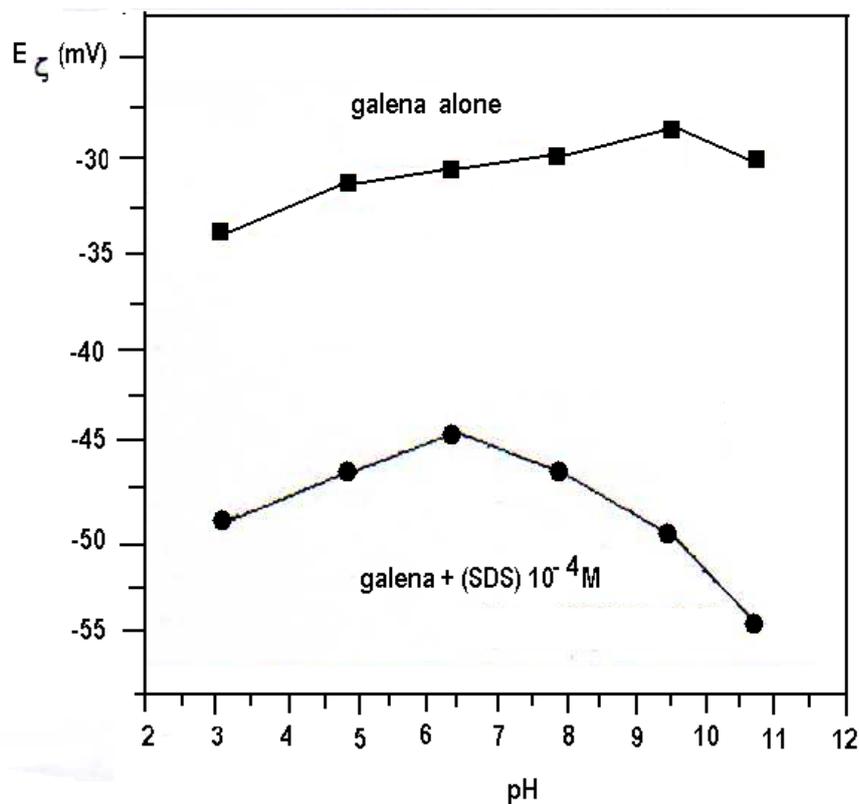


Figura 18: Potencial zeta da galena sozinha e na presença de 10^{-4} M de SDS em função do pH. Fonte: Adaptado de ETAHIRI, *et al.* 1997.

ZHANG *et al.*, (2007) descrevem que a adsorção na superfície do chumbo ocorre, provavelmente, por troca iônica através da formação de composto, uma vez que foi observado que a adsorção do SDS na superfície do chumbo reduziu a capacidade de reutilizar os reagentes a cada ciclo de reuso.

FUERSTENAU e PALMER (1976) usaram determinações de potencial zeta para identificar o tipo de adsorção predominante na superfície do coríndon. Os autores observaram que a reversão do sinal do potencial, em pH 6.5, ocorre por volta de 5×10^{-4} M de concentração do SDS (Figura 19).

Para a concentração acima de 10^{-4} molar a adsorção é química, pois a superfície do coríndon se apresenta negativa, enquanto abaixo dessa concentração, a partícula apresenta carga positiva podendo adsorver o SDS química ou fisicamente.

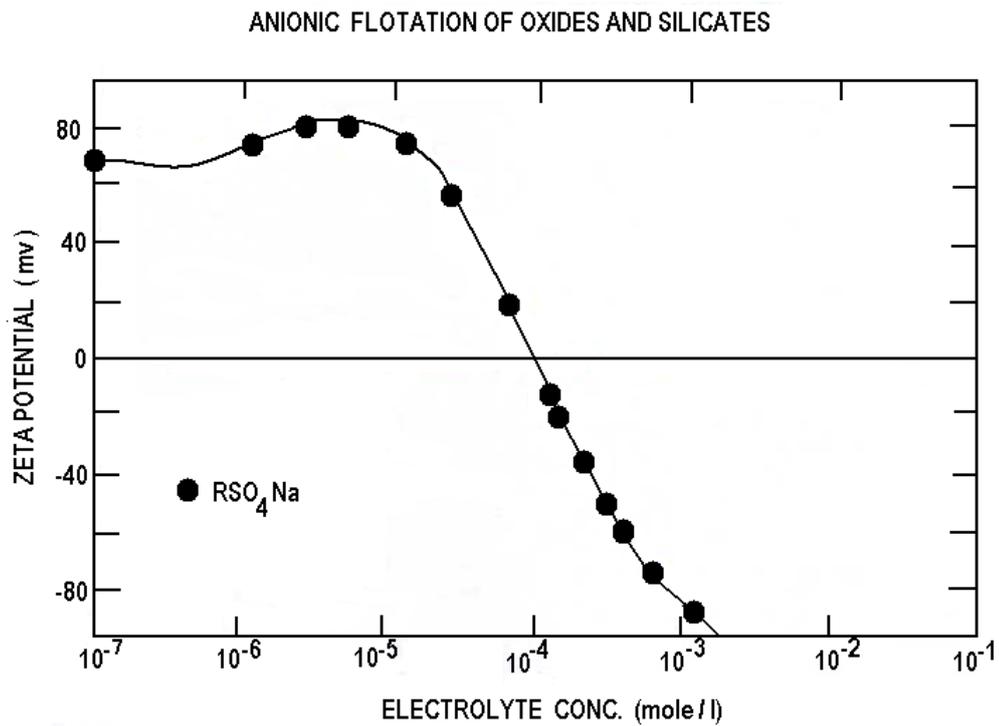


Figura 19: Potencial zeta do coríndon em pH 6.5. Adaptado de Fuerstenau e Palmer, 1976.

A recuperação do coríndon em função da concentração do SDS foi estudada por MODI e FUERSTENAU (in FUERSTENAU e FUERSTENAU, 1982). A máxima recuperação foi conseguida entre 10^{-4} M e 10^{-3} M em pH 4 e 6 (Figura 20).

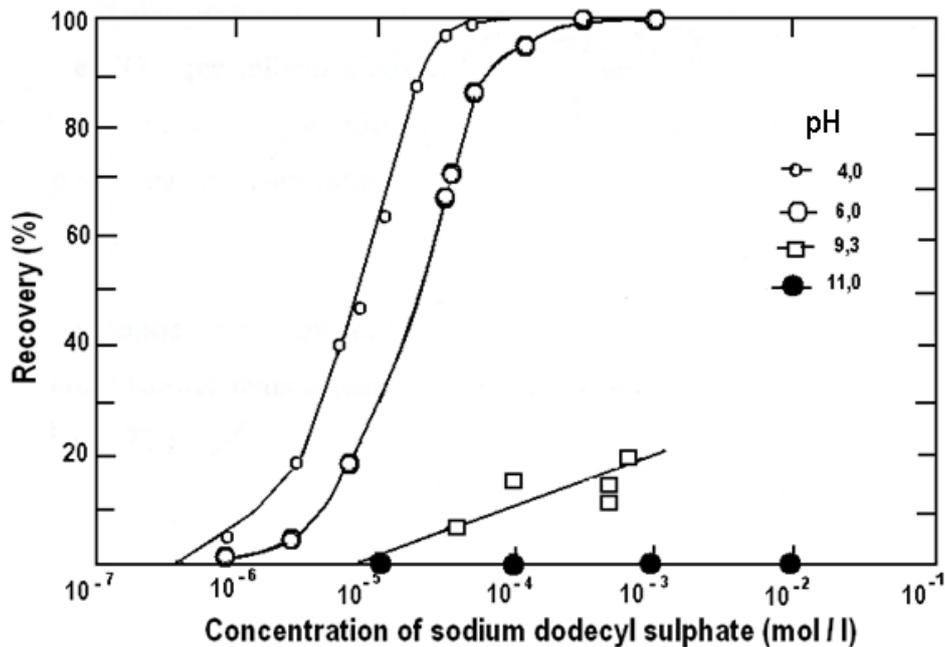


Figura 20: Efeito da concentração do SDS na flotação do coríndon em diferentes valores de pH. Fonte: FUERSTENAU e FUERSTENAU, 1982.

Ao estudar a flotação de celestita com o SDS como reagente, VALDIVIESO *et al.* (2000) confirmaram que a adsorção presente é de natureza química formando o composto dodecil sulfato de estrôncio na superfície da celestita (Figura 21).

Espécies carbonatadas presentes na água, em pH 10, afeta o processo devido a adsorção de espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} que inibem a adsorção do sulfato dodecil na superfície carbonatada da celestita. Observa-se que o ponto isoelétrico (pie) do mineral sem a presença do reagente se apresenta próximo ao pH 6, e que para todas as concentrações do SDS estudadas, o potencial zeta da superfície da celestita é negativo.

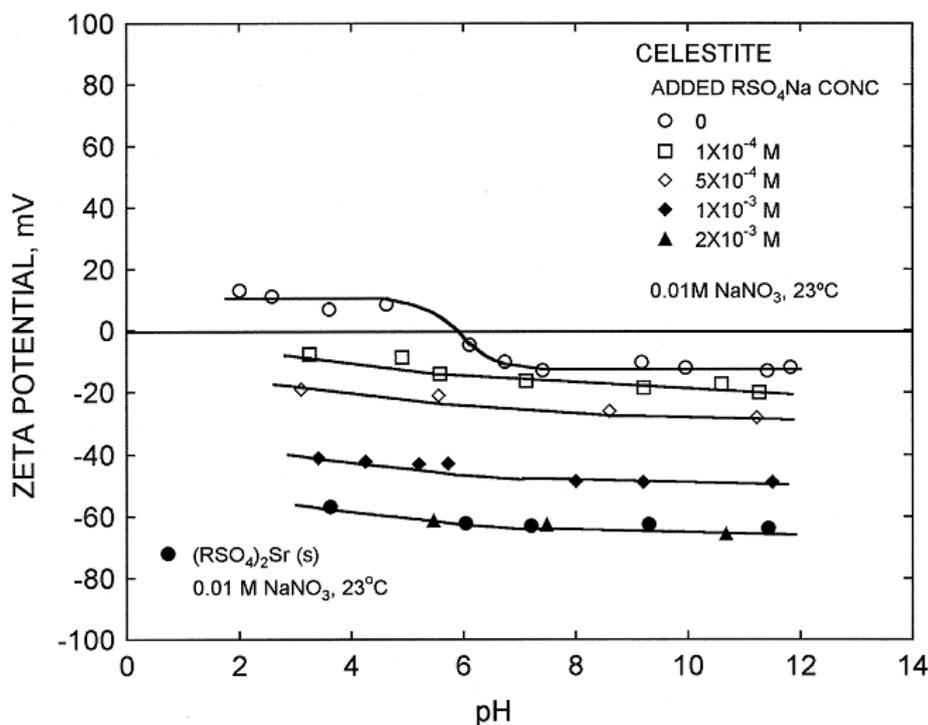


Figura 21: Potencial Zeta da Celestita e do Estrôncio Dodecil Sulfato em função do pH em várias concentrações de SDS, em solução aquosa livre de espécies carbonatadas. Fonte: VALDIVIESO *et al.*, 2000.

Segundo experimentos realizados por Sadowski e Polowezyk (2004), o potencial zeta do ZnO tende a apresentar valores mais negativos com o aumento da concentração do SDS, no pH próximo a 7.5 (figura 22).

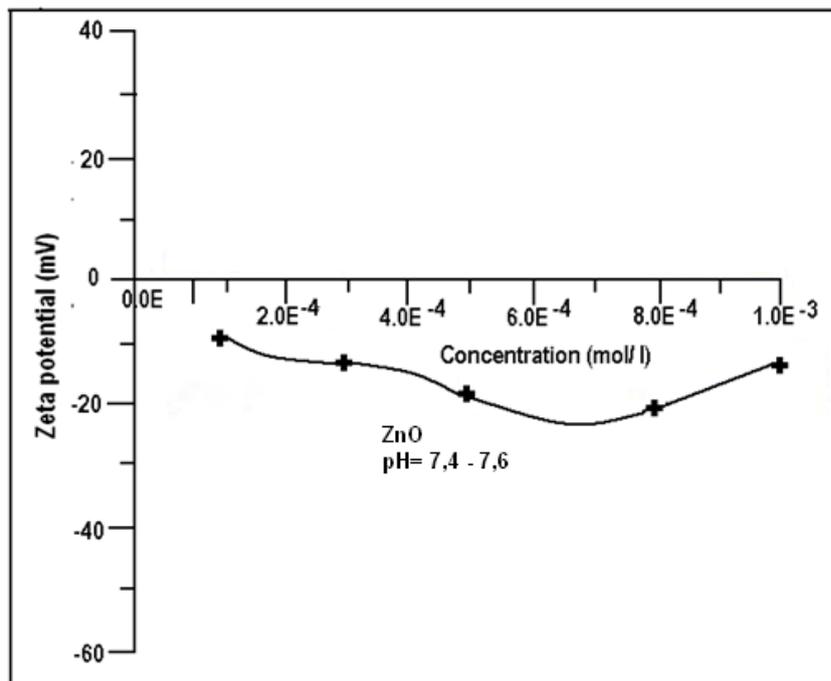


Figura 22: Efeito da concentração do SDS no potencial zeta do ZnO, no pH próximo a 7.5. Onde E significa a base 10 da exponencial. Fonte: Adaptado de SADOWSKI e POLOWEZYK, 2003.

SADOWSKI e POLOWEZYK (2003) estudaram também a adsorção do coletor na superfície do sólido, nas concentrações entre 10^{-4} e 10^{-3} M, e a estabilidade oxido-coletor. Verificaram que a adsorção foi maior na concentração mais alta do coletor. Enquanto na estabilidade do composto, que foi dado em percentual, o valor mais significativo foi na concentração de 10^{-4} M, chegando a 70%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este item apresenta um resumo geral dos materiais utilizados nessa pesquisa, bem como a metodologia aplicada na realização dos testes.

3.1 Materiais

Para a realização dos ensaios e obtenção dos resultados foram utilizados os equipamentos e reagentes listados abaixo nos itens 3.1.1 e 3.1.2 respectivamente. Os equipamentos são apresentados juntamente com suas características.

3.1.1 Equipamentos

- Célula Denver com agitação de 1000 rpm (Figura 23);
- Para a determinação do potencial zeta foi utilizada a técnica eletroacústica com Zeta Meter system 3.0+, modelo ZM3-DG, com imagem direta de vídeo, fabricado pela Zeter Meter Inc., USA.
- Lupa binocular (Leica EZ4D)
- Microscópio Eletrônico de varredura (MEV);
- Tensiômetro RSV, modelo Sigma-70 (Figura 24);
- Agitador mecânico IKA-WERKE (Figura 25);
- Moinho de bolas de porcelana (Figura 26).
- Quarteador Jones (Figura 27);
- Para a análise química foi usado um espectômetro de fluorescência de raios X Rigaku modelo RIX 3000, equipado com tubo Rh.
- Medidor de pH (Digimed).



Figura 23: Célula Denver de Flotação.
Fonte: Do próprio autor.



Figura 24: Tensiômetro RSV.
Fonte: Do próprio autor.



Figura 25: Agitador Mecânico.
Fonte: Do próprio autor.



Figura 26: Moinho de bolas.
Fonte: Do próprio autor.



Figura 27: Quarteador Jones.
Fonte: Do próprio autor.

3.1.2 Reagentes

- Coletor: Lauril Sulfato de Sódio (LSS);
- Reguladores de pH: NaOH e HCl;
- Sulfato de Chumbo;
- Cloreto de Ferro.

3.2 Método

Estudou-se a recuperação do chumbo contido em escória metalúrgica, proveniente de uma indústria de reciclagem, situada no interior do Estado de Pernambuco. Esse resíduo é gerado no processo de reciclagem de baterias automotivas usadas, contendo um percentual do metal que pode ser aproveitado.

A coleta da escória utilizada nesta pesquisa foi feita de modo a permitir uma composição representativa daquela real. As amostras foram retiradas pela empresa e enviadas ao laboratório da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) para serem estudadas. A procedência das amostras e os procedimentos utilizados para a preparação do material para pesquisa são mostrados nos itens que vão de 3.2.1 à 3.2.5.

3.2.1 Amostragem

Foram usadas duas amostras da escória fornecida pela empresa produtora de chumbo secundário: (1) Rejeito do jigge (método físico de tratamento de minério), retirada de uma lagoa de decantação; (2) concentrado do jigge, com alto teor de chumbo (65,8%).



Figura 28 (a): Lagoa de decantação.



Figura 28 (b): Lagoa de decantação.

Depois da retirada da amostra no campo (Figuras 28 a e 28 b) a amostra 1 foi homogeneizada. Foram feitas duas pilhas cônicas (Figuras 28 c e 28 d), em sequência. Em seguida foi feita a pilha triangular (Figura 28 e) com a finalidade de se quarterar o material, dando origem a 21 alíquotas de 14 Kg aproximadamente (Figura 28 f).



Figura 28 (c): Primeira pilha cônica.



Figura 28 (d): Segunda pilha cônica.



Figura 28 (e): Pilha triangular



Figura 28 (f): Amostras de escória de chumbo

3.2.2 Peneiramento e Moagem

Inicialmente, o material foi passado em peneira de 60 malhas, para a retirada da fração mais grosseira, o método utilizado foi o peneiramento a úmido. O material passante foi peneirado novamente, sendo retiradas amostras entre 150 e 400# para os testes de flotação. A moagem do material foi executada na fração mais grossa, resultante do processo de peneiramento.

3.2.3 Caracterização do Material

A escória foi caracterizada de três formas: (1) Através da Lupa binocular em amostra bruta, e em amostra com granulometria entre 150 x 400#. Teste realizado no CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), Rio de Janeiro. (2) MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) foi realizado no Laboratório de Análises e Sistemas do Departamento de Eletrônica da UFPE. (3) Análise química da escória.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi realizado na amostra bruta, através de imagem secundária. O equipamento estava acoplado a um espectômetro de dispersão de energia (WDS) o que permitiu não só visualizar a forma da partícula como também determinar os elementos químicos em pontos com até $2 \mu\text{m}$ de diâmetro (Figuras 31 a; 31 b).

Foram realizadas duas análises químicas, em locais diferentes, para o material: (1) LABISE, Laboratório de Isótopos Estáveis da UFPE; (2) Laboratório da empresa fornecedora da escória. A amostra 1 foi enviada para análise em forma de pó. Uma porção da mesma foi colocada em cápsula de alumínio e prensada em prensa hidráulica com 25 t de força. As pastilhas assim formadas foram analisadas semi-quantitativamente para elementos pesados e alguns leves. Todos os elementos da tabela periódica podem ser detectados, com exceção dos elementos leves H, He, Li, Be, B,, C, N e O. Os elementos não listados não foram detectados.

Potencial Zeta

3.2.4 Potencial Zeta

Os testes de Potencial Zeta foram realizados na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), na faixa de pH entre 3 e 11. Duas amostras foram estudadas: (1) chumbo da escória sem a presença de LSS e; (2) chumbo da escória na presença do LSS a uma concentração de 10^{-4}M .

3.2.5 Tensão Superficial

Os ensaios de tensão superficial foram realizados com o objetivo de se verificar quais as condições favoráveis à formação do composto lauril sulfato de chumbo (LS-Pb), assim como identificar as condições de pH e tempo de condicionamento favoráveis à seletividade Pb x Fe.

A tensão superficial do LSS foi estudada nas concentrações 10^{-3} e 10^{-4}M em uma faixa de pH que variou de 3 a 10 (Figura 33). As amostras foram preparadas da seguinte forma: Adicionou-se 10 ml de solução do LSS a 10^{-2}M em 90 ml de água destilada com pH previamente ajustado, somando dessa forma 100 ml de solução de LSS a 10^{-3}M . Foram geradas oito amostras com pHs diferentes. Cada amostra foi condicionada por 1 minuto no agitador mecânico e depois levada ao equipamento para a realização da leitura da referida tensão. O equipamento registrou uma temperatura média de 25°C . Foram utilizados os mesmos critérios para o estudo com a solução de 10^{-4}M .

O segundo estudo da tensão superficial foi realizado com os reagentes sulfato de chumbo e cloreto de ferro. A utilização desses reagentes em substituição ao chumbo e ao ferro da escória ocorreu com a intenção de se conseguir um maior controle no processo, uma vez que a escória se encontra possivelmente contaminada por resíduos de óleo proveniente dos equipamentos de transporte. Essa contaminação pode modificar os resultados obtidos. Foram preparadas duas soluções, uma com 10^{-4} M de sulfato de chumbo, e a outra com o cloreto de ferro em igual concentração.

Esse estudo foi realizado em faixa de pH que variou de 3 a 10. Os testes ocorreram da seguinte forma: Foram feitas as aferições dos pHs na solução de sulfato de chumbo, gerando oito amostras. Em seguida foi colocado em um recipiente 99 ml da amostra e 1 ml de solução de LSS a uma concentração de 10^{-2} M, resultando em uma solução com 10^{-4} M de LSS. Essa amostra resultante de 100 ml de solução é agitada no agitador mecânico inicialmente por 1 minuto. Após esse tempo, foi feita a primeira leitura no tensiômetro. Essa mesma amostra voltou para o agitador mecânico por mais 4 minutos, totalizando um tempo de 5 minutos de condicionamento, fez-se a segunda leitura no equipamento. Da mesma forma realizou-se o teste com 15 minutos de condicionamento, o material é retirado do equipamento e condicionado no agitador mecânico por mais 10 minutos, segue-se, dessa forma, para os 20 minutos finais do estudo. Os testes com sulfato de chumbo originaram 32 resultados (tabela 11). A mesma metodologia foi utilizada para a solução de cloreto férrico (Tabela 12).

3.2.6 Testes de Flotação

Para cada teste de flotação utilizou-se uma alíquota do material homogeneizado, na fração granulométrica 150 a 400 malhas. Os testes foram realizados em cuba de 5 litros, com 10% de sólido, padronizando-se a agitação em 1000 rpm. Foram verificadas as influências da concentração do coletor LSS e reguladores de pH. Seguindo uma programação de testes previamente elaborada. O reagente foi adicionado à polpa e condicionado por 5 minutos na célula de flotação em agitação. Esse tempo, denominado tempo de condicionamento (TC), foi adotado de acordo com a revisão bibliográfica e com os resultados obtidos através dos testes de tensão superficial, tabelas 11 e 12. O tempo de flotação (TF) de 4 minutos foi alcançado através de testes experimentais. Observou-se nesses testes que para um tempo maior que o adotado a espuma apresentava uma grande quantidade de impurezas (ganga) resultando em um teor mais baixo de chumbo no material flotado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Amostra

A escória estudada apresentou um pH médio em torno de 6. A sua caracterização foi feita de diversas formas: análise química do material bruto e também do material separado e classificado nas peneiras 65, 100, 150 e 400 malhas; análise granulométrica demonstrando o percentual retido em cada faixa estudada; através da lupa binocular, que possibilitou visualizar a forma do grãos presentes na escória; e do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Os resultados são mostrados nos itens 4.1.1; 4.1.2; 4.1.3; 4.1.4; 4.1.5.

4.1.1 Análise química

A análise química da escória, feita pelo LABISE (UFPE), é expressa em peso% (Tabela 6). O resultado procedente da empresa apresentou um teor de 8,2 % de chumbo (Tabela 7). O material restante que completa os 100% é composto basicamente de sílica. Observa-se valores próximos de teor de chumbo nas duas análises.

Tabela 6: Análise semi-quantitativa da amostra de escória de chumbo realizada pelo LABISE.

Elemento	Quantidade (%)	Elemento	Quantidade (%)
SiO ₂	30,63	MnO	0,27
Fe ₂ O ₃	24,53	Sb ₂ O ₃	0,17
SO ₃	14,17	Cl	0,19
PbO	8,39	CuO	0,13
Al ₂ O ₃	6,58	V ₂ O ₅	0,07
Na ₂ O	5,68	NiO	0,06
CaO	2,54	MoO ₃	0,01
K ₂ O	2,14	As ₂ O ₃	0,04
MgO	1,06	ZrO ₂	0,04
SnO ₂	0,45	Rb ₂ O	0,01
P ₂ O ₅	0,31	Nb ₂ O ₅	-
TiO ₂	0,24	CeO ₂	0,11
Cr ₂ O ₃	0,29	Br	0,01
ZnO	2,01	-	-

Tabela 7: Análise química da escória de chumbo realizada pela empresa fornecedora da escória.

Elemento	Quantidade (%)
Ag	0,0011%
Fe	11,13%
Cu	0,0840%
Pb	8,2%
Zn	1,4%
Ni	0,0113%
Bi	0,0400%
Sb	0,0415%
Mn	0,1090%

4.1.2 Análise Granulométrica

As análises granulométricas foram feitas com as alíquotas 1, 11 e 21, retiradas da pilha de homogeneização. As alíquotas com aproximadamente 14 Kg foram quarteadas resultando em amostras de menor peso: a amostra 1 apresentou um peso inicial de 718,59 g; a amostra 11 iniciou com o peso de 728,10 g; e a 21 com o peso de 688,45 g. De posse das amostras representativas de cada alíquota foi realizada a classificação da escória de chumbo através do peneiramento a úmido, tendo sido passado nas peneiras de 65, 100, 150 e 400 malhas. O material retido acima da peneira foi levado ao forno para secagem em temperatura aproximada de 80°C e posteriormente pesado em balança.

Tabela 8: Média da análise granulométrica realizada nas alíquotas 1, 11, 21.

faixa (#)	mm	retido (%)	acumulado(%)	passante(%)
+65	0,21	69,65	69,65	30,35
-65 +100	0,15	4,17	73,82	26,18
-100 +150	0,105	5,00	78,82	21,18
-150 +400	0,037	10,75	89,58	10,42
-400		10,43	100,00	0,00
Total		100,00		

Observa-se que o material se apresenta em maior quantidade nas faixas abaixo de 65 malhas e entre 150 e 400 malhas, de acordo com a tabela 8, que deu origem a Figura 29.

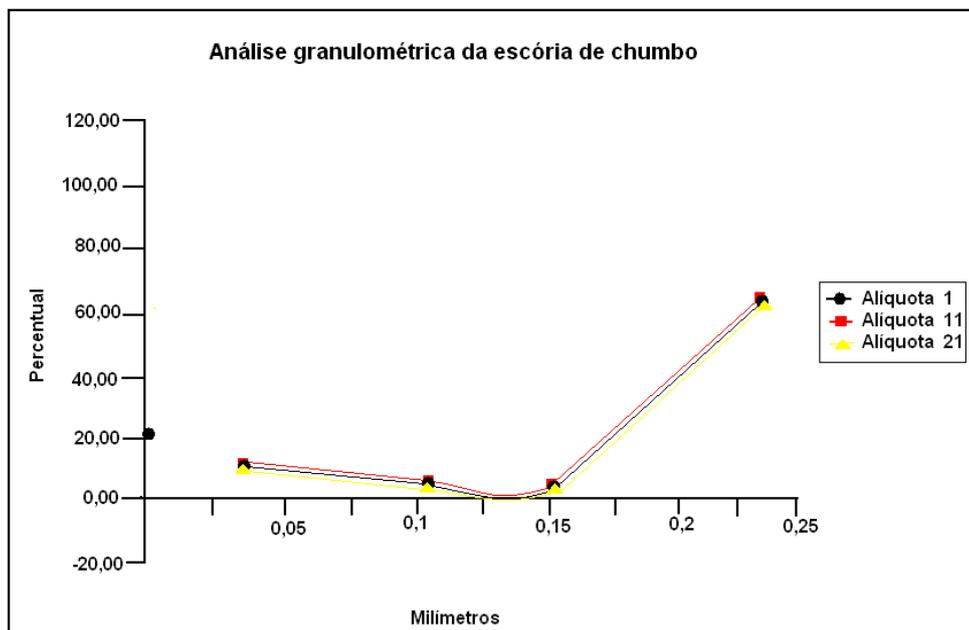


Figura 29: Análise granulométrica da escória de chumbo referente às alíquotas, 1, 11, 21.

4.1.3 Análise química por faixa granulométrica

A escória resultante da classificação granulométrica foi secada em baixa temperatura para evitar a oxidação do chumbo. Após secagem, o material foi novamente quarteado resultando em amostras representativas de cada faixa granulométrica, seguindo para serem analisadas na empresa fornecedora da escória. Os resultados dos teores de chumbo e de ferro apresentados pela empresa, relacionados às amostras 1, 11, 21, estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9: Média da análise química do chumbo e do ferro nas alíquotas 1, 11, 21.

faixa (#)	mm	Pb (%)	Fe (%)
+65	0,21	9,93	11,23
-65 +100	0,15	9,34	10,14
-100 +150	0,105	9,35	13,03
-150 +400	0,037	12,62	12,22
-400		14,44	15,23

Verifica-se que o chumbo encontra-se de forma mais significativa no material de granulometria mais grossa (acima de 65 malhas), entre 150 e 400 malhas e abaixo de 400 malhas, segundo a tabela 10 abaixo, que define o teor calculado e o balanço metalúrgico do chumbo:

Tabela 10: Média do balanço metalúrgico das alíquotas 1, 11, 21. Onde TA = Teor da Alimentação; TC = Teor do Concentrado; BM = Balanço Metalúrgico.

faixa (#)	peso (g)	TA (%)	TC (%)	BM (%)
+65	416,8	10,36	7,41	69,68
-65 +100	20,96	10,36	0,44	4,16
-100 +150	31,25	10,36	0,53	4,99
-150 +400	56,23	10,36	1,14	10,72
-400	66,8	10,36	1,11	10,45
Total			10,63	100

4.1.4 Lupa Binocular

O material foi analisado e caracterizado através da lupa binocular (Leica EZ4D) utilizando uma amostra bruta e na granulometria entre 150 e 400#. Observou-se que a granulometria da amostra bruta varia de média a grossa (Figuras 30 a, b, c), constituída por quartzo, caulinita, óxidos e hidróxidos de ferro e fragmentos de material cinza escuro com brilho metálico (chumbo). Além desses constituintes, ocorrem aglomerados de coloração marrom claro associado com material fino de cor branca, que não foi identificado no equipamento. Os grãos de quartzo são angulosos e de granulometria média a grossa. Também foi observada a presença de uma fase mineral metálica fortemente atraída pelo imã de mão, pelo aspecto, trata-se de magnetita e/ou ilmenita. A caulinita ocorre na forma de aglomerados de coloração branca. A Figura 30(d) se refere ao material na faixa granulométrica entre 150 x 400# apresentando constituição semelhante à amostra bruta.



Figura 30(a): Fragmentos de materiais metálicos (chumbo) e aglomerados caulíníticos (branco).



Figura 30(b): Grãos de quartzo (na escória) associado a outros materiais.

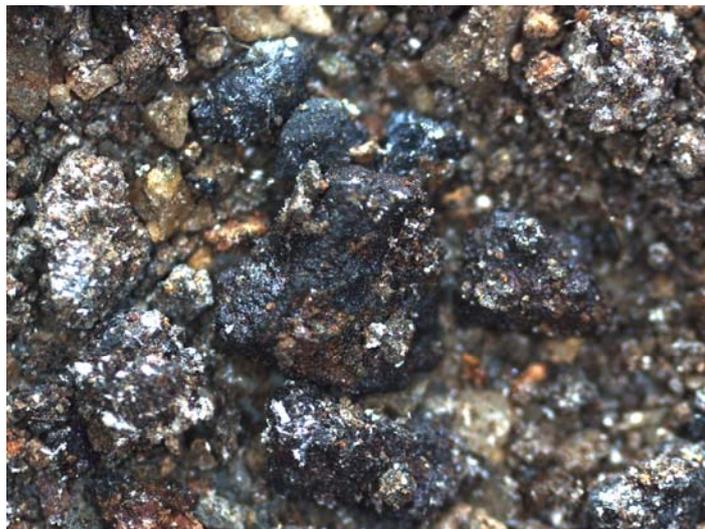


Figura 30 (c): Fragmento de material metálico (magnetita e/ou ilmenita).

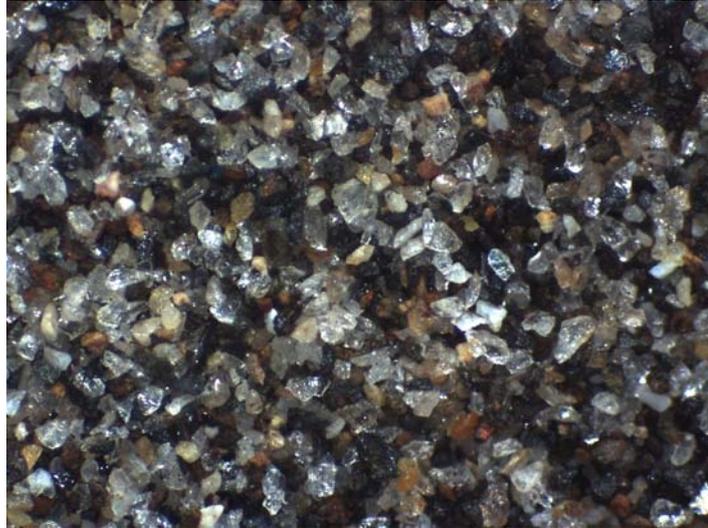


Figura 30 (d): Quartzo com minerais opacos metálicos. Fração (150 x 400#).

4.1.5 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As fotos obtidas no MEV (Figuras 31 a; 31 b) confirmam que os elementos que compõem o material bruto estão bastante agregados devido ao processo metalúrgico. Após o processo de classificação do material, esses elementos se encontram mais liberados proporcionando uma condição melhor de flotabilidade.

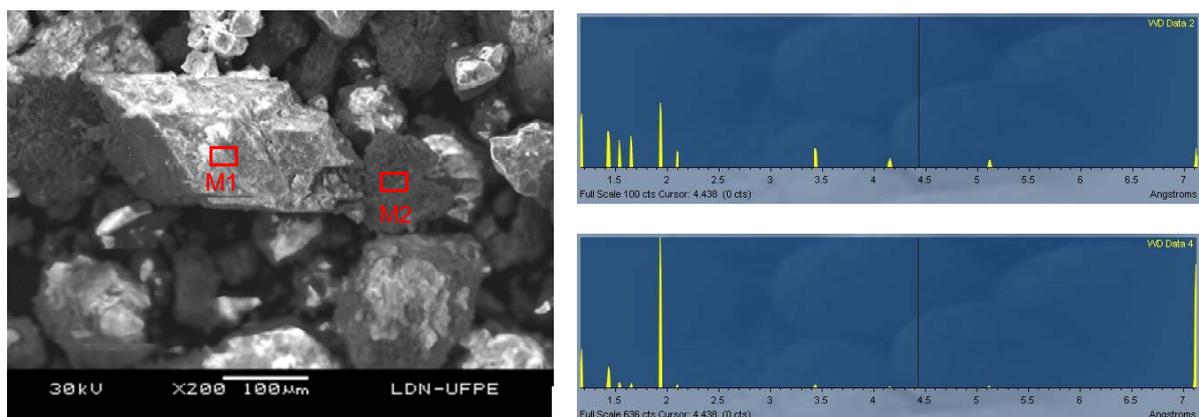


Figura 31 (a)– Imagem do MEV aumentado 200x, escala gráfica 100 μm . Composição: M1- Pb, Fe, Si; e M2 – Pb, Zn, Fe, Si.

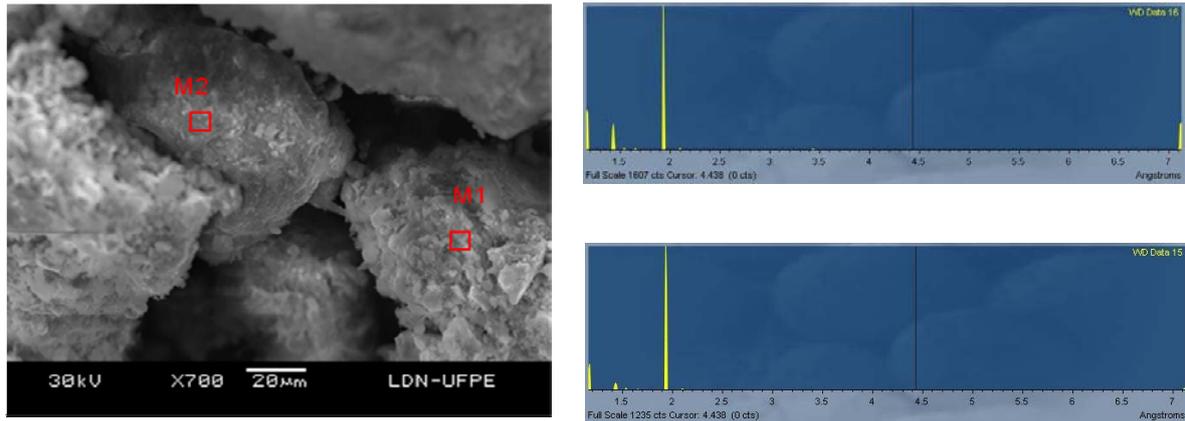


Figura 31 (b) – Imagem do MEV aumentado 700x, escala gráfica 20 μm . Composição: M1- Bi, Pb, Zn, Fe, Si; M2 - Pb, Zn, Fe, Si; M3 – Pb, Zn, Fe, Mn, Si.

4.2 Ensaio de Determinação do Potencial Zeta

As partículas de chumbo contidas na escória apresentam excesso de carga negativa na superfície, na faixa de pH entre 3.0 e 11.0, na concentração de 10^{-4} M. Os resultados da Figura 32 confirmam a adsorção química do reagente na superfície do sólido. A adsorção diminui a negatividade da partícula do chumbo, indicando que há interação entre o coletor e a superfície. Esses resultados são contrários aos obtidos por Etahiri *et al.*, (1997) com relação ao potencial zeta da galena, que mostram maior negatividade da galena condicionada com o SDS na mesma concentração, como mostrado na Figura 18.

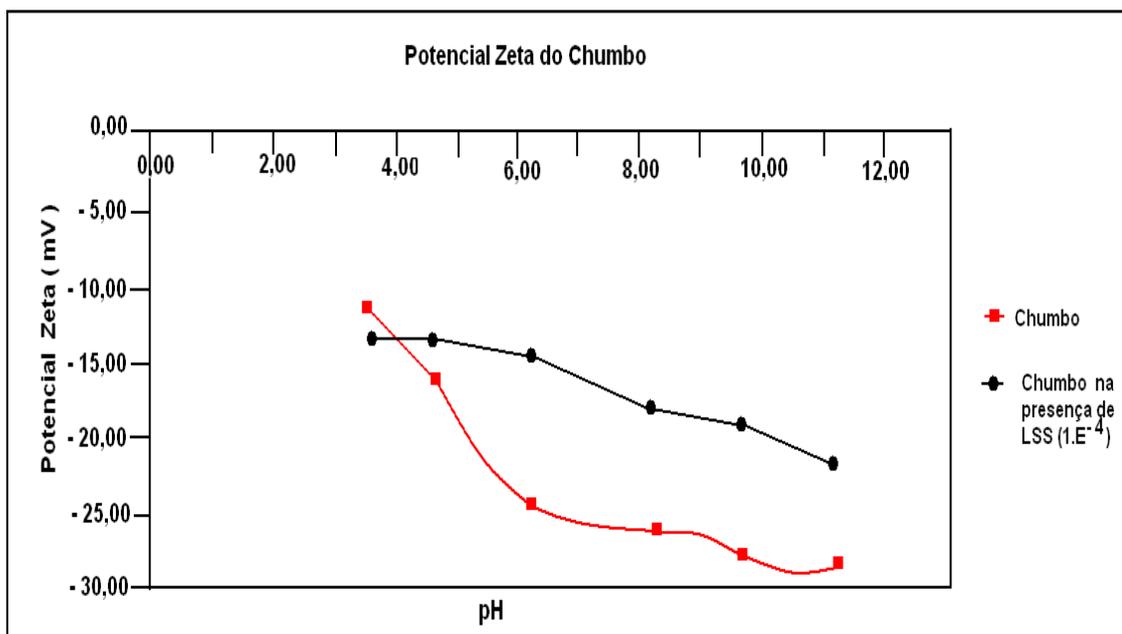


Figura 32: Potencial zeta em função do pH para o chumbo contido em escória, sem e com a adição do LSS na concentração de 10^{-4} M, na presença de KNO_3 .

4.3 Determinação da Tensão Superficial

Os resultados mostram que a tensão superficial do LSS diminui com o aumento da concentração, e que a tensão superficial se mantém praticamente constante independente do valor de pH (Figura 33). A conclusão coincide com a dos autores Hernáinz e Caro (2002), que estudaram a tensão superficial em várias concentrações do SDS.

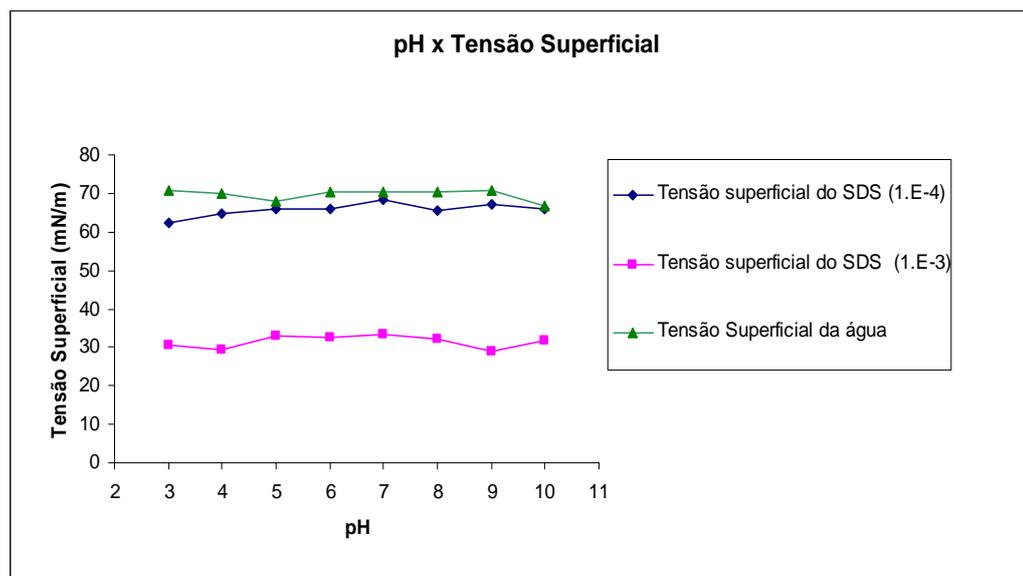


Figura 33: Medidas de tensões superficiais da água e do LSS (concentrações 10^{-4} e 10^{-3} M de LSS), em função do pH a uma temperatura média de 25°C. Tempo de condicionamento do reagente= 1 minuto.

Procurou-se identificar as condições de pH e tempo de condicionamento favoráveis à seletividade Pb x Fe (Tabelas 11 e 12).

Tabela 11: Tempo de formação do composto LSS-Pb, utilizando o reagentes $PbSO_4$ e LSS (10^{-4} M) . TC= 1; 5; 15 e 20 minutos na presença de HCl ou NaOH, a uma temperatura média de 25°C.

pH	Tensão Superficial do Sulfato de chumbo + LSS (10^{-4} M) (mN/m)			
	1 minuto	5 minutos	15 minutos	20 minutos
3	42,4	38,9	44,4	44,9
4	44,3	42,3	44,9	44,9
5	50,2	50,0	50,0	49,0
6	48,6	51,0	51,5	51,9
7	50,9	51,2	51,9	51,9
8	51,4	54,9	54,7	56,7
9	50,8	52,9	56,6	57,4
10	65,1	65,0	64,5	65,4

Verifica-se que os valores de tensão superficial nos tempos de condicionamentos estudados apresentaram pouca variação e que a formação do composto lauril sulfato de chumbo é favorecida com

o aumento do pH. A pequena variação ocorreu nos primeiros 5 minutos, apresentando para alguns valores de pH, um leve aumento. A partir desse tempo, os valores obtidos se apresentaram muito próximos, demonstrando que para o reagente interagir com a superfície do chumbo e formar o composto, podem ser utilizados os tempos de 1 ou 5 minutos para o condicionamento do LSS. Verifica-se também que tempo o de condicionamento tem influência em meio bastante ácido (Figura 34).

Tabela 12: Tempo de formação do composto LSS-Fe, utilizando os reagentes FeCl_3 e LSS (10^{-4} M). TC= 1; 5; 15 e 20 minutos. Na presença de HCl ou NaOH, a uma temperatura média de 25°C .

pH	Tensão Superficial do Cloreto de Ferro + LSS (10^{-4} M) (mN/m)			
	1 minuto	5 minutos	15 minutos	20 minutos
3	53,0	51,3	54,3	54,2
4	51,9	53,4	57,0	58,1
5	50,9	56,2	59,0	57,9
6	52,0	58,5	59,9	60,5
7	59,9	59,5	60,6	61,1
8	51,4	55,9	56,2	54,7
9	62,5	59,7	58,4	60,1
10	67,0	63,8	62,5	63,7

Observa-se, segundo a figura 34, que no pH básico a reação é mais rápida e que as condições mais favoráveis a seletividade são encontradas em pH ácido.

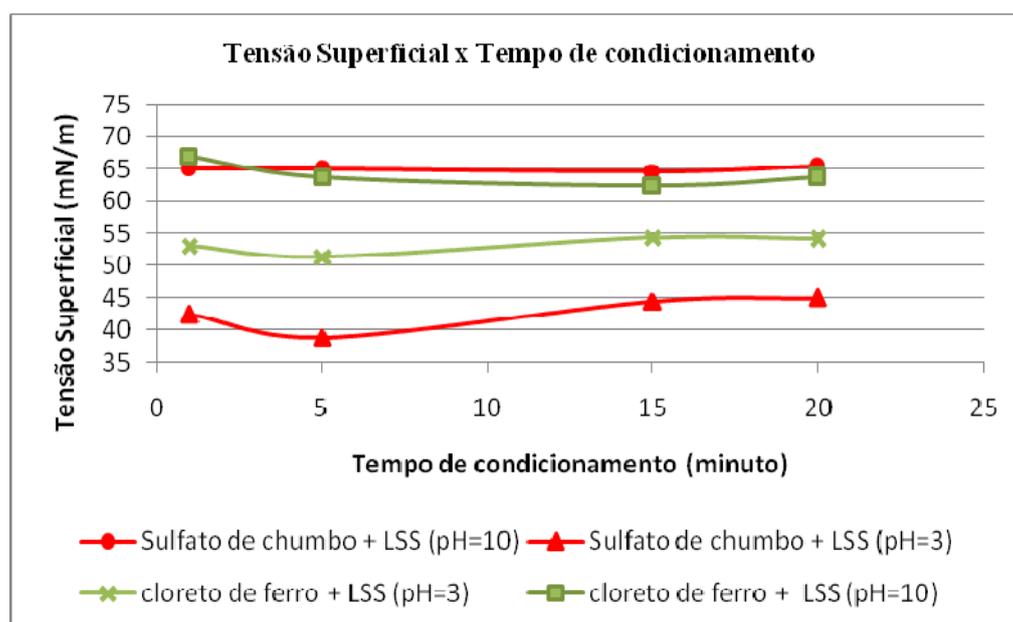


Figura 34: Formação de compostos LSS-Pb e LSS-Fe, em pH:3 e pH 10, nos tempos de 1; 5; 10; 15 e 20 minutos, a uma temperatura média de 25°C .

4.4 Ensaios de Flotação

Foram realizados testes de flotação nas concentrações de 10^{-4} M de LSS em material concentrado. O percentual de recuperação do chumbo foi analisado através do peso, em grama, do material flotado, uma vez que essa escória possui alto teor de chumbo, sendo considerado como material “puro”. Os resultados comprovaram que a adsorção do LSS à superfície das partículas de chumbo aumenta com a elevação do pH (Tabela 13). O tempo de condicionamento (TC) foi definido através da revisão bibliográfica e dos resultados da tensão superficial. Como neste último, os valores apresentaram pouca variação, principalmente após os 5 minutos, e, teoricamente, para que ocorra a adsorção química, é necessário um tempo mínimo de condicionamento, adotou-se 5 minutos para o referido tempo. O tempo de flotação (TF) como já foi visto na metodologia, foi alcançado através de testes experimentais.

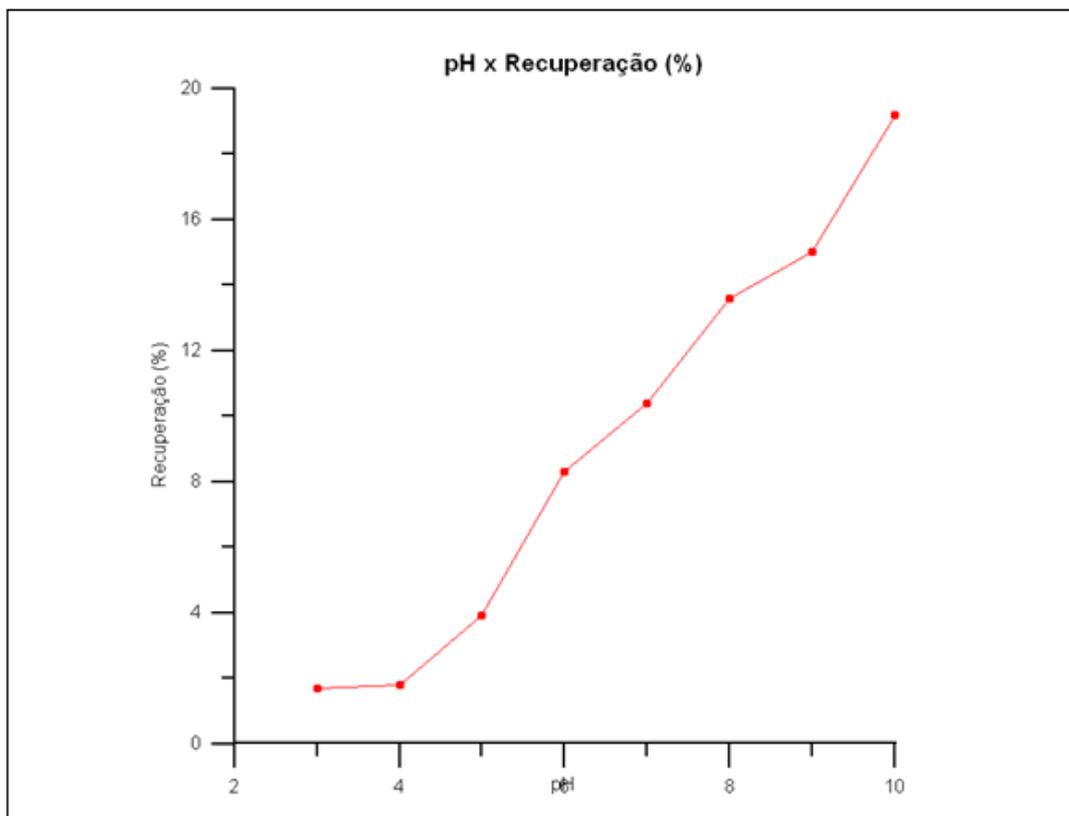


Figura 35: Recuperação do chumbo (material concentrado) na concentração de 10^{-4} M de LSS em função do pH. TC=5 minutos e TF=4 minutos.

Utilizando-se diferentes concentrações do LSS, em pH 10, verificou-se que a máxima recuperação foi na concentração de 10^{-3} M do reagente, como mostrado na Figura 35.

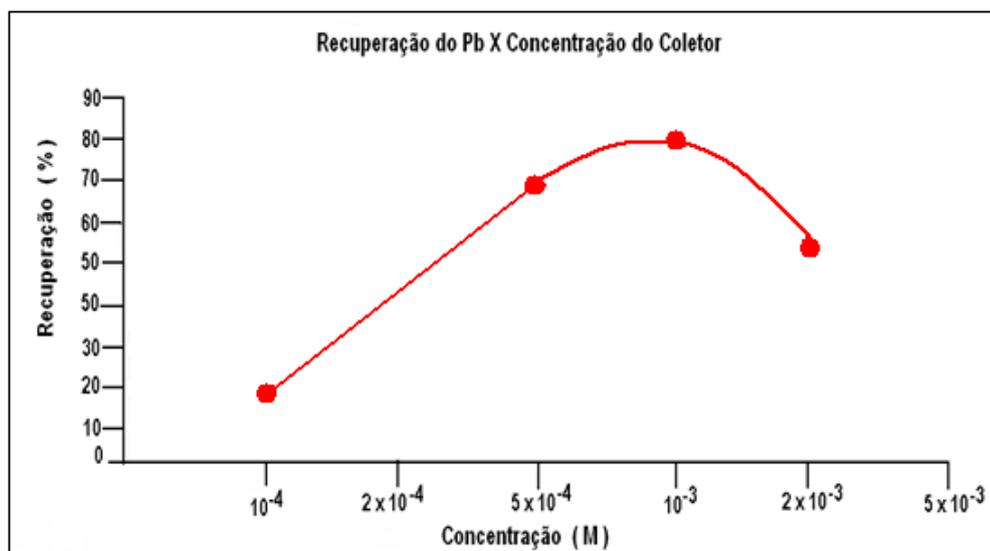


Figura 36: Resultado da recuperação do chumbo, em material concentrado, em função da concentração do LSS, em pH 10, TC=5 minutos e TF=4 minutos.

As Tabelas 13 e 14 mostram os testes realizados em material contendo ferro e sílica (rejeito do jig), utilizando concentrações de LSS de 10^{-4} e 10^{-3} M, respectivamente. Verifica-se teores mais elevados de chumbo no pH ácido, para as concentrações estudadas, confirmando os resultados da Figura 34. Os testes também mostram que a recuperação é maior no pH básico, como demonstrado na Figura 35.

Tabela 13: Teor e Recuperação de chumbo e ferro em função do pH, na presença de 10^{-4} M de LSS, em cuba de 5 litros TC=5 minutos; TF=4 minutos.

pH	Teor (%)		Recuperação (%)	
	Pb	Fe	Pb	Fe
4.0	17,7	13,1	2,4	1,4
6.0	22,5	9,9	15,0	33,8
10.0	5,7	8,2	16,2	32,1

Tabela 14: Teor e Recuperação de chumbo e ferro em função do pH, na presença de 10^{-3} M de LSS, em cuba de 5 litros. TC=5 minutos; TF=4 minutos.

pH	Teor (%)		Recuperação (%)	
	Pb	Fe	Pb	Fe
4.0	29,2	13,9	29,7	12,8
6.0	26,5	13,9	33,7	16,9
10.0	8,9	9,9	51,8	56,3

5 CONCLUSÃO

- As partículas de chumbo contidas na escória apresentam excesso de carga superficial negativa em toda a faixa de pH estudada. Isso significa que a adsorção do LSS na superfície das partículas tem natureza química;
- Os resultados de tensão superficial indicaram que a formação do composto lauril sulfato de chumbo é favorecida com o aumento do pH. No entanto, o mesmo ocorre com o ferro;
- Esses dados foram confirmados nos testes de flotação: (1) maior recuperação foi observada em pH=10, conseguindo 79% com apenas 10^{-3} M do coletor; (2) não se conseguiu concentrado com teor elevado de chumbo;
- A recuperação aumenta com a concentração do coletor (até 10^{-3} M);
- O tempo de condicionamento só tem influência em pH ácido, onde podem ocorrer condições mais favoráveis à seletividade. Em pH=3, a formação do lauril sulfato de ferro é mais favorável se comparado ao composto de chumbo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de depressor para o ferro em pH alcalino, com o objetivo de se aumentar o teor de chumbo nos resultados, já que, nessa faixa de pH, o chumbo flota com mais facilidade;
- Utilização de ativador para o chumbo em pH ácido, onde as condições de seletividade são mais favoráveis;
- Realização de testes de flotação com um maior tempo de flotação, visando uma maior recuperação do chumbo.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ARAÚJO, R.V.V. E TRINDADE, R.B.E. - **Estudo da dessulfuração da pasta de bateria automotiva visando a reciclagem de chumbo**. Trabalho apresentado ao 57^o CONGRESSO ANUAL DA ABM, São Paulo-SP, 22 a 25/07/2002;
- BAIRD, Colin – **Química Ambiental**. Tradução de Maria Ângeles Lobo Rocio e Luiz Carlos Marques Carrera, 2^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 417-430;
- BALTAR, C.A.M. - **Flotação no tratamento de minério**, 1^a ed., Recife: Departamento de Engenharia de Minas/UFPE, 2008, 211 p;
- BIGÉLLI, Eduardo Monteiro. - **Utilização de Escória de Chumbo em Massa Cerâmica**. Dissertação de Mestrado em Engenharia da Universidade Federal do Paraná, PP. 239, 2005;
- BRAGA, Benedito *et al.* - **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2^a ed., Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2005, p. 84, 105, 153, 155-158, 170-171;
- Brasil. Decreto nº 875, de 19 de julho de 1993. - Promulga o texto da Convenção sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu depósito. **Presidência da República**, 1993;
- Brasil. Resolução nº 23, de 12 de dezembro de 1996. - Define e caracteriza os resíduos, **CONAMA**, 1996;
- CAMPOS. A.R. e LUZ, A.B. - **Tratamento de Minérios**, 3^a Ed., Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 271-295;
- CASTILHOS, Zuleica Carmen. - **Avaliação de Risco à Saúde Humana: Conceitos e Metodologia**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 53p. Série Estudos e Documentos, 65;
- CEMPRE. - **Bateria de chumbo ácido: O mercado para reciclagem**. São Paulo. Disponível em: www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_bateria_chumbo_acido.php, acesso em 30/05/2008;

- CHACÓN-SANHUEZA, A.; FONTANETTI, A. R. - Novos processos de reciclagem do chumbo, **Revista Matéria**. Vol.11, nº 2, p. 146-154. 2006;
- CHAVES, A.P., FILHO, L.S. - **Tratamento de Minérios**. 3ª Ed., Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002, 850p, p. 411 a 453;
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. e ZUSSMAN, J. - **Minerais Constituintes das Rochas** – Uma Introdução, Tradução de Carlos Antonio Regêncio Macedo, 2ª ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2000, p. 619-621;
- DNPM/BA. - **Sumário Mineral: Chumbo**. Brasil, 2008. Disponível em: www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/chumbo.pdf, acesso em 12/12/2008;
- DUDENHOV, S.V. *et al.* - **Fundamentos de la Teoría y la Práctica de Empleo de Reactivos de Flotación**. Tradução por Dr. Okúlik. Traducción al español Editorial MIR, 1980. p 149-151;
- ETAHIRI, A. *et al.* - Dielectric Study of sodium dodecyl sulphate (SDS) adsorption onto galena. Compararison with sodium amyl xanthate and dodecyl ammonium chloride. **International Journal of mineral processing**. Vol. 52, 1997, p. 49-63;
- FISCHER, G.A. - **Estudo e Modelagem do processo de extração da bromélia por micelas reversas em uma coluna de campânulas pulsantes**. 2005. Tese de Doutorado (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo;
- FUERSTENAU, Maurice C. e HAN, Kenneth N. - **Principles of Mineral Processing**, Littleton, colo: Society for mining, metallurgy, and exploration, inc, 2003, p. 245-335;
- FUERSTENAU, W.D. E FUERSTENAU, M.C. - **Principles of Flotation**. South African: Institute of Mining and Metallurgy, 1982, p. 109-129;
- FUERSTENAU, M.C. e PALMER, B.R. - **Anionic Flotation of oxides and silicates**. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 1976, p. 149-196;

- HERNÁINZ, F. e CARO, A. - Variation of surface tension in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate in the flotation bath. **Colloids and surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**. Vol. 196, 2002. p. 19-24;
- KREUSCH, M.A. *et al.* - Technological improvements in automotive battery recycling. **Resources Conservation & Recycling**, Vol. 52, 2007, p. 368-380;
- LASSIN, ARNAULT *et al.* - Reactivity of Waste generated during lead recycling: An integrated study. **Journal of Hazardous Materials**. Vol 139, nº 3, p. 430-437. 2007;
- LEMOS, Haroldo Mattos. - Convenção da Basiléia. Brasil: Instituto Brasil Pnuma, 2001. Disponível em: www.brasilpnuma.org.br/pordentro/artigos_002.htm, acesso em 11/11/2008.;
- LEPRECAST, Alsedo. - **Química Analítica dos Minerais**. Prefácio de João José Bigarella, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos; Curitiba: UFPR, 1975. p. 5;
- _____ . - **Minerais para Indústria**, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, UFPR, 1978. p. 47;
- LINS, Fernando Freitas. - **Tratamento de Minérios**, 3ª Ed., Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 241-267;
- LUZ, A.B e LINS, F.F. - **Tratamento de Minérios**, 3ª Ed., Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 3-14;
- MANIASSO, Nelson – Ambientes Micelares em química analítica. - **Química analítica**. Vol. 24, nº 1, p. 87-93. 2001;
- MOREIRA, Fátima Ramos e MOREIRA, Josino Costa. - A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde, **Ciência & Saúde Coletiva**, Vol. 9, nº 1, Rio de Janeiro, 2004. p. 167-181;
- NEUMANN, REINER *et al.* - **Tratamento de Minérios**, 3ª Ed., Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 55-106;

- OLIVEIRA, J.A, LUZ, JOSÉ A.M e FERREIRA, E.E - Grau de Saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico. **Revista Escola de Minas**. Vol. 59, nº 4, , p.385-390. 2006;
- OLIVEIRA, José Farias - Flotação. In: Fernandes, Francisco Rego *et al.* Tendências **Tecnológicas Brasil 2015: Geociências e Tecnologia Mineral**. Eds. Francisco R.C.Fernandes, Adão B. da Luz, Gerson M.M.Matos, Zuleica C. Castilhos. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. p. 133-156;
- PEDRAZZOLI, C. D., IRYODA, K. I. e PONTE, H. A. - **Remediação Eletrocinética do chumbo em resíduos industriais**. Trabalho apresentado ao XI Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfícies (EBRATS), São Paulo, 2003;
- Pernambuco. Lei nº 12.008, de 01 de junho de 2001. - Dispõe sobre a Política Estadual de Resíduos sólidos e dá outras providências;
- SADOWSKI, ZIGMUNT e POLOWEZYK, IZABELA - Agglomerate flotation of fine oxide particles. **Internacional Journal of mineral processing**. Vol. 74, 2004, p. 85-90;
- SAMPAIO, A.J e LUZ, A.B. - **Tratamento de Minérios**, 3ª Ed., Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 305-333;
- RAMALHO, R. - **Flotação. Introduction to wastewater treatment processes**, 2ª Ed., New York: Academic, 1983. cap. 4. p.107-116;
- SAWYER, C.N.; MCCARTY, P.L; PARKIN, G.F. - **Chemistry for environmental Engineering**. 4 th ed. New York: McGraw-Hill, 1994. 655 p. (McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering);
- SISINNO, CRISTINA L.S. - **Resíduos Sólidos, ambiente e Saúde: Uma visão multidisciplinar**./Organizado por Cristina Lucia Sisinno e Rosália Maria de Oliveira. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2000. 142p.

- SUTULOV, Alexander - **Flotacion de Minerales, Concepción**: Instituto de Investigaciones Tecnológicas/Universidade de Concepción, 1963, 79 p.;

- Sumário DNPM, 2007

- TOREM, M.L. e CASQUEIRA, R.G - **Flotação Aplicada à Remoção de Metais Pesados**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003. 75p. Série Tecnologia Mineral, 28;

- UGAYA, C. M. e WALTER, A. C. S. - **Análise de ciclo de vida: estudo de caso qualitativo para baterias automotivas no Brasil**. Trabalho apresentado ao 57º CONGRESSO ANUAL DA ABM, São Paulo-SP, 22 a 25/07/2002;

- VALDIVIESO, A. López , CABRERA, A. Robledo e SALAS, A. Uribe. - Flotation of celestite with the anionic collector sodium dodecyl sulfate. Effect of carbonate ions. **Internacional Journal of mineral processing**. Vol.60, nº2, p. 70-90. 2000;

- ZHANG, Weihua *at al.* - Removal of Pb and MDF from contaminated soils by EDTA and SDS-enhanced washing. **CHEMOSPHERE**. Vol.6, 2007, p.2025-2034.;

- VANZ, A., M., NICOLAI E BAISCH - Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica, **Química nova**, Vol. 26, nº 1, p. 25-29. 2003;

- WILLS, B. A. - Mineral Processing an introduction practical aspects of ore tratamente and mineral recovery, 6ª ed., 1997;

- WATANABE, Kazuyoshi *at al.* - Surfactante effects formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using HFC-32 and sodium dodecyl sulfate. **Chemical Engineering Science**. Vol. 60, 2000, p. 4846-4857.