REYNALDO ARBUE PINI

**Caracterização da matéria orgânica de um
ácido fosfórico industrial com vistas a sua
remoção por flotação**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia

**São Paulo
2012**

REYNALDO ARBUE PINI

**Caracterização da matéria orgânica de um
ácido fosfórico industrial com vistas a sua
remoção por flotação**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia de Minas e de Petróleo

Orientador:
Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho

**São Paulo
2012**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 18 de Julho de 2012

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Pini, Reynaldo Arbue

Caracterização da matéria orgânica de um ácido fosfórico industrial com vistas a sua remoção por flotação / R.A. Pini. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.

119 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1. Flotação 2. Ácido fosfórico I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II. t.

A minha querida mãe, Dora, que dispensaria qualquer adjetivo, pelo fato de ter sido "A Mãe".

Não poderia deixar de homenageá-la, pois foi uma grande mulher, viveu intensamente, ajudou, nos momentos difíceis, a meu avô (seu pai), a meu pai, e batalhou muito por sua própria vida.

Infelizmente chegou a hora de sua partida. Descansou eternamente num sono sem dor, prêmio divino por tudo o que fora e fizera.

Com seu exemplo de vida, deixou algumas lições valiosas:

Nunca se dar por derrotado.

Lutar pela vida, sempre.

Acreditar na cura, sempre.

Apesar de a dor persistir, essas lições permanecerão, por toda a vida, em minha memória.

Sou eternamente grato a você, mãe, por tudo. Saudades.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não teria sido realizado, não fosse a colaboração de algumas pessoas a quem devo especiais agradecimentos.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho pelo apoio e confiança em mim depositados e pelo entusiasmo, dedicação e amizade com que me incentivou a buscar a concretização deste trabalho.

Meu agradecimento reservado ao amigo Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves por me indicar para desenvolver este tema e pelas preciosas palavras de estímulo e apoio.

Meu agradecimento especial ao Prof. Dr. Hudson Jean Bianquini Couto da Universidade Federal do Rio de Janeiro do Centro Tecnológico Mineral – CETEM pela colaboração e apoio, disponibilizando o equipamento *Master sizer* 2000, para a realização das análises de tamanho de bolhas nas amostras geradas nos ensaios de flotação.

Minha gratidão especial ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, desta Escola, pelo apoio desde o início do mestrado até o término do doutorado.

Não posso deixar de agradecer aos amigos, aos técnicos e aos alunos da pós-graduação, que tanto me incentivaram e colaboraram na hora mais oportuna: Tico "In memorian", Edvaldo Pinto Braga (Vavá), Altair Rodrigues de Jesus, Ivani Vilanova, Odair Alves de Lima, Thiago, Célio, Daniela, Lino José, Juan Pascual, Luiz Paulo Barbosa Ribeiro, Marisa Martins, Paulo Eduardo Ferreira Machado, Patrícia Kazol, Nicolas André Ferroni de Siqueira, Simone Lau e Kelly Pina Albino.

Neste parágrafo, quero fazer um agradecimento muito especial e carinhoso a cinco pessoas que fazem parte de minha vida e que sempre me apoiaram, desde o início desta caminhada: Francisca, Bruno, Samanta, Marianne, que mostraram compreensão por minha ausência e Nino (meu querido irmão), que me acompanhou em todas as idas ao CETEM.

Gostaria também de agradecer as sugestões e orientações precisas da Prof^a. Sonia Salmeron Navarro.

Aos profissionais da Fosbrasil, Ricardo Neves, Palu, Fernando Soares, Arnaldo Dias Sousa Júnior, Luis Vega, Edinaldo Ribeiro Pereira, Edson Schimith, Corino Júnior e Paulo Cardoso que deram total apoio a este estudo, oferecendo mão

de obra, materiais e instalação física para realizar os ensaios preliminares de FAD e as análises químicas das amostras geradas.

Não posso deixar de agradecer a Maria Cristina Martinez Bonésio, Ana Angélica de Araújo Moura e Adalberto José de Freitas, funcionários da Biblioteca do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, pela atenção, colaboração, ajuda e amizade.

Ao Prof. Dr. Henrique Khan do Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelas análises realizadas no microscópio eletrônico de varredura, fluorescência e difração de raios X.

Ao Laboratório de Físico-Química de Interfaces do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo por ceder o espaço e equipamentos necessários para a execução dos ensaios de FAD; pelo suporte financeiro nas análises realizadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, bem como nas viagens realizadas à Fosbrasil, em Cajati, e à Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, para a realização das análises de tamanho de bolhas.

Agradeço os professores doutores Eldon Azevedo Masini e Patrícia Helena Lara dos Santos Matai, que compuseram a banca do exame de minha qualificação, pelas preciosas sugestões, observações e correções.

RESUMO

Este trabalho aborda a caracterização da matéria orgânica existente num ácido fosfórico de pureza industrial (AFPI), oriundo do Marrocos, objetivando sua remoção pelo processo de flotação por ar dissolvido (FAD). O AFPI é um líquido escuro que exibe densidade de 2020 kg/m^3 (26°C) e viscosidade dinâmica de $1,94 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$ (20°C), muito mais alta do que os tipos mais puros de ácido fosfórico, como o grau alimentício e o de pureza analítica. Por outro lado, o AFPI apresenta tensão superficial mais baixa que o ácido de grau alimentício ($55,2 \text{ mN/m}$ versus $63,7 \text{ mN/m}$ a 25°C), indicando a presença de espécies surfactantes dissolvidas (ácidos carboxílicos de cadeia aromática). O teor de 447 ppm de carbono orgânico total (TOC) evidencia a contaminação do AFPI marroquino por matéria orgânica, que pode ocorrer dissolvida (ácidos carboxílicos aromáticos) ou na forma de minúsculas placas que exibem diâmetro de $4 \mu\text{m}$ (média aritmética ponderada). Ensaio de FAD foram executados usando ar pressurizado a $3,5 \text{ kgf/cm}^2$, que após alívio de pressão, produziu uma população de bolhas com diâmetro de $2,41 \times 10^{-5} \text{ m}$ (média aritmética ponderada) e altíssimo desvio padrão ($2,94 \times 10^{-5} \text{ m}$). A medida do diâmetro de bolhas (d_b), por difração de raio laser, somente foi factível em mistura contendo 40% de ácido fosfórico grau alimentício e 60% de água. Devido a isto, os valores reais de diâmetro de bolha (d_b) nos ensaios de FAD podem diferir dos valores medidos. Ensaio de FAD foram executados sob diferentes tempos de flotação (15-60 minutos), todavia a mais alta remoção de TOC (17,7%) foi obtida com 45 minutos de flotação. A remoção muito baixa de TOC (e também de arsênio, magnésio e sulfato) gerada pelos ensaios de FAD pode ser explicada pela baixa eficiência de colisão (E_c) exibida por minúsculas placas (partículas orgânicas suspensas no AFPI) que precisam colidir com bolhas de ar muito maiores para que possam aderir às mesmas, flutuarem e serem removidas do AFPI. Esta possibilidade foi corroborada por um valor de eficiência de colisão (E_c) de 0,04 que foi determinada pelo modelo de Yoon-Luttrell.

Palavras-chave: Flotação. Ácido fosfórico.

ABSTRACT

This thesis approaches the characterization of the organic matter which exists in a Moroccan phosphoric acid of industrial grade (PAIG), aiming at its removal via Dissolved Air Flotation (DAF). PAIG is a dark liquid which exhibits specific gravity 2020 kg/m^3 (26°C) and dynamic viscosity $1.94 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$ (20°C) very much higher than other purified types of phosphoric acid (food or analytical grade). Conversely it presents surface tension lower than phosphoric acid food grade (55.2 mN/m versus 63.7 mN/m at 25°C), indicating the presence of dissolved surfactants (carboxylic acids bearing aromatic chains). The content of 447 ppm of total organic carbon (TOC) evidences its high contamination by organic matter, which may occur either as dissolved species (aromatic carboxylic acids) or suspended platy-shaped particles (weighed average diameter of $4 \mu\text{m}$). DAF experiments were conducted using an air pressurization of 3.5 kgf/cm^2 , which, after pressure release, yielded a bubble swarm of weighed average size of $2.41 \times 10^{-5} \text{ m}$ and a large standard deviation of $2.94 \times 10^{-5} \text{ m}$. Because bubble size (d_b) measurements were conducted via laser diffraction with a mixture of 40% phosphoric acid food grade plus 60% of water, actual values of d_b may be different from the measured ones. DAF tests were conducted under different length of time (15-60 minutes), but the highest removal of TOC (17.7%) was accomplished at 45 minutes of flotation time. The very low removal of TOC (and also Mg, As and sulfate) yielded by DAF experiments may be explained by a low efficiency of collision (E_C) exhibited by small platelets (suspended organic particles) which must collide with bigger air bubbles in order to attach to them and be floated. This possibility was corroborated by efficiency of collision (E_C) = 0.04, determined by Yoon-Luttrell Model.

Keywords: Flotation. Phosphoric acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Fluxograma simplificado de obtenção de ácido fosfórico pela rota sulfúrica.....	23
Figura 2. 2 – Influência da %P ₂ O ₅ e da temperatura na formação do número de hidratação do sulfato de cálcio.....	25
Figura 2. 3 – Fluxograma simplificado de obtenção de ácido fosfórico pela rota clorídrica.....	26
Figura 2. 4 – Fluxograma simplificado de obtenção de ácido fosfórico pela rota nítrica.....	27
Figura 2. 5 – Fluxograma simplificado de obtenção de ácido fosfórico pela rota térmica.....	28
Figura 2. 6 - Ilustração das três zonas existentes ao redor de uma bolha.....	30
Figura 2. 7 – Representação do mecanismo de colisão entre bolhas e partículas...	34
Figura 2. 8 – Eficiência de colisão (E _c) versus diâmetro das partículas (d _p).....	38
Figura 2. 9 – Representação esquemática de uma partícula deslizando sobre uma bolha.....	41
Figura 2. 10 – Classificação de tamanho de partículas.....	43
Figura 2. 11 – Eficiência de processos de separação de partículas.....	44
Figura 2. 12 – Anéis de Raschig.....	45
Figura 2. 13 – Fluxo geral esquemático de processo de FAD.....	46
Figura 2. 14 – Esquema de uma unidade de FAD de laboratório.....	46
Figura 2. 15 – Célula de FAD.....	47
Figura 2. 16 – Unidade piloto de FAD.....	50
Figura 2. 17 – Equipamento de FAD em escala de laboratório.....	52
Figura 3. 1 – Aspecto do AFPI.....	65
Figura 3. 2 – Equipamento de FAD.....	66
Figura 3. 3 – Evolução das bolhas de ar em meio aquoso no vaso de flotação.....	68
Figura 3. 4 – Instrumento de análise de tamanho de bolha e de partícula <i>Mastersizer</i> 2000.....	69
Figura 3. 5 – Instrumento de análise de tamanho de partículas <i>Zetasizer</i> 3000.....	69
Figura 3. 6 – Tensiômetro.....	71

Figura 3. 7 – AFPI diluído e matéria orgânica decantada.....	72
Figura 3. 8 – Matéria orgânica separada.....	72
Figura 3. 9 – Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa.....	74
Figura 4.1 – Imagem gerada pelo MEV da matéria orgânica insolúvel presente no AFPI.....	80
Figura 4.2 – Análise do tamanho de partículas presentes no AFPI.....	81
Figura 4.3 – Distribuição do tamanho de bolhas (μm) geradas em água destilada..	85
Figura 4.4 – Distribuição do tamanho de bolhas (μm) geradas no AFFG diluído a 40%.....	85
Figura 4.5 – Distribuição de tamanho de bolha gerada na água e no AFFG diluído em água destilada a 40% (v/v).....	86
Figura 4.6 – Remoção de TOC versus tempo de FAD.....	88
Figura 4.7 – Distribuição de tamanho de partículas.....	90
Figura 4.8 – Distribuição de tamanho de bolhas geradas no sistema FAD e de partículas no AFPI alimentação e no <i>overflow</i>	91
Figura 4. 9 – Remoção das impurezas pelo <i>overflow</i> da FAD.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Reservas de P_2O_5 e produção de concentrado de rocha fosfática.....	21
Tabela 2. 2 – Caracterização física e química dos tipos de ácido fosfórico produzido pela Fosbrasil.....	29
Tabela 2. 3 – Definição das eficiências de coleta, colisão, adesão e estabilidade...	32
Tabela 2. 4 – Principais parâmetros utilizados em unidades de tratamento de água.....	49
Tabela 2. 5 – Equipamentos utilizados nessa unidade de FAD.....	50
Tabela 2. 6 – Equipamentos e materiais utilizados no estudo.....	51
Tabela 2. 7 – Parâmetros médios do processo de FAD utilizados na América Latina.....	53
Tabela 3. 1 – Caracterização física e química do AFPI típica e do AFPI utilizado....	64
Tabela 4.1 – Parâmetros físicos.....	78
Tabela 4.2 – Velocidade ascensional de bolhas de ar.....	79
Tabela 4.3 – Diâmetros de partículas suspensas no AFPI.....	81
Tabela 4. 4 – Análises químicas por fluorescência de raios X da matéria orgânica particulada presente no AFPI.....	83
Tabela 4. 5 – Resultados de análises semi quantitativas realizadas por MEV-EDS.	84
Tabela 4. 6 – Diâmetros representativos da distribuição de bolhas geradas pelo sistema FAD.....	86
Tabela 4. 7 – Amplitude da distribuição de diâmetro de bolhas geradas pelo sistema FAD versus célula mecânica convencional.....	87
Tabela 4. 8 – Reprodutibilidade da remoção de TOC nos ensaios de FAD.....	87
Tabela 4. 9 – Composição química da alimentação, <i>overflow</i> e <i>underflow</i> do ensaio FAD 109 e respectivas remoções de sulfato , arsênio, TOC, magnésio.....	89
Tabela 4. 10 – Tamanho de partículas no AFPI alimentação, <i>overflow</i> e <i>underflow</i> da FAD 109 e tamaho de bolhas no AFFG diluído a 40% em água destilada (v/v).....	92
Tabela 4. 11 – Dados para calcular o número de Reynolds.....	94

LISTA DE REAÇÕES

Reação 2. 1.....	22
Reação 2. 2.....	25
Reação 2. 3.....	26
Reação 2. 4.....	27
Reação 2. 5.....	62

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2. 1.....	32
Equação 2. 2.....	33
Equação 2. 3.....	35
Equação 2. 4.....	36
Equação 2. 5.....	37
Equação 2. 6.....	39
Equação 2. 7.....	40
Equação 2. 8.....	42
Equação 3. 1.....	67
Equação 3. 2.....	70
Equação 3. 3.....	70
Equação 3. 4.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS

CODEX: grau farmacêutico de pureza

FAD: flotação por ar dissolvido

LFQI: Laboratório de Fenômenos de Transporte e Químicos de Interfaces

p.a.: grau de pureza para análise

EF: eletro-flotação

IAF: flotação por ar disperso

FA: flotação por aspersão

FC: flotação centrífuga

FF: froth flotation

FR: flotação rápida

CAF: flotação por cavitação

ECF: coagulação e flotação eletrolítica

VF: vaso de flotação

DBO: demanda bioquímica de oxigênio

DQO: demanda química de oxigênio

PVC: policloreto de vinila

db: diâmetro de bolha

dp: diâmetro de partícula

NPT: National Pipe Taper (conexões para média pressão)

AFPI: ácido fosfórico de pureza industrial

AFFG: ácido fosfórico food grade

SSP: superfosfato simples

T: temperatura

EFMA: European Fertilizer Manufactures Association

TOC: carbono orgânico total

COD: carbono orgânico dissolvido

TSS: total de sólidos suspensos

mN/m: milinewton/metro

Pa.s: Pascal segundo

MEV-EDS: microscópio eletrônico de varredura com Espectrometria de energia dispersiva de raios X

Underflow: fração dos sólidos que não flutua no processo de flotação

Overflow: fração dos sólidos que flutua no processo de flotação

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT	8
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E RELEVÂNCIA	18
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 Produção de concentrado de rocha fosfática e de ácido fosfórico	20
2.2 Interação entre bolhas e partículas	30
2.3 Colisão entre partícula e bolha no interior de um líquido	33
2.4 Adesão entre partícula e bolha.....	40
2.5 Processo de separação sólido-líquido.....	42
2.6 Aprimoramento do processo de FAD	44
2.7 Descrição de um sistema FAD	45
2.7.1 Descrição de uma unidade de FAD utilizada em tratamento de água.....	47
2.7.2 Unidade piloto de FAD	49
2.7.3 Unidade de FAD em escala de laboratório.....	51
2.7.4 FAD na América Latina	52
2.8 Aplicações da FAD	53
2.8.1 Tratamento de efluentes biológicos industriais.....	53
2.8.2 Pré-tratamento do processo de evaporação de águas em sistemas fechados	54
2.8.3 Remoção de hidrocarbonetos petroquímicos de água	54
2.8.4 Pré-tratamento para nanofiltração.....	55
2.8.5 Remoção de <i>cryptosporidium</i>	56
2.8.6 Remoção de amônia de efluentes líquidos com o uso de bolhas.....	56
2.8.7 Remoção de fitoplâncton e microcistina em águas de abastecimento	57
2.9 Sistemas de flotação que competem com a FAD.....	57
2.9.1 Flotação por ar dissolvido versus <i>froth flotation</i>	58
2.10 Origem da matéria orgânica presente no ácido fosfórico	60
2.11 Remoção da matéria orgânica	62
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
3.1 Materiais.....	64
3.2 Métodos.....	65

3.2.1 Ensaio de FAD	65
3.2.2 Medida de tensão superficial do AFPI	70
3.2.3 Separação de matéria orgânica particulada do AFPI	71
3.2.4 Método de análise dos compostos orgânicos.....	73
3.2.5 Análise química de metais.....	74
3.2.6 Análise química de TOC.....	75
3.2.7 Determinação da velocidade de ascensão das bolhas no vaso de flotação.....	76
3.2.8 Determinação da densidade absoluta	76
3.2.9 Determinação da viscosidade dinâmica	77
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1 Caracterização física do AFPI e sua implicação no processo FAD	78
4.2 Caracterização química do AFPI	82
4.2.1 Caracterização dos compostos orgânicos solúveis no AFPI	82
4.2.2 Caracterização do sólido presente no AFPI	83
4.3 Determinação do tamanho de bolhas geradas pelo sistema FAD.....	84
4.4 Desempenho da FAD	87
4.5 Eficiência de colisão no sistema FAD	93
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	95
Referências bibliográficas	97
Apêndices.....	107

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

A indústria de fertilizantes responde hoje pelo consumo aproximado de 90% do ácido fosfórico de pureza industrial produzido no Brasil, sendo os 10% restantes utilizados por outros segmentos (LAPIDO-LOUREIRO, MELAMED, 2006). Por outro lado, as indústrias alimentícias e farmacêuticas consomem ácido fosfórico de elevada pureza, também chamado de ácido fosfórico *food grade*, doravante chamado apenas de AFFG, que é obtido a partir da purificação de um ácido fosfórico de pureza industrial.

No Brasil, o AFFG é produzido apenas pela empresa Fosbrasil S.A., que possui uma unidade industrial no Município de Cajati - SP. Devido ao déficit de ácido fosfórico de pureza industrial no mercado brasileiro, faz-se necessário importá-lo do Marrocos, em cuja fabricação utiliza-se um concentrado de fosfato de origem sedimentar com teor de matéria orgânica mais alto que o dos ácidos produzidos com concentrados de fosfato de origem ígnea.

A quantidade de matéria orgânica presente no ácido fosfórico é expressa pelo parâmetro TOC (*total organic carbon*), ou seja, carbono orgânico total, que inclui o componente solúvel e o insolúvel. Este último ocorre na forma coloidal, e permanece suspenso no ácido fosfórico de pureza industrial marroquino, doravante chamado apenas de AFPI, e precisa ser removido durante a produção do AFFG por decantação e/ou filtração que, por sua lentidão e custo operacional, dificultam e oneram o processo.

Este trabalho tem o objetivo principal de estudar a viabilidade de um processo que é baseado no uso da flotação por ar dissolvido, em escala de laboratório, por batelada, para a remoção de partículas coloidais portadoras de carbono que ocorrem no AFPI.

Para cumprir o objetivo principal será necessário atingir os seguintes objetivos secundários:

- Caracterizar o AFPI que será objeto do estudo, determinando o tamanho das partículas que se encontram suspensas e também o tipo de material orgânico presente;

- Realizar ensaios de flotação, verificando a viabilidade de remoção de matéria orgânica por FAD, quantificando sua extensão;
- Propor mecanismos para explicar os resultados, visando o controle da remoção do material particulado.

Nas amostras geradas nos ensaios de flotação, além de estudar a extração da matéria orgânica (TOC), verificar-se-á se alguns contaminantes inorgânicos, tais como sulfato, magnésio e arsênio, também podem ser removidos pela flotação.

Por sua natureza e objetivos, essa tese se insere numa das linhas de investigação do “Grupo de Pesquisa de Tratamento de Minérios” da Escola Politécnica da USP, em que fenômenos de transporte e de interface se entrelaçam no desenvolvimento de novas tecnologias ou no aprimoramento das existentes, explicando mecanismos que podem ser utilizados para o efetivo controle de suas variáveis operacionais.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PRODUÇÃO DE CONCENTRADO DE ROCHA FOSFÁTICA E DE ÁCIDO FOSFÓRICO

O elemento químico fósforo, contido nas rochas, representa 0,1% do peso da crosta terrestre e é imprescindível à vida. Na sua falta, não há crescimento e/ou produção, não se completando, portanto, o ciclo da planta ou do animal, o que torna impossível sua substituição por qualquer outro elemento químico. Tal elemento foi descoberto em 1669 pelo alquimista alemão Henning Brand, quando este procurava descobrir a pedra filosofal, destilando uma mistura de urina evaporada, carvão e areia. Por emitir luz na escuridão, deu-lhe o nome de fósforo, do latim "phosphorus" (portador da luz).

Esse processo foi mantido em segredo por muitos anos e, em 1777, Antoine Laurent provou ser o fósforo um elemento químico. Aproximadamente um século após sua descoberta, Gahn, químico sueco, descobriu que o fósforo é o principal constituinte dos ossos. Estes foram utilizados como matéria-prima, entre os anos de 1842 e 1867, para produzir superfosfato simples (SSP) pela reação química das cinzas dos ossos com ácido sulfúrico (MALAVOLTA, 1967).

O fósforo elementar (P) não é encontrado na natureza, mas sim na forma de fosfatos de cálcio (como apatita, francolita e colofana), também denominados fosfatos primários. Estes são de grande importância, visto que toda a tecnologia e produção de ácido fosfórico e de fertilizante se baseiam nessas matérias-primas. Por outro lado, existem também os fosfatos de alumínio, bário, terras-raras e de outros cátions metálicos (crandalita, goyazita e gorceixita) denominados fosfatos secundários que, em virtude da pouca aplicação que encontram na fabricação de ácido fosfórico e de fertilizantes, não apresentam valor econômico.

A concentração de fósforo contido nas rochas fosfáticas, nos concentrados apatíticos e no ácido fosfórico é expressa, tradicionalmente, na forma oxidada, ou seja, pentóxido de fósforo (P_2O_5).

Nos fertilizantes compostos, o fósforo, cálcio, potássio, magnésio, ferro e o alumínio são expressos, respectivamente, também na forma oxidada (P_2O_5 , CaO, K_2O , MgO, Fe_2O_3 , Al_2O_3). Já seus micronutrientes, o zinco, cobre, manganês e o

boro e o macronutiente, o enxofre, são expressos na forma elementar (Zn, Cu, Mn, B, S) (SILVEIRA et al., 1974).

A produção mundial de concentrado de rocha fosfática no ano de 2008 alcançou a marca de 149×10^6 t, que significou um aumento de 12,3% em relação ao ano de 2007. O principal país produtor de concentrado de rocha fosfática foi a China, com 50×10^6 t, seguida pelos Estados Unidos, com $30,9 \times 10^6$ t. Já o Brasil, o sexto maior produtor entre os onze primeiros países, registrou produção de $6,7 \times 10^6$ t, conforme mostra a Tabela 2.1.

Nota-se que, se somadas apenas as produções da China e dos Estados Unidos, no ano de 2008, a quantidade de concentrado de rocha fosfática produzido representa 45,7% do total (SOUZA e FONSECA, 2009).

As principais reservas mundiais de P_2O_5 estão localizadas em Marrocos/Oeste do Saara com 21×10^9 t e na China com 10×10^9 t, dados que podem ser observados na Tabela 2.1. Nota-se que o Brasil, o nono colocado em reservas entre os onze países, detém 337×10^6 t (SOUZA e FONSECA, 2009).

Tabela 2. 1 – Reservas de P_2O_5 e produção de concentrado de rocha fosfática

Países	Reservas 10^6 t P_2O_5 (2008)	Produção de concentrado de rocha fosfática 10^6 t/ano				
		2004 (*)	2005 (*)	2006 (**)	2007 (***)	2008 (****)
Brasil	337	5,7	5,6	5,8	6,2	6,7
Estados Unidos	3.400	35,8	38,3	30,1	29,7	30,9
China	10.000	25,5	26	30,7	35	50
Marrocos/Oeste do Saara	21.000	26,7	28	27	28	28
Tunísia	600	8,1	8	8	7,7	7,8
Jordânia	1.700	6,2	7	5,9	5,7	5,5
Israel	800	2,95	3,2	2,95	3	3,1
África do Sul	2.500	2,7	2	2,6	2,7	2,4
Síria	800	2,9	3	3,85	3,8	3,7
Rússia	1.000	11	11	11	11	11

(*) Fonte: Souza (2006), (**) Fonte: Souza e Cardoso (2007),

(***) Fonte: Souza e Cardoso (2008), (****) Fonte: Souza e Fonseca (2009), n.i.: não informado (Adaptação do autor)

Na natureza os minerais de fósforo encontram-se misturados com os de ganga formando os minérios ou depósitos de fosfato. Quando seu teor de P_2O_5 é

inferior a 30%, tais materiais demandam processos de concentração a fim de gerar produtos com teor de P_2O_5 acima de 30%, acompanhados de especificações para os elementos que constituem seus principais contaminantes, como: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO e SiO_2 . Para isso, são necessárias operações de lavra, seguidas das de beneficiamento, como: britagem, peneiramento, moagem, classificação hidráulica, deslamagem, separação magnética, flotação e desaguamento. O concentrado de rocha fosfática produzido é matéria-prima para produção de ácido fosfórico e fertilizante.

Existem duas rotas para a produção de ácido fosfórico: a via úmida e a via seca. Os principais processos utilizados na via úmida são aqueles em que ácidos inorgânicos (sulfúrico, o mais utilizado no Brasil, nítrico ou clorídrico) reagem com concentrado de rocha fosfática. A rota seca é um processo térmico, em que é utilizado forno elétrico (SLACK, 1968).

O processo de produção de ácido fosfórico mais utilizado pela indústria nacional consiste na solubilização do concentrado de rocha fosfática (fluorapatita) com ácido sulfúrico diluído a quente. Sob constante agitação, por um tempo predefinido pelo processo, que depende das características físico-químicas e da reatividade do concentrado de rocha fosfática utilizado, obtém-se uma polpa constituída de ácido fosfórico diluído e sulfato de cálcio hidratado, conforme mostram a Reação 2.1 e a Figura 2.1.

Reação 2. 1

Figura 2. 1 – Fluxograma simplificado de obtenção de ácido fosfórico pela rota sulfúrica.

Essa polpa é filtrada e o precipitado lavado com água e ácido fosfórico fraco (obtido com a primeira água de lavagem da torta formada na filtração do sulfato de cálcio, para a recuperação do ácido fosfórico que fica retido durante a filtração). O ácido fluorídrico gerado pode ser transformado em ácido fluossilícico.

O ácido fosfórico obtido é concentrado em um tanque evaporador até a concentração desejada de P_2O_5 e estocado em tanques de aço inoxidável com especificação especial para evitar corrosão.

Na produção de ácido fosfórico por via seca, utiliza-se um forno elétrico para a decomposição da apatita, onde ocorre a reação química e geração de fósforo elementar que, posteriormente, é oxidado e absorvido em água, obtendo-se ácido fosfórico com elevada pureza.

O ácido fosfórico obtido da Reação 2.1 é transferido para um tanque de concentração (evaporador), e o sulfato de cálcio hidratado é estocado a céu aberto. É importante ressaltar que alguns países, por falta de espaço para armazenar o sulfato de cálcio hidratado gerado adotam a descarga em alto mar, podendo ocorrer a contaminação e a degradação da vida marinha em razão do pH ácido e do enxofre, pois o sulfato de cálcio hidratado é solúvel em água salgada. Há também o problema dos metais pesados existentes em alguns concentrados de rocha fosfática que podem precipitar com o sulfato de cálcio.

O objetivo de qualquer processo de produção de ácido fosfórico via úmida, a partir de ácido sulfúrico, é obter ácido fosfórico fraco com o maior teor de P_2O_5 possível (27 a 30%) e cristais de sulfato de cálcio com elevada filtrabilidade, altos

rendimentos de reação química e filtração e, principalmente, redução nos custos de produção (SILVA, 1988).

Os processos de produção de ácido fosfórico são identificados conforme o grau de hidratação dos cristais do sulfato de cálcio obtido. Os dois processos mais utilizados no Brasil são o dihidrato e o hemihidrato pelas características físico-químicas dos concentrados apatíticos locais.

Quanto à formação de cristais de sulfato de cálcio na reação química de produção de ácido fosfórico, seu crescimento na forma de dihidratos estáveis ocorre a temperaturas entre 65 e 80 °C, e a concentração do ácido fosfórico é mantida entre 28 e 32% de P_2O_5 . A cristalização do sulfato de cálcio hemihidrato ocorre a temperaturas mais elevadas, acima de 100 °C, e a concentração de ácido fosfórico é mantida entre 35 e 54% de P_2O_5 (VALERY JR., 1992).

A Figura 2.2 mostra a influência da concentração de P_2O_5 e da temperatura na hidratação do sulfato de cálcio no reator onde ocorrem as reações químicas na produção de ácido fosfórico (EUROPEAN FERTILIZER MANUFACTURES ASSOCIATION, 2000).

Observam-se, ainda, nessa figura, como essas duas condições (temperatura e concentração de P_2O_5) são capazes de produzir sulfato de cálcio com três tipos de hidratação: sulfato de cálcio desidratado ($CaSO_4$), semi-hidratado ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) e dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), cada um exibindo diferentes hábitos cristalinos, o que influencia drasticamente a velocidade de filtração e da lavagem da torta de sulfato de cálcio formada no filtro para a recuperação do ácido fosfórico retido.

Figura 2. 2 – Influência da % P_2O_5 e da temperatura na formação do número de hidratação do sulfato de cálcio.

Fonte: European Fertilizer Manufacturers Association (2000) (Adaptação do autor)

A utilização da rota clorídrica é avaliada por pesquisadores como possível e viável no Brasil por ter capacidade instalada subaproveitada e excedentes em sua produção. Esse processo de produção é semelhante ao da rota sulfúrica. A reação química representada pela Reação 2.2 e a Figura 2.3 ilustram o processo produtivo.

Alguns fatores positivos para a utilização desta rota:

a) recuperação e produção de subprodutos como o cloreto de cálcio e o ácido fluorídrico, que é tóxico e corrosivo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2006), do qual se obtém sais fluorados e o ácido fluossilícico, que é utilizado em tratamento de água (NITROQUÍMICA, 2010);

b) redução de impactos ambientais além da não necessidade de importação do enxofre utilizado no processo de produção do ácido sulfúrico.

Reação 2. 2

Figura 2. 3 – Fluxograma simplificado de obtenção de ácido fosfórico pela rota clorídrica.

Assim como a rota clorídrica, a rota nítrica também é vista por pesquisadores como possível e viável no Brasil. Esse processo de produção é semelhante ao da rota sulfúrica. A reação química representada pela Reação 2.3 mostra que para produzir seis mols de ácido fosfórico, são necessários vinte mols de ácido nítrico e quatro mols de água. O processo, por sua vez, pode ser esquematizado conforme o fluxograma apresentado pela Figura 2.4.

Alguns fatores positivos para a utilização desta rota:

- a) recuperação e produção de subprodutos como o nitrato de cálcio e o ácido fluorídrico do qual se obtém o ácido fluossilícico;
- b) redução de impactos ambientais, além da não necessidade da importação do enxofre utilizado no processo de produção do ácido sulfúrico.

Reação 2. 3

Figura 2. 4 – Fluxograma simplificado de obtenção de ácido fosfórico pela rota nítrica.

Uma vez que a rota térmica demanda um alto consumo de energia e temperatura elevada, ela tem sido preterida em relação às demais e essa tendência deve ser acentuada à medida que o mundo se tornar mais consciente da necessidade de reduzir emissões de gases que contribuem para o efeito estufa. Conforme ilustra a Reação 2.4, para cada mol de fósforo produzido, dez mols de monóxido de carbono são gerados.

Reação 2. 4

Conforme ilustra a Figura 2.5, na rota térmica, o concentrado de fosfato é aquecido em forno a uma temperatura de 1450 °C, na presença de sílica e carbono. O fosfato é reduzido a fósforo elementar seguido de oxidação e de absorção em água para obtenção do ácido fosfórico com grau farmacêutico (SLACK, 1968).

Figura 2. 5 – Fluxograma simplificado de obtenção de ácido fosfórico pela rota térmica.

No Brasil, somente a Fosbrasil, com uma unidade industrial em Cajati - SP, produz o ácido fosfórico do tipo *food grade* (AFFG). O processo de extração líquido-líquido utilizado por essa empresa para a obtenção do AFFG produz o ácido fosfórico de grau industrial com 51% de P_2O_5 e o ácido purificado (AFFG), que é obtido e comercializado com 61,6% de P_2O_5 , cujas características físicas e químicas estão mostradas na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2 – Caracterização física e química dos tipos de ácido fosfórico produzido pela Fosbrasil

Tipo	AFFG		AFPI	
	Especificação	Valor típico	Especificação	Valor típico
% H ₃ PO ₄	85 (min.)	85,2	-	70,4
% P ₂ O ₅	61,6 (min.)	61,6	51 ± 1	51
As (ppm)	1 (máx.)	0,5		< 0,12
F (ppm)	10	9	3000 (máx.)	0,15%
SO ₄ (ppm)	100 (máx.)	95	-	-
% Sólidos	-	-	0,50 (máx.)	0,32
Al	-	< 5ppm	-	< 1,50%
Ca (ppm)	-	< 2	-	< 5000
Fe	10ppm (máx.)	9ppm	-	< 5%
Mg	-	< 5ppm	-	< 2,50%
Pb (ppm)	1 (máx.)	< 10	-	-
Ba, Cd, Mn, Ni, V (ppm)	-	< 10	-	-
Co, Cr (ppm)	-	< 20	-	-
Zn (ppm)	-	< 10	-	-
Hg (ppm)	-	< 0,01	-	-
Densidade (kg/m ³)	1685	1687	1550	1850
TOC (ppm)	n.i.	n.i.	n.i.	211

Fonte: Fosbrasil (2010). n.i. (não informado) (Adaptação do autor)

Por razões de custo e logística, a Fosbrasil utiliza o AFPI de origem marroquina para produzir o AFFG. No processo de purificação, o AFPI passa por uma série de operações unitárias que incluem o pré-tratamento (pré-purificação), o de extração por solvente e o pós-tratamento.

No processo de pré-tratamento, elimina-se parte das impurezas, tais como as partículas orgânicas e inorgânicas, sulfato e parte do flúor.

No processo de extração por solvente, ocorre a extração do ácido fosfórico em um fluxo de contracorrente ao solvente, onde são eliminadas impurezas solúveis (orgânica e inorgânica).

No processo de pós-tratamento, ocorrem quatro operações: a descoloração do ácido fosfórico com carvão ativado, a concentração por evaporação, a desfluorização e a eliminação dos traços finais da matéria orgânica.

2.2 INTERAÇÃO ENTRE BOLHAS E PARTÍCULAS

A interação entre bolhas e partículas compreende os fenômenos de colisão e adesão que ocorrem de modo sequencial no interior de uma célula de flotação sempre que ambas se aproximam. Para que ocorra adesão entre bolha e partícula é necessário que, primeiramente, tenha ocorrido uma colisão entre ambas.

Para que se tenha um correto entendimento da natureza dos fenômenos de colisão e adesão, é necessário se reportar ao trabalho pioneiro realizado por Derjaguin e Dukhin (1961) que idealizaram três distintas zonas exteriores a uma bolha, como ilustra a Figura 2.6. Esta abordagem foi revista por Dai e colaboradores (DAI et al., 2000), quando se incorporaram ao modelo pioneiro os avanços observados no campo da Física e da Química ao longo das derradeiras décadas do século XX.

Figura 2. 6 - Ilustração das três zonas existentes ao redor de uma bolha.
Fonte: Derjaguin e Dukhin (1961) (Adaptação do autor)

A Zona 1 da Figura 2.6 constitui uma região afastada da bolha que se encontra sob o domínio de forças hidrodinâmicas (F_1), viscosas (F_2) e inerciais (F_3). Forças do tipo F_1 são capazes de fazer com que as partículas que se aproximam de uma bolha acompanhem as linhas de fluxo que a contornam, impedindo que ocorra colisão entre ambas. Forças do tipo F_2 , por serem de caráter viscoso, contribuem para retardar o movimento relativo entre bolha e partícula, trabalhando contra a colisão.

Forças inerciais (F_3), por sua vez, quando sobrepujam F_1 , fazem com que as partículas se movam na direção das bolhas, permitindo que ocorra colisão. É importante lembrar que a intensidade das forças inerciais (F_3) é controlada pela massa das partículas, que é função do seu volume e densidade, e também de sua velocidade (DAI et al., 2000).

A Zona 2 constitui uma região localizada entre as Zonas 1 e 3. Nela, surfactantes (íons ou moléculas) que se encontram adsorvidos na interface líquido/gás são varridos da parte frontal superior da bolha para sua porção inferior. Este fenômeno gera um campo elétrico forte em tal interface fazendo com que seu movimento seja governado por forças eletroforéticas e de difusão (DAI et al, 2000). Muito provavelmente a matéria orgânica solúvel que se encontra presente no AFPI e possui propriedades surfactantes é submetida a este interessante fenômeno.

Ao contrario das Zonas 1 e 2 que influenciam a colisão entre bolhas e partículas a Zona 3 encontra-se sob o domínio das forças de superfície que controla o processo de adesão. Tal controle é exercido pela aceleração ou retardo da drenagem do filme aquoso que impede a adesão entre uma partícula e uma bolha (RALSTON, 1992).

Para modelar a coleta de partículas por bolhas, o trabalho pioneiro de Derjaguin e Dukhin (1961) segmentou o processo em três eventos, também chamados de sub-processos: colisão, adesão (formação de um agregado partícula-bolha) e estabilidade do agregado formado.

A cada sub-processo foi associado um parâmetro que quantifica a probabilidade do seu sucesso: eficiência de colisão (E_c) entre partícula e bolha, eficiência de adesão (E_a) e eficiência de estabilidade (E_s) do agregado partícula-bolha. A definição desses parâmetros é apresentada na Tabela 2.3.

Conforme informa a Equação 2.1 o produto da eficiência dos três sub-processos (colisão, adesão e estabilidade) resulta num parâmetro denominado eficiência de coleta (E_{Col}) que também é definido na Tabela 2.3.

Tabela 2. 3 – Definição das eficiências de coleta, colisão, adesão e estabilidade.

Eficiências	Definição
Colisão	Número de partículas que efetivamente colidem com uma bolha ascendente dividido pelo número total de partículas varridas pela área da projeção da bolha sobre um plano horizontal.
Adesão	Quociente entre o número de partículas que efetivamente aderem a uma bolha e o número total de partículas que colidiram com tal bolha.
Estabilidade	Número de partículas que permanecem aderidas a uma bolha ascendente dividido pelo número total de partículas que haviam aderido a ela.
Coleta	Número de partículas que colidiram, aderiram e permaneceram aderidas a uma bolha ascendente dividido pelo número total de partículas varridas pela projeção horizontal da área da mesma bolha.

Equação 2. 1

$$E_{col} = E_c \times E_a \times E_s$$

Onde:

 E_{col} = Eficiência de coleta E_c = Eficiência de colisão E_a = Eficiência de adesão E_s = Eficiência de estabilidade

Quando a concentração por flotação processa partículas maiores (diâmetro > 100µm), a eficiência de estabilidade (E_s) desempenha um papel muito importante na eficiência de coleta, visto que tal faixa de tamanho é suscetível de se soltar das bolhas de ar por ação da turbulência existente nos equipamentos (JOWETT 1980; FINCH e DOBBY, 1990; HAN et al., 2000).

Todavia, quando se processam partículas menores (diâmetro < 10µm), a eficiência de estabilidade é máxima ($E_s = 1,0$), visto que as mesmas são muito pouco

suscetíveis de se soltar das bolhas (DAI, 1998). Neste caso, a Equação 2.2 descreve adequadamente a eficiência de coleta com eficiência de estabilidade máxima.

Equação 2. 2

$$E_{col} = E_c \times E_a$$

Onde:

E_{col} = Eficiência de coleta

E_c = Eficiência de colisão

E_a = Eficiência de adesão

Para modelar a coleta de partículas de matéria orgânica suspensas no AFPI por bolhas de ar que são criadas dentro de um sistema FAD, faz-se necessário rever as variáveis que controlam a eficiência de coleta (E_{col}) das partículas pelas bolhas à luz da literatura corrente.

Uma vez que a matéria orgânica é, via de regra, menos densa que a maior parte dos minerais e também porque suas partículas não se sedimentam no AFPI, deduz-se que sejam muito finas. Tais características indicam que apenas a eficiência de colisão (E_c) e a eficiência de adesão (E_a) sejam relevantes para sua remoção via FAD. Deste modo, concentrou-se a revisão bibliográfica desta tese nestes dois sub-processos (colisão e adesão).

2.3 COLISÃO ENTRE PARTÍCULA E BOLHA NO INTERIOR DE UM LÍQUIDO

Teses de doutoramento defendidas no Ian Wark Research Institute da Universidade do Sul da Austrália têm realizado excelentes revisões bibliográficas sobre os mecanismos de colisão entre bolhas e partículas durante o processo de

flotação, merecendo destaque aquelas que foram realizadas por Dai (1998) e Chipfunhu (2011), de onde se extrai que bolhas colidem com partículas por meio de quatro mecanismos ilustrados na Figura 2.7: inercial (a), gravitacional (b), interceptação (c) e movimento Browniano (d).

Quando uma partícula que sedimenta no interior de um líquido se aproxima de uma bolha, uma perturbação no seu estado de movimento (mudança no módulo, direção e sentido de sua velocidade) irá ocorrer em maior ou menor intensidade.

Quando tal perturbação é insignificante, a partícula rapidamente retorna ao seu estado de equilíbrio, seguindo continuamente as linhas de fluxo que contornam a bolha.

Figura 2. 7 – Representação do mecanismo de colisão entre bolhas e partículas.

Linhas pontilhadas representam linhas de fluxo do ácido fosfórico, enquanto que as linhas contínuas representam a trajetória das partículas.

Fonte: Chipfunhu (2011) (Adaptação do autor)

Esta situação não favorece a colisão por um mecanismo inercial ou gravitacional, conforme ilustra a Figura 2.7. Por outro lado, numa situação em que o retorno à condição de equilíbrio é lento, a partícula se desprende do fluido, abandonando suas linhas de fluxo colidindo com a bolha por um mecanismo inercial ou gravitacional. Este comportamento pode ser descrito por um número hidrodinâmico adimensional que é denominado número de Stokes (St) que é definido pela Equação 2.3.

Equação 2. 3

$$S_t = U_0 \times \frac{T}{D}$$

Onde:

T = Tempo necessário para o sistema retornar à condição de equilíbrio (*relaxation time*)

U_0 = Velocidade da partícula antes de encontrar a bolha

D = Diâmetro do obstáculo (bolha) que causou perturbação no movimento da partícula

A Equação 2.3 pode ser reescrita de outra forma, levando-se em conta a densidade da partícula (ρ_p), sua velocidade (v_p) e seu diâmetro (d_p), assim como o diâmetro da bolha (d_b) e a viscosidade dinâmica do fluido (η), numa relação estabelecida pela Equação 2.4 (DAI, 1998). Com base na Equação 2.3, pode-se inferir que:

a) $S_t \gg 1$ caracteriza uma situação em que a partícula tende a se desprender do fluido, isto é, abandonar suas linhas de fluxo. Este comportamento favorecerá a ocorrência de colisão por mecanismo inercial e/ou gravitacional;

b) $S_t \ll 1$ indica que a partícula seguirá a trajetória do fluido, contornando a bolha. Nesta situação, a colisão por mecanismo inercial não será favorecida e, caso se queira promovê-la, será necessário utilizar o mecanismo de interceptação via aumento da turbulência do sistema.

O número de Stokes (S_t) também pode ser interpretado como a razão entre forças inerciais que agem sobre uma partícula versus o arraste exercido pelo fluido sobre a mesma. Seguindo esta abordagem, temos que o número de Stokes (S_t) é

função da densidade da partícula (ρ_p) e diâmetro da partícula (d_p), do diâmetro da bolha (d_b) e velocidade da bolha (v_b) e também da viscosidade dinâmica do fluido (μ). Esta relação é expressa pela Equação 2.4 (CHIPFUNHU, 2011).

Equação 2. 4

$$S_t = \frac{V_b \times \rho_p \times d_p^2}{9 \times d_b \times \mu}$$

Por meio da Equação 2.4, verifica-se que a condição $St \ll 1$ está associada a partículas “leves” (de baixa densidade) e/ou muito finas (de pequeno diâmetro), que se encontram suspensas em um líquido muito viscoso e se aproximam de bolha muito grande. Por outro lado, $St \gg 1$ é caracterizado por partículas grandes e/ou muito densas, que se encontram suspensas em líquido de viscosidade baixa e se aproximam de bolhas pequenas.

Trazendo estes conceitos para uma condição prática em que as partículas que se deseja remover apresentam baixa densidade e/ou são muito finas (pequeno diâmetro) e se encontram suspensas em um líquido muito mais denso do que a água (como o ácido fosfórico), a colisão entre bolhas e partículas será favorecida quando:

a) forem utilizadas bolhas muito pequenas, favorecendo um aumento na magnitude do número de Stokes ($S_t > 1$) e consequente favorecimento do mecanismo inercial ou gravitacional. O uso da FAD parece ser indicado para esta aplicação;

b) o sistema apresentar grande turbulência, favorecendo o mecanismo de colisão baseado na interceptação. A FAD não fornece turbulência em nível tal que favoreça este mecanismo;

c) as partículas forem tão pequenas que apresentem movimento Browniano pronunciado. Esta possibilidade depende do diâmetro das partículas estar ou não na faixa coloidal;

d) o regime de fluxo de uma bolha que ascende num líquido e se aproxima de uma partícula pode ser turbulento ou laminar, dependendo da magnitude do seu número de Reynolds (Re), que é expresso pela Equação 2.5.

$$Re = \frac{v_t \times d_b \times \rho_l}{\mu}$$

Onde:

v_t = velocidade terminal de ascensão da bolha

d_b = diâmetro da bolha

ρ_l = densidade do líquido

μ = viscosidade dinâmica do líquido

Sistemas convencionais de flotação são caracterizados por um ambiente hidrodinâmico altamente turbulento, onde o movimento de bolhas e partículas é muito complexo, além da existência de movimento relativo entre fluido/partícula, fluido/bolha e partícula/bolha (ABRAHAMSON, 1975; NGUYEN e EVANS, 2004; CHIPFUNHU, 2011). Por outro lado, em sistemas FAD, devido à ocorrência de bolhas menores que na flotação convencional, aliada a uma ausência de agitação, parece realista inferir que ocorre favorecimento de condições menos turbulentas que podem ser previstas pela Equação 2.5.

Desde 1948, a partir da abordagem pioneira de Sutherland (1948), vários autores têm proposto modelos para o processo de colisão partícula-bolha que resultam em curvas que relacionam a eficiência de colisão (E_c) com diâmetro da partícula (d_p), diâmetro da bolha (d_b) e as condições de contorno do sistema (fluxo potencial, fluxo de Stokes e mobilidade da superfície da bolha).

A Figura 2.8, reportada por Dai e colaboradores (2000), apresenta curvas que descrevem o comportamento de eficiência de colisão (E_c) versus diâmetro da partícula (d_p) através de vários modelos que foram desenvolvidos nos últimos sessenta anos.

Verifica-se ainda que existe grande divergência entre os valores de eficiência de colisão (E_c) quando o sistema utiliza partículas com diâmetros maiores que $10\mu\text{m}$, todavia, observa-se maior convergência nos valores de eficiência de colisão (E_c)

quando se modela a colisão que envolve partículas menores que $10\mu\text{m}$. Mesmo assim, para todos os modelos revistos por Dai e colaboradores (2000), a condição $d_p < 30\mu\text{m}$ gera $E_c < 0,05$, ou seja, em cada cem partículas finas que se aproximam de uma bolha, menos de cinco delas efetivamente colidem com tal bolha. Essa estimativa mostra o quão difícil é remover partículas finas de um meio líquido através de sua coleta por bolhas.

Figura 2. 8 – Eficiência de colisão (E_c) versus diâmetro das partículas (d_p).
Fonte: Chipfunhu (2011) (Adaptação do autor)

De acordo com uma revisão bibliográfica realizada por Chipfunhu (2011), todos os modelos presentes na literatura relacionam eficiência de colisão (E_c) com o diâmetro da partícula (d_p) e densidade da partícula (ρ_p), diâmetro de bolha (d_b) e velocidade da bolha (v_b) ascendente, assim como a mobilidade da superfície da bolha. Este último parâmetro merece atenção especial que será apresentada a seguir.

Uma bolha de ar que ascende em um meio aquoso, na ausência de surfactantes adsorvidos na interface água/ar, apresenta uma superfície móvel, visto que o ar é um fluido compressível e expansível em equilíbrio com a fase aquosa pela

Equação de Laplace, conforme mostra a Equação 2.6, isto é, o gás tende a se expandir e a superfície tende a se contrair.

Equação 2. 6

$$P_i - P_e = \frac{2y}{R}$$

Onde:

P_i = Pressão no interior da bolha

P_e = Pressão externa à bolha

y = tensão superficial da água

R = raio de curvatura da bolha

À medida que a bolha ascende no meio aquoso, a pressão hidrostática diminui, fazendo decrescer a pressão externa (P_e). A consequência disto é que a bolha se expande, fazendo sua superfície se mover. Todavia, quando surfactantes estão adsorvidos na interface líquido/ar, forma-se uma calota protetora na superfície da bolha que impede sua expansão e mobilidade (SHABALALA et al, 2011).

No que diz respeito aos modelos de colisão que foram revistos por Chipfunhu (2011) e Daí (1998) é importante destacar que:

a) Todos os modelos mostraram que a eficiência de colisão da bolha (E_c) aumenta com o aumento do diâmetro das partículas (d_p) e/ou com a diminuição do diâmetro das bolhas (d_b);

b) A densidade das partículas (ρ_p) e a velocidade de ascensão das bolhas (v_b) afetam a eficiência de colisão (E_c) indiretamente porque influenciam na magnitude dos números de Stokes (S_t) e Reynolds (Re);

c) A presença de surfactantes na solução diminui a magnitude de eficiência de colisão (E_c) porque espécies químicas adsorvidas formam uma calota superficial que imobiliza a superfície da bolha. De acordo com Legendre e colaboradores (2009), superfícies imobilizadas afastam as linhas de fluxo para mais longe da bolha prejudicando a colisão.

Dentre os modelos de colisão existentes na literatura, o modelo de Yoon-Luttrell (1989) se mostra aplicável às condições experimentais que caracterizam um sistema FAD que se propõe a remover partículas orgânicas (pequenas e de baixa densidade) do AFPI. Segundo Dai e colaboradores (Dai et al, 2000) este modelo é válido para partículas com diâmetro menor que $100\mu\text{m}$ e bolhas com diâmetro inferior a 1 mm. Como se verá na Seção 4, esta condição se aplica ao sistema experimental desta tese. Para a condição de $Re \ll 1$, o modelo de Yoon-Luttrell permite que se calcule a eficiência de colisão (E_c) em função do diâmetro das partículas (d_p) e do diâmetro das bolhas (d_b), conforme ilustra a Equação 2.7.

Equação 2. 7

$$E_c = \frac{3}{2} \times \left(\frac{d_p}{d_b} \right)^2$$

2.4 ADESÃO ENTRE PARTÍCULA E BOLHA

Após o sucesso da colisão entre partícula e bolha, para que ocorra adesão é necessário que um filme líquido existente entre a bolha e a partícula (Zona 3, na Figura 2.6) se adelgace até uma espessura crítica que permitirá sua ruptura, formando uma linha de contato trifásica (sólido-líquido-gás). O tempo necessário para que este fenômeno ocorra é chamado de tempo de indução (t_i). Após formação da linha de contato trifásica, ela se expandirá continuamente até atingir o equilíbrio entre a expansão da interface sólido/gás e a retração da interface sólido/líquido (RALSTON et al, 1999).

Se chamarmos de tempo de contato (t_c) entre uma partícula e uma bolha o tempo gasto para que a partícula sofra impacto contra a bolha e escorregue pela sua superfície ao longo da Zona 3. Na Figura 2.6 veremos que o sucesso da adesão partícula-bolha depende da condição: tempo de indução menor que o tempo de contato (CHIPFUNHU, 2011, FINCH e DOBBY, 1990).

A Figura 2.9 constitui uma representação esquemática de uma partícula de diâmetro (d_p) que desliza ao redor de uma bolha de diâmetro d_b , após ter ocorrido colisão partícula-bolha pelo ângulo de colisão (θ_a) até um ângulo máximo de deslizamento de $\pi/2$. Nesta condição, θ_t representa o máximo ângulo de colisão que é possível de ocorrer entre partícula e bolha, ou seja, o ângulo de tangência (PYKE et al, 2003).

Figura 2. 9 – Representação esquemática de uma partícula deslizando sobre uma bolha.
Fonte: Chipfunhu (2011) (Adaptação do autor)

Usando estes conceitos Finch e Dobby (1990) desenvolveram um modelo baseado na velocidade da partícula (v_p) e ângulo de colisão (θ_a) dentro de uma ampla faixa de números de Reynolds para a bolha. Segundo esses autores, θ_a é o ângulo sob o qual o tempo de deslizamento é igual ao tempo de indução. Deste modo, todas as partículas que colidem com uma bolha com ângulo de colisão menor que θ_a aderirão à bolha. Deste raciocínio, chegou-se à expressão descrita pela Equação 2.8.

Equação 2. 8

$$E_c = \frac{\sin 2\theta_a}{\sin 2\theta_t}$$

Onde:

θ_a = Ângulo onde o tempo de deslizamento é igual ao tempo de indução

θ_t = Ângulo máximo de colisão que é possível ocorrer entre bolha e partícula

Analisando a Equação 2.8, verifica-se que o modelo de Finch e Dobby (1990) prevê altos valores de eficiência de colisão (E_c) para situações que envolvem bolhas muito pequenas ou tempos de indução muito curtos, isto é, as partículas são muito hidrofóbicas.

2.5 PROCESSO DE SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Na separação sólido-líquido, para se definir o processo a ser utilizado, é necessário primeiramente conhecer o tamanho das partículas que se deseja remover. O diâmetro das mesmas (d_p) se presta a representar seu tamanho.

Quanto ao seu tamanho, as partículas são classificadas em grossas (entre 100 e 1000 μ m), finas (entre 10 e 100 μ m); micropartículas (entre 1 e 10 μ m); macromoléculas (entre 0,01 e 1 μ m) e íons (entre 0,0001 a 0,01 μ m), conforme apresentado na Figura 2.10 (SCHMIDT, 2000).

Figura 2. 10 – Classificação de tamanho de partículas.
 Fonte: Schmidt (2000) (Adaptação do autor)

Estudos realizados por Schmidt (2000) demonstraram a eficiência dos processos de separação de partículas em sistema fechado numa indústria de papel, onde o objetivo era separar sal e matéria orgânica. O processo de evaporação atingiu valores de remoção de 97 e 100% da matéria orgânica e do sal, respectivamente. O processo de osmose reversa atingiu uma eficiência de remoção de 94 e 96% da matéria orgânica e do sal, respectivamente. O processo de nanofiltração atingiu uma eficiência de remoção de 80 e 27% de matéria orgânica e do sal, respectivamente.

Os demais processos de ultrafiltração, microfiltração, microflotação e filtração de partícula não removeram o sal e os processos de ultrafiltração e microflotação atingiram uma remoção de 22% de matéria orgânica. Os processos de microfiltração e filtração de partícula praticamente não removeram a matéria orgânica, conforme se observa na Figura 2.11 (HYDRO, 2010).

No processo de evaporação, os sais monovalentes, como os cloretos, são separados totalmente. A separação eficiente de sólidos, no processo de microflotação, poderá ser melhorada com a adição de pequenas dosagens de reagentes químicos (SCHMIDT, 2000).

O autor concluiu que a evaporação, em geral, é uma ferramenta muito poderosa na purificação da água e na remoção de sólidos voláteis não dissolvidos, e importante em processos que se utilizam ciclos fechados de polpa de papel para esta indústria, e que a microflotação quando aplicada como pré-tratamento do processo de membrana, a remoção de sólido poderá ser muito mais eficiente.

Figura 2. 11 – Eficiência de processos de separação de partículas.
Fonte: Schmidt (2000) (Adaptação do autor)

2.6 APRIMORAMENTO DO PROCESSO DE FAD

Feris e colaboradores (2000) realizaram estudo de otimização de FAD, em escala de laboratório e em pequena unidade piloto, com o objetivo de reduzir a pressão no vaso saturador e melhorar a geração de bolhas para redução de custos do processo, reduzindo a tensão interfacial ar/líquido, a saturação e o orifício de saída onde as bolhas são geradas. Utilizaram um meio contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como soluto, para formar um precipitado coloidal de hidróxido, o oleato de sódio, para modificar a tensão superficial do ar/líquido e, o hidróxido de sódio para corrigir o pH.

Os autores concluíram que é possível otimizar o processo de FAD com pressões abaixo de 3atm, o que reduziu o consumo de energia, que é muito elevado acima dessa pressão, e diminuição da turbulência no vaso de flotação.

2.7 DESCRIÇÃO DE UM SISTEMA FAD

De acordo com Menezes (2003, 2004), um sistema industrial de FAD é composto basicamente de um saturador de ar acoplado a um tanque ou uma coluna, onde ocorre a formação dos agregados partícula-bolha.

Um saturador é constituído de uma parte interna e outra externa. A parte interna do saturador é composta de um distribuidor de fluxo de ar, anéis de Raschig de tamanhos e formatos variados, ilustrados na Figura 2.12, e de um reservatório contendo a água saturada de ar. (Estes anéis são utilizados para facilitar a dissolução do ar na água, além de minimizar a turbulência). A parte externa de um saturador de ar é composta de uma válvula de alívio, um manômetro, um controlador de nível e uma saída de água saturada de ar dissolvido. O vaso de flotação é dotado de uma entrada para o líquido a ser tratado, outra entrada do ar dissolvido, saída para o líquido tratado e um vertedouro para o lodo flotado (MENEZES, 2003 e 2004).

Figura 2. 12 – Anéis de Raschig.

Nos projetos tradicionais de FAD industrial são encontradas células de flotação com variações entre 10 e 15 m de altura e com diâmetros acima de 8 m.

A remoção do material flotado pode ser realizada por meios mecânicos (pás) ou hidráulicos (transbordo), podendo-se considerar um fluxo geral esquemático de FAD industrial conforme mostrado na Figura 2.13 (AMATO et al., 2000).

Figura 2. 13 – Fluxo geral esquemático de processo de FAD
Fonte: Amato et al. (2000)

A Figura 2.14 ilustra um esquema de uma unidade de FAD de laboratório composta de um saturador, manômetro, válvula de alívio, controlador de nível e vaso de flotação composta de uma entrada da água saturada de ar dissolvido, válvula de saída do efluente tratado. A descarga das impurezas é realizada por transbordo no topo do vaso de flotação.

Figura 2. 14 – Esquema de uma unidade de FAD de laboratório.
Fonte: Menezes (2003) (Adaptação do autor)

A Figura 2.15 refere-se a uma célula de FAD utilizada em ensaios contínuos de flotação para o tratamento de DAM, que é composto de um saturador, válvula, tanque de mistura de produtos químicos e do efluente a ser tratado e tanque de flotação, composto de placa de orifícios por onde entra o ar comprimido. Pelo topo do tanque de flotação são descartadas as impurezas flotadas por transbordo e pela parte inferior é realizado o descarte do efluente.

Figura 2. 15 – Célula de FAD
Fonte: Menezes (2003)

2.7.1 Descrição de uma unidade de FAD utilizada em tratamento de água

Esta seção descreve uma unidade de FAD utilizada para tratamento de água, que foi reportada por Kempeneers e colaboradores (2000). Trata-se de um importante conjunto de informações que pode ser usado para modelagem, consulta e também *benchmarking*.

A água a ser tratada é retirada do reservatório e bombeada para a unidade de flotação. Após o ajuste do pH, é distribuída igualmente em diferentes unidades. O coagulante é dosado e misturado na água por uma hora. O fluxo da água é uniformemente distribuído no tanque floculador com três compartimentos com volume de 24m^3 . Um floculador é equipado com misturador vertical enquanto um outro floculador é equipado com um misturador longitudinal. A unidade industrial é versátil possibilitando trabalhos em escala experimental e industrial.

Outras unidades podem ser montadas com impelidores transversais. Os agitadores são frequentemente alinhados e a velocidade da pá pode ser ajustada. O floculador é separado por compartimentos. Cada tanque de flotação tem um volume de 95m^3 operando com uma carga de $15\text{m}^3/\text{h}$.

Seis por cento da água tratada é reciclado e saturado em tanques com capacidade de 6m^3 contendo uma camada de anéis de Raschig em sua base. Esses tanques operam com uma pressão de 6bar. Cada unidade é equipada com 35 bicos injetores.

Os pesquisadores testaram dois tipos diferentes de bicos injetores: ajustável e não ajustável. A média de alimentação de ar utilizada foi de 7mg/L .

Uma inclinação aproximada de 60 graus aumenta a fixação entre as bolhas de ar e os flocos. Um raspador retira a lama flotada do topo da unidade de flotação.

Diariamente são extraídos 500m^3 de lama contendo 0,5% de sólidos. A água tratada é descarregada e conduzida para tratamentos de: cloração, desinfecção, filtração por dupla camada, com remoções das algas (fitoplâncton) e da turbidez.

A Tabela 2.4 mostra alguns parâmetros utilizados em outras unidades de tratamento de água, onde, normalmente, são utilizados dois compartimentos para realizar a floculação, com 5,8 m de comprimento; 5,9 m de largura e com diâmetro de 3,8 m; 24 tanques de FAD, com capacidade de tratamento de $67 \times 10^6\text{L}/\text{dia}$ de água. Cada tanque com 12,2 m de largura, 11,9 m de comprimento com diâmetro de 3,8m (CROSSLEY et. al. 2000).

Tabela 2. 4 – Principais parâmetros utilizados em unidades de tratamento de água.

DADOS DE PROJETO	
24 tanques de FAD e capacidade de cada projeto	67 x 10 ⁶ L/dia
Mistura com turbina vertical	Tempo de retenção hidráulico (HTD): 10s
UNIDADE DE FLOCULAÇÃO	
Dois estágios, dois compartimentos	5,9 m (largura) x 5,8 m (comprimento) x 3,8 m ø
Tempo de retenção para 24 tratamentos	11,8min para 1.533.000L/d
UNIDADE DE FAD	
Dimensões de cada unidade de FAD	12,2 m (largura), 11,9 m (comprimento), 3,8 m ø
Ar dissolvido a 18°C com 8% de reciclo e 6,6bar de pressão	11g/m ³
Remoção dos sólidos por transbordo hidráulico	
Reciclo	12 tanques de FAD
3 Torres de saturação por sistema	Ø 3 m x 5,5 m de altura
2 Compressores de ar por sistema, cada 37 Kw	5,3 Nm ³ /min a 8,6bar
Microbolhas geradas por 8 válvulas globo cada tanque	Válvula com 80 mm

Fonte: Crossley et. al. (2000) (Adaptação do autor)

2.7.2 Unidade piloto de FAD

Kwak e Lee (2000) estudaram o efeito da remoção da matéria orgânica em processo de tratamento de água por FAD em escala piloto. O processo consiste na geração de ar por um compressor o qual passa por um filtro para eliminar gotículas de óleo e partículas indesejáveis ao processo. O ar passa pelo vaso saturador contendo água. A água saturada de ar dissolvido é transferida para o vaso de flotação onde a entrada do efluente se dá pela parte superior e o efluente tratado se dá pela parte inferior, conforme mostra a Figura 2.16. Os resultados obtidos, segundo os autores, mostraram diferenças entre os tipos de matéria orgânica presentes. A eficiência de remoção foi maior para etil éter, propionato de sódio e dodecil benzeno sulfonato de sódio. Entretanto, a remoção de glicerol, pentano,

peptona, álcool isoamílico foi mais difícil, sendo necessário um tempo maior de flotação para sua separação.

A Tabela 2.5 mostra os equipamentos dessa unidade de FAD para realizar esse estudo, onde são utilizados compressor com capacidade máxima de 80bar, vaso de flotação com diâmetro de 0,93 m; bomba de reciclo com capacidade para 40L/min; saturador com 148 mm de diâmetro, 430 mm de altura e capacidade para 7,4L e tanque de reciclo com capacidade total para 115L.

Figura 2. 16 – Unidade piloto de FAD
Fonte: Kwak e Lee (2000)

Tabela 2. 5 – Equipamentos utilizados nessa unidade de FAD.

Equipamento	Dimensões
Compressor	80bar máx. (116psi)
Vaso de flotação	Ø 0,93 m; altura = 775 mm; volume total = 5,26L; volume efetivo = 4,07L
Bomba de reciclo	Capacidade = 40L/min
Saturador	Ø 48 mm; altura = 430 mm; volume total = 7,4L
Bomba de alimentação	vazão = 0,5<1,5L/min

Fonte: Kwak e Lee (2000) (Adaptação do autor)

2.7.3 Unidade de FAD em escala de laboratório

Reali e colaboradores (2000) realizaram um estudo de tratamento de esgoto, em escala de laboratório, por processo biológico anaeróbico, associado com FAD, nas condições adequadas de coagulação (FeCl_3 ou polímero catiônico), floculação dosagem química, tempo, gradiente de velocidade de floculação e quantidade de ar necessária para o processo.

Os melhores resultados obtidos foram aqueles em que utilizaram 65mg/L de FeCl_3 com um tempo de dosagem de 15 min. No ensaio, onde foram utilizados 7mg/L do polímero catiônico, houve ótima remoção com tempo de 15 min. Houve uma variação entre 9,5 e 19g de ar/m³ de água de descarte. A eficiência de remoção de total de sólidos suspensos (TSS) foi de 95% e 2mg/L de resíduo. A eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) foi de 85% e 20mg/L de resíduo e, para fosfato total, de 95% e 0,6mg/L de resíduo.

Utilizando polímero catiônico obtiveram, para TSS, 74% e 14mg/L de resíduo. A eficiência de remoção de COD foi de 75% e 45mg/L de resíduo. Empregando o FeCl_3 na FAD a eficiência global foi de 97,2% para COD, 97,9% para fosfato e 98,9% para TSS.

Os equipamentos utilizados para realizar esse estudo, bem como suas dimensões e capacidades, estão listados na Tabela 2.6.

Tabela 2. 6 – Equipamentos e materiais utilizados no estudo

Equipamento	Dimensões/capacidade
Seringas	20mL
Coluna de flotação	60 mm Ø interno; 750 mm altura; 5 mm espessura da parede; 2,1L de capacidade
Vaso saturador	0,9 m altura; 75 mm Ø; 3L de capacidade

Fonte: Reali et al. (2000) (Adaptação do autor)

O processo consiste na geração de ar, por um compressor, que passa por um filtro para eliminar gotículas de óleo e partículas indesejáveis ao processo. O ar passa pelo vaso saturador contendo água. A água saturada de ar dissolvido é

transferida para o vaso de flotação onde a entrada do efluente se dá pela parte superior do vaso de flotação e a do efluente tratado se dá pela parte inferior, conforme mostra a Figura 2.17.

Figura 2. 17 – Equipamento de FAD em escala de laboratório.
Fonte: Reali et al. (2000)

2.7.4 FAD na América Latina

Os primeiros países da América Latina a implantarem o processo de FAD foram o Brasil, em Setembro de 1992 com capacidade de 70L/s e o Uruguai, em Janeiro de 1994, com capacidade de 14L/s (RICHTER e GROSS, 2000). Os parâmetros operacionais utilizados foram definidos de uma média de diferentes unidades que estavam em operação, dos quais, o tempo de floculação variou entre 3 a 25min, média de 12min; o tempo de flotação variou entre 11 e 25min, média de 17,5min conforme ilustra a Tabela 2.7.

Tabela 2. 7 – Parâmetros médios do processo de FAD utilizados na América Latina

Parâmetro	Variação	(média)
Tempo de floculação (min)	3 a 25	(12)
Tempo de flotação (min)	11 a 25	(17,5)
Pressão manométrica no saturador (bar)	4 a 8	(5)
Turbidez da água pura (NTU)	10 a 4000	(44)
Turbidez da água flotada (NTU)	1,6 a 5	(2,2)
Turbidez da água tratada (NTU)	0,15 a 0,9	(0,5)

Fonte: Richter e Gross (2000) (Adaptação do autor)

2.8 APLICAÇÕES DA FAD

O processo de FAD, assim como seu mecanismo de geração de bolhas, tem encontrado aplicação em vários segmentos. Esta seção faz uma breve revisão de casos onde tal tecnologia foi aplicada com sucesso.

2.8.1 Tratamento de efluentes biológicos industriais

Vaananen (2000) apresentou estudo utilizando o processo de FAD para a remoção das impurezas do efluente gerado no tratamento biológico da indústria de polpa e de papel como terceiro estágio do processo. Esta técnica é intitulada de *Best Available Techniques* (BAT), que significa a melhor técnica disponível utilizada para minimizar, e até mesmo eliminar, qualquer impureza lançada ao meio ambiente, conforme exigências da União Européia.

Os resultados observados apresentaram reduções significativas de halogênios, atingindo 81,6%, se comparadas às encontradas sem a utilização da FAD.

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (quantidade de oxigênio dissolvido consumido pela matéria orgânica) foi reduzida em 87,6%, comparada à encontrada sem a utilização da FAD e os sólidos totais foram reduzidos em 84,5%, comparados aos encontrados sem a utilização da FAD.

Portanto, a proposta de utilizar o processo de FAD na indústria de papel, como terceiro estágio do processo “limpeza”, é apontada como a melhor técnica atualmente disponível.

2.8.2 Pré-tratamento do processo de evaporação de águas em sistemas fechados

Schmidt (2000) apresentou estudo utilizando o processo de FAD antes da evaporação da água em sistemas fechados. Realizou ensaio de filtração com suspensão de sólidos entre 1000 e 2200ppm, utilizando filtro a vácuo, com resultado insatisfatório, uma vez que as partículas sujavam rapidamente os filtros. Quando tal autor aplicou o processo de FAD antes do processo de evaporação, os resultados foram excelentes, com reduções entre 90 e 96% de sólidos totais e entre 20 e 50% de matéria orgânica. O autor concluiu que a utilização do processo de FAD, antes do processo de evaporação, reduz os custos do tratamento de água, visto que este processo remove os sólidos suspensos, deixando para o processo de evaporação somente sólidos dissolvidos.

2.8.3 Remoção de hidrocarbonetos petroquímicos de água

Galil e Wolf (2000) apresentaram estudo de processo de FAD na recuperação de água contaminada com hidrocarbonetos petroquímicos (fenóis e mercaptanas) encontrados na forma livre, emulsificados ou dissolvidos. Os autores utilizaram o processo de remoção por meio de dois estágios, sendo o primeiro de coagulação e floculação dos compostos orgânicos e o segundo de extração desses agregados da fase líquida por meio de FAD. Obtiveram reduções entre 50 e 90% de hidrocarbonetos e concluíram que a floculação química seguida de FAD remove eficientemente a fase emulsificada e contribui para a diminuição de produtos tóxicos lançados no meio ambiente.

Outro estudo sobre remoção de hidrocarbonetos petroquímicos de água foi realizado por Schofield (2000) utilizando, previamente, os processos de coagulação e floculação, seguidos de FAD. O autor concluiu que a FAD é econômica e um excelente método na clarificação de água. O estudo foi realizado devido a constatação de um problema de engenharia no processo onde havia falta de bolhas de ar para a remoção do material por flutuação. A falha foi resolvida nas unidades que foram construídas posteriormente, minimizando custos com o aumento da eficiência. Em termos operacionais, segundo o autor, o processo de FAD é geralmente mais eficiente que o dos clarificadores convencionais, contribuindo para a melhoria da qualidade da água, com remoção de mais de 80% das algas presentes e de 80 a 90% dos sólidos. O autor observou que as partículas com tamanho abaixo de 20 μ m não foram removidas e comprovou que o processo de FAD é eficiente na remoção de partículas da água para obtenção de água limpa e clarificada, tanto no aspecto químico como no bacteriológico. Ainda, de acordo com o referido autor, a remoção de TOC é mais eficiente, geralmente, em pH < 6 e o processo de FAD pode também remover compostos orgânicos voláteis e obter água com qualidade.

2.8.4 Pré-tratamento para nanofiltração

Kuivila e colaboradores (2000) realizaram estudo de aplicação do processo de FAD seguido de filtração em areia como pré-tratamento para a nanofiltração. Segundo os autores, apesar de a nanofiltração produzir água de excelente qualidade, faz-se necessário um tratamento prévio para minimizar impurezas e, consequentemente, o desgaste das membranas. Os estudos foram realizados em duas unidades similares de nanofiltração em escala piloto, cada uma de capacidade de produção aproximada de 1m³/h, registrando resultados aceitáveis de desempenho com concentração de TOC entre 2,1 e 3,5mg/L, redução de 92% do alumínio com concentração máxima de 10 μ g/L.

A qualidade da água obtida por tratamento via nanofiltração foi excelente e o fluxo através da membrana foi recuperado pela limpeza química a cada duas semanas. Os autores concluíram que o estudo de aplicação do processo de FAD

seguido de filtração em areia como pré-tratamento para a nanofiltração foi satisfatório.

2.8.5 Remoção de *cryptosporidium*

Edzwald e colaboradores (2000) realizaram estudos para avaliar a clarificação da água, com a remoção de *cryptosporidium* utilizando a FAD, em unidades de tratamento de água potável com filtros duplos. Investigaram a remoção de *cryptosporidium* em projetos de tempo de retenção da água para os climas onde as estações de inverno e primavera são bem definidos. A performance da FAD foi mais eficiente na primavera, quando se registrou a remoção de $2,5 \pm 0,3$ da concentração logarítmica de *cryptosporidium* comparada à remoção de $1,7 \pm 0,3$ realizada no inverno. Os autores concluíram que a turbidez e a baixa contagem de partículas foram indicadores de um tratamento eficiente na remoção de *cryptosporidium*.

2.8.6 Remoção de amônia de efluentes líquidos com o uso de bolhas

Costa (2003) pesquisou em escala de laboratório a utilização de bolhas geradas em sistemas de FAD para a remoção de amônia no tratamento de água e comparou os resultados com os de outros autores. Comprovou que a utilização destas bolhas é três vezes mais eficiente comparado à de bolhas de tamanho entre 250 a 300µm. Considerou que os altos níveis de remoção obtidos (70 a 98%), incluindo metais pesados, especificamente o mercúrio, mostraram que essa técnica pode ser perfeitamente utilizada em tratamento de efluentes obtendo níveis aceitáveis de garantia definidos pelas normas de descarte.

2.8.7 Remoção de fitoplâncton e microcistina em águas de abastecimento

Perez (2008) realizou estudo, em escala de laboratório, de avaliação da remoção de fitoplâncton e microcistina em águas de abastecimento cuja sequência básica contava com etapas de coagulação, floculação, FAD e filtração com oxidação química. A concentração de microcistina foi fixada entre 14 e 17mg/L e utilizou como coagulante o cloreto férrico e, como oxidante, o permanganato de potássio e o hipoclorito de sódio. Houve uma remoção de 99,9% do fitoplâncton devido à coagulação, floculação e a FAD, bem como, da microcistina contida no interior das células (aminoácido natural que contém um grupamento carboxila e um agrupamento amina, cuja fórmula é $C_6H_{12}N_2O_4S_2$).

2.9 SISTEMAS DE FLOTAÇÃO QUE COMPETEM COM A FAD

Uma vez que o ponto forte da FAD é a produção de bolhas com diâmetros menores que $100\mu m$, os sistemas que competem com ela são aqueles que apresentam características semelhantes. Estes constituem o escopo desta seção.

Na eletroflotação (EF), a aeração se dá por eletrólise de soluções aquosas, gerando-se bolhas nos dois eletrodos. As bolhas geradas por esse sistema exibem tamanho semelhante àquele produzido pela FAD (CHAVES, 2006; SOUSA, 2012). Tal processo tem aplicação em escala industrial na remoção de óleo emulsificado em água, pigmentos, tintas e de fibras também em água, objetivando a clarificação do meio aquoso.

Os problemas ou as desvantagens desse processo são: a geração de baixa quantidade de bolhas por unidade de tempo, emissão de gás hidrogênio e o alto custo do eletrodo e sua manutenção. Foi desenvolvida uma derivação desse processo no sistema de coagulação/flotação eletrolítica (ECF), a qual utiliza eletrodos de alumínio de polaridade reversível. Nesse caso, os íons de alumínio são liberados dos anodos, induzindo a coagulação.

As bolhas de hidrogênio geradas nos catodos de alumínio provocam a flotação. Esse processo tem as mesmas desvantagens da EF, ou seja, a geração de

baixa quantidade de bolhas por unidade de tempo, emissão de gás hidrogênio, o alto custo do eletrodo e sua manutenção (CHAVES, 2006).

No caso da flotação por aspersão (FA), a partir da água de entrada, aspira-se o ar que é descarregado em um recipiente de flotação para realizar a mistura de ar e água. O diâmetro das bolhas geradas varia entre 400 e 800 μ m. As vantagens desse processo são: o baixo custo de investimento, baixo consumo de energia, pouca manutenção exigida e o maior tempo de vida do equipamento. O tamanho de bolhas gerado, todavia, não são tão diminutos quanto àqueles produzidos por FAD ou EF (CHAVES, 2006).

A flotação por cavitação (CAF) é utilizada na indústria de laticínios, tintas e curtumes com o objetivo de remover sólidos suspensos (gorduras, óleos e graxas). Esse processo utiliza um aerador que provoca a precipitação do ar diretamente sobre as partículas. Neste caso, não se faz necessário que as bolhas colidam com as partículas, bastando que se precipitem sobre as mesmas (CHAVES, 2006; SOUSA, 2012).

2.9.1 Flotação por ar dissolvido versus *froth flotation*

Flotação é um nome genérico utilizado em processos industriais que utilizam bolhas de ar dispersas num meio líquido para interagir com material particulado (sólido ou líquido) e, com isto, removê-lo por transbordo. Verifica-se, pois, que se trata de uma situação inversa à do processo de sedimentação. O fenômeno que ocorre na flotação se deve à tensão superficial do meio de dispersão e do ângulo de contato formado entre as bolhas e as partículas (FUERSTENAU et al., 2007; PUGH, 2007).

A FAD é utilizada para remover partículas sólidas que se encontram suspensas em um líquido, normalmente água, sendo, por isso, classificada como uma operação de desaguamento, no conceito utilizado no tratamento de minérios. A separação entre o sólido e o líquido se dá pela interação entre bolhas de ar e partículas, resultando na geração de agregados formados por partículas e bolhas de ar que ascendem num tanque e é removido por transbordo.

Uma vez que tais agregados têm densidade menor que a do meio aquoso, conforme o Princípio de Arquimedes, eles tendem a flutuar e, dessa forma, são separados e retirados por transbordo ou raspagem. É importante ressaltar, todavia, que não existe seletividade nessa separação, isto é, se existirem várias espécies de sólidos presentes na suspensão, todos terão a mesma probabilidade de ser removidos.

É comum o equívoco do termo FAD com o tipo de flotação convencional chamado de *froth flotation* (FF) (flotação em espuma), gerando confusões teóricas (conceituais) e práticas (de aplicação). Por isso, faz-se necessário enfatizar as diferenças entre FAD e FF.

O processo denominado FF é realizado para separar minerais úteis de minerais de ganga. Assim sendo, no domínio conceitual do tratamento de minérios, FF é classificada como operação unitária de concentração.

Nesse caso, a seletividade da separação é fundamental: partículas de minerais hidrofóbicos (naturalmente hidrofóbicos ou hidrofobizados pela ação de surfactantes) colidem com bolhas de ar e a elas se aderem, gerando agregados formados por partículas e bolhas que, também por obediência ao Princípio de Arquimedes, tendem a flutuar, desde que não sejam destruídos pela turbulência existente no sistema.

Partículas hidrofílicas (naturalmente hidrofílicas ou com sua hidrofilicidade reforçada pela ação de agentes depressores) colidem com bolhas de ar, mas não aderem, sedimentando no meio aquoso e, conseqüentemente, sendo removidas pelo fundo das células de flotação.

Tanto na FAD como na FF, os mecanismos de colisão e adesão entre partículas e bolhas caracterizam um fenômeno (não um processo) denominado “flotação verdadeira”. Todavia, uma vez que o material transbordado é composto de sólidos e um pouco de líquido, este pode conter partículas muito finas em suspensão que se reportaram ao produto flutuado, não pela ação das bolhas, mas pelo arraste realizado pelo fluido carregado pelas mesmas. Tal mecanismo indesejado é denominado de “flotação por arraste”.

Na FAD, o arraste ocasiona perda de líquido na fração que transborda. Na FF, o arraste traz para o produto flutuado partículas muito finas dos minerais que não se deseja flotar, ou seja, a ganga. Isto faz que se aumente o rendimento do processo, em prejuízo da seletividade.

Uma outra grande diferença existente entre FAD e FF reside na forma com que o ar é alimentado nos equipamentos:

a) No que diz respeito à FF, existem células aeradas (o ar, gerado por um compressor, é soprado para o interior do sistema) e subaeradas (o vácuo gerado pela rotação do impelidor succiona o ar para o interior do sistema);

b) No que concerne à FAD, o ar é dissolvido em água sob pressão (3atm) em um equipamento denominado saturador. Este está conectado à célula de flotação e a alimenta continuamente com a solução saturada de ar. Quando tal solução sai do saturador em direção à célula de flotação, ela sofre um alívio de pressão (de 3atm para 1atm), gerando bolhas de ar que, ao chegarem à célula de flotação, colidem com partículas e aderem às mesmas, propiciando sua levitação.

Toda operação unitária exhibe seu melhor desempenho para uma faixa particular de tamanho de partículas. No caso da flotação convencional (FF), via de regra, a máxima recuperação dos minerais de interesse é verificada numa faixa de diâmetro de partículas (d_p) que varia entre $37\mu\text{m} < d_p < 100\mu\text{m}$. Por outro lado, a FAD trabalha de maneira adequada com uma faixa de tamanho de partículas com diâmetros inferiores a $37\mu\text{m}$ ($d_p < 37\mu\text{m}$).

2.10 ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE NO ÁCIDO FOSFÓRICO

O solo é formado por fases líquida, gasosa e sólida. A fase sólida, por sua vez, é formada por compostos inorgânicos e orgânicos (YARIV e CROSS, 1979). Os compostos orgânicos, húmus ou ácido húmico são oriundos de resíduos provenientes de depósitos sedimentares de organismos e de vegetais em decomposição (SILVA, 1994).

Baseado em sua solubilidade alcalina e ácida, as substâncias húmicas são usualmente divididas em três frações principais:

i – ácido húmico, porção que é solúvel em soluções alcalinas diluídas, mas que se precipita após acidificação durante a produção do ácido fosfórico;

ii – ácido fúlvico, que é aquela fração húmica que permanece na solução aquosa acidificada. A presença desse material pode ser detectada por redução da magnitude da tensão superficial do ácido fosfórico que, na ausência de matéria orgânica dissolvida, apresenta valor de 63,7 mN/m (conforme resultados apresentados no Capítulo 4);

iii – fração orgânica do solo que não pode ser extraída nem por soluções ácidas e nem por soluções alcalinas, isto é, material sólido precipitado durante reações químicas que ocorreram na formação do solo e não durante a fabricação do ácido fosfórico.

Estruturalmente as três frações húmicas são similares, diferindo no peso molecular e predominância de grupos funcionais (hidroxila, fenol e carboxila). A fração oriunda do ácido fúlvico tem baixo peso molecular e maior quantidade de oxigênio contido no grupo funcional por unidade de peso do que o ácido húmico e a fração insolúvel.

A estrutura e propriedades químicas da fração insolúvel são similares à dos ácidos húmicos. Sua insolubilidade é oriunda da forte combinação com componentes inorgânicos do solo. A fração húmica é resistente à degradação microbiana. Em solos desenvolvidos, esse grupo forma 85 a 90% da quantidade total de compostos orgânicos no solo.

Esses compostos, os quais agem como trocadores de íons, formam sais solúveis e insolúveis em água e complexos com íons de metal e interagem com minerais argilosos, conforme ilustra o exemplo da Reação 2.5. Essas reações e as propriedades dos produtos formados são de importância considerável para as propriedades dos coloides do solo (YARIV e CROSS, 1979).

Reação 2. 5

Fonte: Yariv e Cross (1979)

2.11 REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Os principais processos de remoção da matéria orgânica presente no concentrado de rocha fosfática de origem sedimentar são: por via seca, utilizando o processo de queima em forno industrial, à temperatura acima de 800 °C ou, por via úmida, com a digestão dessa matéria orgânica com ácido sulfúrico ou nítrico a quente (temperatura acima de 100 °C), demandando um intervalo de tempo muito superior ao de fabricação do ácido fosfórico industrial. Daí se conclui que esses processos são inviáveis economicamente e a utilização desse concentrado, após qualquer um desses tratamentos, na produção de ácido fosfórico, é bastante inviável, haja vista que suas características físicas e químicas ficarão alteradas.

No processo de produção de ácido fosfórico são utilizados ácido sulfúrico, nítrico ou clorídrico, concentrado de rocha fosfática, de origem ígnea ou sedimentar, água e aquecimento. O processo consiste na reação química do ácido sulfúrico diluído com o concentrado de rocha fosfática à temperatura entre 65 e 150 °C, temperaturas essas que variam de acordo como o tipo de cristal de sulfato de cálcio que se pretende gerar para melhorar a eficiência no processo de filtração e de lavagem da torta.

A característica do ácido fosfórico produzido utilizando um concentrado de rocha fosfática de origem sedimentar é de cor escura caracterizando a presença de matéria orgânica. A matéria orgânica insolúvel em meio ácido precisa ser removida para que o ácido fosfórico siga para o processo de purificação.

Os processos de separação sólido/líquido da matéria orgânica insolúvel presente no ácido fosfórico como o de osmose reversa, nanofiltração e ultrafiltração são caros e, por isto, inviáveis para serem aplicados. Já outros processos de separação disponíveis como o de filtração, microfiltração, decantação e

centrifugação são inviáveis pelo fato desse ácido ser muito viscoso e a matéria orgânica ser muito fina e pouco densa, o que prejudica sua remoção devido a lentidão desses processos.

Há o processo de extração da matéria orgânica do ácido fosfórico purificado com peróxido de hidrogênio onde se utiliza temperatura entre 100 e 150 °C por um tempo entre uma e quatro horas, o qual foi alvo de patente (MOBIL OIL CORPORATION, 1984), e que não faz parte da linha de pesquisa proposta nessa tese.

A matéria orgânica é prejudicial no processo de produção de ácido fosfórico, dificultando a cristalização de sulfato de cálcio, na filtração e na recristalização do sulfato de cálcio hemihidrato para dihidrato e, também, é responsável pela geração de espuma (SILVA, 1994 e 2000).

Todos estes inconvenientes apontam para a necessidade de se utilizar processo barato e robusto para remoção da matéria orgânica particulada existente no ácido fosfórico de pureza industrial.

Então fica a possibilidade de sua remoção utilizando o processo de flotação por ar dissolvido, por ter investimentos bem abaixo dos outros processos de separação possíveis, instalação compacta, baixa frequência de manutenção e, o mais importante, sem modificar as características físicas e químicas do ácido fosfórico.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são abordados os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento desta tese de doutorado.

3.1 MATERIAIS

O ácido fosfórico utilizado neste estudo é de pureza industrial (AFPI) e foi fabricado a partir de concentrado de apatita de origem sedimentar (Marrocos). Suas características são apresentadas na Tabela 3.1 e comparadas com as de AFPI tipicamente processados pela Fosbrasil. Sua característica física mais evidente é a coloração escura, conforme ilustra a Figura 3.1.

Tabela 3. 1 – Caracterização física e química do AFPI típica e do AFPI utilizado.

Caracterização	AFPI (típica) (*)	AFPI (utilizado na tese) (**)
Densidade absoluta kg/m ³ (26° C)	1750	2020
Viscosidade (Pa.s a 20 °C)	-	1,94 x 10 ⁻²
Tensão superficial mN/m (25 °C)	n.a.	55,16
TOC (ppm) (**)	211	459
P ₂ O ₅ (%)	59,26	59,84
Ca (ppm)	218	310
As (ppm)	10	11
SO ₄ (%)	0,62	n.a.
F (%)	0,27	n.a.
Al (%)	0,23	< 0,1
Fe (%)	0,27	< 0,5
Mg (%)	1	< 0,5
Pb (ppm)	4,8	< 0,2
Ba, Cd, Mn, Ni, V (ppm)	251	n.a.
Co, Cr (ppm)	334	n.a.
Zn (ppm)	403	n.a.
(*) Laboratório de controle de qualidade da Fosbrasil.		
n.a. = não analisado.		

Fonte: (*) Fosbrasil (2010), (**) Autor PINI (2012).

Figura 3. 1 – Aspecto do AFPI.
Autor: PINI (2012).

Pelos resultados apresentados na Tabela 3.1, pode-se comparar as características físicas e químicas do ácido marroquino (AFPI-M) com as de outros ácidos tipicamente processados pela Fosbrasil (AFPI). O AFPI-M é mais denso (2020 kg/m^3 x 1750 kg/m^3), mais rico em matéria orgânica (459ppm x 211ppm) e em cálcio (310ppm x 218ppm) do que o AFPI. Por outro lado, o AFPI apresenta coloração mais clara, e maiores teores de alumínio, magnésio e chumbo.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Ensaio de FAD

Ensaio de flotação por ar dissolvido foram executados em célula ilustrada na Figura 3.2, na qual se observam duas unidades constituintes: um vaso saturador de ar (altura = 52 cm, diâmetro interno = 8 cm) construído em aço inoxidável para resistir à ação corrosiva do ácido fosfórico e um vaso de flotação (altura = 50 cm, diâmetro interno = 8 cm), que é dotado de uma válvula de entrada de ácido contendo ar dissolvido e uma válvula de saída para amostragem do ácido tratado e/ou seu descarte após conclusão do teste. O sistema de depressurização do vaso saturador é composto de uma placa com um orifício de 1,5 mm de diâmetro; mangueira de 0,6 cm de diâmetro e um adaptador para tal mangueira.

Figura 3. 2 – Equipamento de FAD.
Autor: PINI (2012).

Os ensaios de FAD foram realizados à temperatura de 20 °C de acordo com o seguinte procedimento:

- i. Antes de iniciar a flotação, verificava-se se o flange superior do vaso de saturação estava devidamente fechado, bem como as válvulas de entrada de ar e de saída de AFPI;
- ii. Alimentava-se o vaso saturador com 2.400cm³ de AFPI;
- iii. Cerravam-se as válvulas de saída de ar e entrada do AFPI;
- iv. Saturava-se o AFPI com ar comprimido por 90 minutos, após atingir uma pressão de saturação de 3,5kgf/cm²;
- v. Injetavam-se 500cm³ de AFPI (previamente saturado com ar) no vaso de flotação contendo 500cm³ de AFPI, permitindo que o processo de flotação ocorresse por até 60 minutos;
- vi. Passados os 60 minutos, realizava-se amostragem do *overflow*, *underflow* e da alimentação do vaso de flotação, que eram submetidos a análises químicas de metais (Seção 3.2.5) e de TOC (Seção 3.2.6);

A remoção (R) percentual das impurezas (carbono orgânico total (TOC), Mg, As e sulfato) foi calculada em função dessas impurezas presentes no *overflow*, de acordo com a Equação 3.1.

Equação 3. 1

$$\% R = \left[\left(\frac{T_o \times V_o}{T_c \times V_a} \right) \times 100 \right]$$

Onde:

T_o = Teor de TOC analisado no *overflow*

V_o = Volume de *overflow* flotado

T_c = Teor da alimentação calculado no balanço de massa

V_a = Volume de AFPI alimentado no ensaio (1000mL)

As amostragens da camada de *scum* formada, no *overflow*, foram realizadas com o auxílio de uma pipeta e uma pera. Nas amostras coletadas foram analisados os teores de carbono orgânico total (TOC), magnésio, sulfato e arsênio.

Devido ao fato do AFPI apresentar coloração muito escura, não foi possível observar o que ocorre durante os ensaios de FAD. Desse modo, para exemplificar como funciona esta técnica, realizaram-se ensaios com água, como ilustra a Figura 3.3.

Figura 3. 3 – Evolução das bolhas de ar em meio aquoso no vaso de flotação.
Autor: PINI (2012).

Observa-se na Figura 3.3 que a coluna 1 se refere ao vaso de flotação isenta de água saturada de ar dissolvido. A coluna 2 mostra o início da injeção de água saturada com ar dissolvido no vaso de flotação. A coluna 3 ilustra o término da injeção de água saturada com ar dissolvido no vaso de flotação, enquanto que a coluna 4 demonstra a evolução das bolhas no vaso de flotação. A coluna 5 mostra o vaso de flotação com a parte inferior da solução já isenta de bolhas enquanto que a coluna 6 ilustra o vaso de flotação com mais da metade da solução isenta de bolhas. A coluna 7 mostra o término da evolução das bolhas no vaso de flotação.

O método utilizado para a medição de tamanho das bolhas geradas na saída do vaso saturador consiste na passagem de um feixe de raio laser pela amostra líquida a ser analisada, em seguida, passa por um colimador (instrumento auxiliar para efetuar a colimação), atingindo a bolha e parte dele é difratado por uma lente, enviando sinais para o detector (RAMALHO, OLIVEIRA, 1999; COUTO et al., 2009). Esse equipamento, o Mastersizer 2000 da Malvern, mostrado na Figura 3.4 analisa tamanho de partículas e de bolhas entre 0,02 e 2000 μm de diâmetro.

A leitura da análise de tamanho de bolhas geradas no AFPI não pôde ser realizada pelo fato de o raio laser não atravessar o ácido para a leitura do *background* em razão de sua viscosidade ser muito alta ($1,94 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$ a 20°C), impedindo sua passagem. Optou-se por realizar diluição prévia do AFGG, em água destilada, de 20 e 40% (v/v). Desta forma foi possível realizar essas análises.

Figura 3. 4 – Instrumento de análise de tamanho de bolha e de partícula *Mastersizer* 2000.
Autor: PINI (2012).

O equipamento utilizado neste estudo para analisar tamanho de partículas existentes nas amostras geradas nos ensaios de FAD foi o Zetasizer (modelo: 1000HS/3000HS) de marca Malvern que utiliza o recurso de raio laser, representado pela Figura 3.5, que tem sensibilidade de analisar partículas de tamanho entre 0,8 a 300 μ m de diâmetro.

Figura 3. 5 – Instrumento de análise de tamanho de partículas *Zetasizer* 3000.
Autor: PINI (2012).

Antes do início das análises de tamanho de partícula no Zetasizer 3000, definiu-se a temperatura (20 °C) e o número de leituras ideais para cada amostra (100 leituras por minuto) que durava em média 45 minutos. A amostra, em solução, era colocada em uma cubeta que era inserida num porta-amostra para a leitura do tamanho de partícula fornecida pela média dos resultados obtidos da varredura de leituras realizadas nas amostras.

Os resultados das medições foram tabulados em planilha que contém os diâmetros acompanhados de sua respectiva frequência, o que resulta numa distribuição ampla de tamanhos. O diâmetro médio de Sauter (Equação 3.2) e a média ponderada da distribuição (Equação 3.3) podem representar tais distribuições.

Equação 3. 2

$$d_{32} = \frac{\sum f_i \times d_i^3}{\sum f_i \times d_i^2}$$

Equação 3. 3

$$d = \frac{\sum d_i f_i}{\sum f_i}$$

3.2.2 Medida de tensão superficial do AFPI

Medidas de tensão superficial do AFPI foram realizadas pelo método de Wilhelmy à temperatura de 25 °C. Tal método utiliza uma placa de platina com formato e dimensões definidas que é constituída de uma superfície rugosa. A base desta placa é colocada em contato com a superfície do líquido que está sendo analisado, o qual avança pela mesma, puxando-a para seu interior pela ação da força de Wilhelmy (F_w).

A força utilizada para puxar a placa ao interior do líquido é contrabalançada e medida pelo instrumento quando este retorna à posição em que fora iniciada a análise, ou seja, para a superfície da amostra.

O valor da tensão superficial foi obtido diretamente pelo instrumento e foi expresso em mN/m. Após a realização de 50 medidas, calculou-se a média aritmética. O instrumento utilizado para medir a tensão superficial das amostras de ácido fosfórico foi o tensiômetro, de marca *Krüss*, modelo K-12, ilustrado na Figura 3.6.

Figura 3. 6 – Tensiômetro.
Autor: PINI (2012).

3.2.3 Separação de matéria orgânica particulada do AFPI

Para realizar a identificação e caracterização da matéria orgânica particulada presente no AFPI foi necessária a sua separação. O método utilizado inicialmente, para a sua separação, foi por centrifugação com a centrífuga marca Excelsa II – FANEM modelo 206 BL, visto que, por filtração, não foi possível. Foram testadas rotações de 1800rpm e 2500rpm por um tempo de até três horas, não ocorrendo a decantação desejada.

Como o objetivo era a separação da matéria orgânica presente no AFPI para sua caracterização química e física, optou-se por diluir este ácido em água destilada visando baixar a densidade para 1200 kg/m^3 (26°C), e permitir a decantação deste sólido que ocorreu após vinte e quatro horas. Após esse período, retirou-se o sobrenadante límpido e o sólido foi lavado com jatos de água destilada, com o

auxílio de uma pissete, para eliminar o AFPI impregnado, submetendo a polpa gerada dessa lavagem à decantação por um prazo de vinte e quatro horas.

Após cinco lavagens desse sólido, recolheu-se a polpa em tubos de vidro e, após vinte e quatro horas, tempo necessário para a decantação total, o sobrenadante foi retirado com o auxílio de conta gotas de plástico e o sólido seco a temperatura ambiente, conforme mostra a Figura 3.7.

Figura 3. 7 – AFPI diluído e matéria orgânica decantada.
Autor: PINI (2012).

Repetiu-se a operação até obter massa suficiente de sólido para análise química, conforme ilustra a Figura 3.8.

Figura 3. 8 – Matéria orgânica separada.
Autor: PINI (2012).

3.2.4 Método de análise dos compostos orgânicos

Para a identificação dos compostos orgânicos presentes no AFPI recorreram-se aos equipamentos de análises químicas como o cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa e ao microscópio eletrônico de varredura.

O cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa modelo GCMS QP 5050A de marca SHIMADZU, ilustrado na Figura 3.9 e o espectrofotômetro no infravermelho com a transformada de Fourier, foram utilizados para identificar os compostos orgânicos solúveis no AFPI. Esse método de análise utilizou a extração direta da amostra com éter etílico sem reações químicas obtendo o espectrograma no infravermelho.

O microscópio eletrônico de varredura dotado de sistemas de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) foi utilizado para dois propósitos:

- i. Ilustrar com fotos o material orgânico particulado existente no AFPI;
- ii. Para auxiliar o processo de identificação da matéria orgânica.

Para o acompanhamento dos resultados dos ensaios de flotação foram utilizados os recursos de instrumentos de laboratório para analisar arsênio, magnésio e sulfato e de análises químicas via úmida clássica para analisar TOC.

Figura 3. 9 – Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa.
Autor: PINI (2012).

As regiões espectrais utilizadas nas análises químicas instrumentais foram as que estão entre o ultravioleta próximo e o infravermelho próximo, ou seja, entre 200 e 900nm (EWING, 1972).

Dentre essas regiões espectrais, os instrumentos analíticos utilizados para o controle químico deste estudo foram: o espectrômetro de absorção atômica, espectrômetro no infravermelho e o cromatógrafo a gás acoplado no espectrômetro de massa.

3.2.5 Análise química de metais

Análises químicas de magnésio e de arsênio no AFPI e nas amostras geradas nos ensaios de FAD foram realizadas por espectrômetro de absorção atômica de marca *Varian*, modelo *SPECTRAA 220 Fast Sequential*.

A técnica analítica de espectrometria de absorção atômica é utilizada em análises químicas de amostras no estado físico líquido para identificar e quantificar metais. A determinação consiste na solubilização da amostra com ácido nítrico concentrado, seguindo o procedimento de análise química onde é utilizada uma lâmpada de catodo oco do elemento químico a ser analisado e as leituras das

amostras são comparadas com a curva de soluções padrões desse elemento químico, obtendo-se, desta maneira, a concentração do elemento analisado.

Esse equipamento gera a luz do comprimento de onda característico do elemento químico a ser analisado (lâmpada de catodo oco); um nebulizador para a formação de névoa; bico queimador específico, monocromador para separar a luz característica do comprimento de onda do elemento químico analisado; sistema ótico para direcionar a luz da fonte dessa população de átomos ao monocromador; detector de luz sensível; e um dispositivo eletrônico que mede a resposta do detector e traduz essa resposta em medida analítica (BENNETT & ROTHERY, 1983; PUNGOR, 1994; EWING, 1972).

3.2.6 Análise química de TOC

O parâmetro de controle da matéria orgânica presente no AFPI que é adotado pela indústria química é a determinação via úmida clássica de TOC. Essa análise é um conjunto de manipulações e de preceitos destinados a proporcionar o conhecimento da composição química de uma substância ou de uma mistura de substâncias (SENISE, 1993). Esse método é baseado, e, adaptado, do método da determinação de demanda química de oxigênio (DQO) (RAND et al., 1976).

Esse método analítico, utilizado pelo laboratório da Fosbrasil, é complexo e minucioso. Necessita de muita prática e atenção, pois, pode haver a contaminação da vidraria, que é utilizada na marcha analítica, mascarando os resultados. No método ocorrem reações químicas simultâneas de oxidação e redução, em que os reagentes químicos utilizados são o ácido sulfúrico, sulfato ferroso amoniacal e o dicromato de potássio.

Consiste em analisar 1g de AFPI em erlenmeyer de 250mL e adicionar 10mL de água destilada, 15mL de solução de bicromato de potássio 0,025N, e, lenta e cuidadosamente, 25mL de ácido sulfúrico p.a.; tampar o erlenmeyer e, após 1h, ferver a mistura por 15 min, adicionar 75mL de água deionizada e deixar esfriar.

Após resfriamento completo da solução, adicionar 15mL de solução de sulfato ferroso amoniacal 0,03N; quatro gotas de difenilamina sulfonato de bário e titular com solução de bicromato de potássio 0,025N até viragem para cor roxa. Repetir o

mesmo procedimento para análise de um branco com todos os reagentes utilizados na análise química menos a amostra de ácido fosfórico. Os cálculos dos resultados de TOC são expressos em ppm pela Equação 3.4:

Equação 3. 4

$$\text{mL de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0,025N gasto na amostra} \times \text{mL de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0,025N no branco} \times 75/\text{p.a.}$$

Onde: 15 = mL de bicromato de potássio 0,025 N adicionado
 200 = ppm de oxigênio/mL de bicromato de potássio 0,025 N
 75 = mg de carbono reagido com o volume, em mL, da solução de bicromato de potássio 0,025 N
 p.a. = peso da amostra (g)

3.2.7 Determinação da velocidade de ascensão das bolhas no vaso de flotação

A velocidade de ascensão das bolhas geradas pelo sistema FAD no vaso de flotação foi determinada por meio da medida do intervalo de tempo gasto por uma população de bolhas percorrerem uma distância de 10 cm.

Devido à coloração escura do AFPI, que impedia a visualização da ascensão das bolhas, utilizou-se ácido fosfórico de pureza analítica.

3.2.8 Determinação da densidade absoluta

As análises de densidade absoluta do AFPI foram realizadas à temperatura de 26 °C, em triplicata, por picnometria. O resultado final constitui a média aritmética das três medidas.

Determinações de densidade foram realizadas também em água destilada, ácido fosfórico de grau alimentício (AFFG), assim como *underflow* e *overflow* de alguns ensaios de FAD realizados com o AFPI.

3.2.9 Deteminação da viscosidade dinâmica

Viscosidade dinâmica do AFPI, AFFG e da água destilada foi determinada por meio de medidas da taxa de cisalhamento versus taxa de deformação à temperatura de 20 °C. A viscosidade dinâmica constitui a inclinação da reta.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO AFPI E SUA IMPLICAÇÃO NO PROCESSO FAD

Resultados de tensão superficial, densidade absoluta e viscosidade do AFPI e outros líquidos utilizados para comparação são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros físicos.

Líquidos	Tensão superficial (mN/m) (25 °C)	Densidade absoluta (kg/m ³) (26 °C)	Viscosidade dinâmica (Pa.s) (20 °C)
AFPI	55,2	2020	$1,94 \times 10^{-2}$
Ácido fosfórico p.a.	n.d.	1690	$1,73 \times 10^{-2}$
Água Destilada	72,1	1000	1×10^{-3}
AFFG	63,7	1740	n.d.

n.d.: não determinado.

As propriedades físicas e químicas do ácido fosfórico p.a. encontram-se no Apêndice A

Pela magnitude da tensão superficial da água destilada 72,1 mN/m, mostrada na Tabela 4.1, infere-se que as medidas referentes ao ácido fosfórico foram confiáveis, visto que o valor determinado na água é próximo daquele que é esperado para tal substância nesta mesma temperatura (RABOCKAI, 1979). Por outro lado, a tensão superficial do AFPI (55,2 mN/m) é muito inferior àquela que caracteriza o AFFG (63,7 mN/m). Tal diferença constitui um forte indicativo de que o AFPI contém substâncias tensoativas em sua composição. Tais substâncias são muito provavelmente oriundas das reações de solubilização da matéria orgânica presentes no concentrado de apatita de origem sedimentar. Esta solubilização provavelmente ocorreu durante o processo de fabricação do ácido fosfórico (Seção 2.1).

A porção solúvel da matéria orgânica se dissolveu no ácido, enquanto que porção insolúvel permaneceu na forma sólida, conforme apresentado na Seção 4.2. Outro aspecto que merece discussão é o fato da interação partícula/bolha (Seção 2.3) ser afetada devido à superfície da bolha ser deformável (ausência de

surfactantes adsorvidos na interface líquido/gás) ou não deformável (na presença de tensoativos). A mais baixa tensão superficial do AFPI sugere que as bolhas geradas pelo sistema FAD exibem superfície imobilizada pela presença de surfactantes.

Quando bolhas pequenas ascendem em um líquido por escoamento laminar, a viscosidade dinâmica do meio influencia a magnitude da velocidade ascensional, trazendo importantes consequências no que diz respeito à interação entre bolhas e partículas (Seção 2.3). Na Tabela 4.1 observa-se que a viscosidade do ácido fosfórico de pureza analítica ($1,73 \times 10^{-2}$ Pa.s a 20°C) é muito superior à da água (aproximadamente 1×10^{-3} Pa.s a 20°C). Daí pode-se ponderar que a velocidade ascendente das bolhas no ácido fosfórico deva ser muito menor do que no meio aquoso.

De fato, os resultados de medidas de velocidade ascendente de um fluxo de bolhas (*bubble swarm*) no AFFG (3×10^{-2} m/s a 20°C) versus água (17×10^{-2} m/s a 20°C) e que são apresentados na Tabela 4.2 corroboram a influência da viscosidade do líquido na velocidade ascensional das bolhas no mesmo. É importante lembrar que tais medidas foram realizadas de acordo com experimentos descritos na Seção 3.2.7.

Tabela 4.2 – Velocidade ascensional de bolhas de ar

Meio Líquido	Velocidade das bolhas (m/s)
Água destilada	(17×10^{-2})
AFFG	(3×10^{-2})

Por outro lado, a viscosidade do AFPI ($1,94 \times 10^{-2}$ Pa.s a 20°C) é ainda superior à do ácido fosfórico p. a. ($1,73 \times 10^{-2}$ Pa.s a 20°C), indicando que a presença das impurezas existentes no AFPI contribuíram para o aumento da sua viscosidade.

Com relação à densidade absoluta verifica-se na Tabela 4.1 que o AFPI (2020 kg/m^3) é mais denso do que o AFFG (1740 kg/m^3) indicando a existência de impurezas que se encontram incorporadas a sua constituição, entre elas a matéria orgânica solúvel e insolúvel que, juntas, contribuem para o valor de 447ppm de TOC. No que concerne ao material particulado, resultados de experimentos descritos na

Seção 3.2.3, informam a existência de material particulado suspenso no AFPI (Figura 4.1).

Conforme ilustrado na Figura 4.1, o material orgânico particulado existente no AFPI pode ser representado por placas. Tal hábito placóide é característico de outras substâncias naturalmente hidrofóbicas, como grafita, talco e ouro nativo.

Figura 4.1 – Imagem gerada pelo MEV da matéria orgânica insolúvel presente no AFPI.

As dimensões (70,2nm - 128,7nm) que são apresentadas na Figura 4.1 constituem apenas uma escala. O material analisado sofreu agregação, uma vez que foi previamente seco para ser inserido no MEV.

As partículas presentes no AFPI apresentam distribuição de tamanho ilustrada na Figura 4.2, conforme descrito na Seção 3.2.1.

Figura 4.2 – Análise do tamanho de partículas presentes no AFPI.

A Figura 4.2 apresenta a distribuição de tamanho de partículas suspensas no AFPI, onde se encontram valor mínimo de 0,1μm e valor máximo de 46μm. Pode-se representar tal distribuição através do diâmetro médio de Sauter (d_{32}), média aritmética simples ou ponderada dos diâmetros medidos. A magnitude dessas variáveis é apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Diâmetros de partículas suspensas no AFPI.

Diâmetros considerados	Magnitude (μm)
Sauter (d_{32})	34,5
Média aritmética ponderada	3,97
Média aritmética simples ± desvio padrão	8,3 ± 12

Na Tabela 4.3, comparando-se o diâmetro de Sauter (d_{32}) da distribuição (34,5μm) com a média ponderada (3,97μm) e aritmética simples (8,3μm) verifica-se uma grande discrepância de resultados entre o diâmetro de Sauter (d_{32}) e os diâmetros médios. Esta discrepância pode ser explicada pelo hábito placóide das partículas. Os resultados dos diâmetros das partículas, quando transformados em

diâmetro de Sauter, consideram as placas (forma das partículas reais) como se fossem esferas (forma das partículas ideais), causando distorção nos resultados.

É importante também ressaltar que a dimensão mínima das partículas que foi medida no MEV (Figura 4.1) é da ordem de $0,2\mu\text{m}$ e que o tamanho mínimo apresentado pela distribuição de tamanhos exibida na Figura 4.2 é da mesma ordem de grandeza ($0,1\mu\text{m}$). Daí se conclui que os diâmetros médios de $3,97\mu\text{m}$ (média aritmética ponderada) e $8,3\mu\text{m}$ (média aritmética simples) da distribuição de tamanhos (Figura 4.2) são os resultados de intensa agregação das pequenas placas de matéria orgânica no seio do AFPI.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO AFPI

A identificação dos compostos orgânicos solúveis presentes no AFPI foi realizada via análises químicas, utilizando-se cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa, enquanto que a identificação da matéria orgânica particulada do AFPI foi realizada com análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) via EDS e em difração e fluorescência de raios X.

4.2.1 Caracterização dos compostos orgânicos solúveis no AFPI

As análises químicas dos compostos orgânicos solúveis existentes no AFPI foram realizadas em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa, utilizando-se a extração em éter etílico e a identificação dos seus produtos via espectroscopia no infravermelho. Os cromatogramas e os espectrogramas de massa obtidos (Apêndices B e C) indicaram presença preponderante dos ácidos: isoftálico, ftálico, trimésico e metilisoftálico. Também se verificou traços de ácido benzóico, azeláico e metilftálico.

Com relação aos compostos orgânicos identificados como predominante (Apêndices B e C) o ácido isoftálico tem baixa densidade (1526 kg/m^3) é um isômero do ácido ftálico e insolúvel em água (Merck Brasil, 2011).

4.2.2 Caracterização do sólido presente no AFPI

Resultados de análises químicas realizadas por fluorescência de raios X do material particulado são apresentados na Tabela 4.4. Elas indicam a presença dos elementos: Fe (1245ppm) > S (360ppm) > Cu (183ppm) > Si (101ppm) > Br (67ppm) > P (44ppm). O método de análise por difração de raios X atestou a presença de matéria amorfa, assim como possível presença de quartzo como fase cristalina, conforme laudo de análise apresentado no Apêndice E.

Tabela 4. 4 – Análises químicas por fluorescência de raios X da matéria orgânica particulada presente no AFPI.

Elementos químicos detectados	Concentração (ppm)
Si	101
P	44
S	360
Fe	1245
Cu	183
Br	67

Análises químicas semi quantitativas de carbono e oxigênio presentes no material particulado foram realizadas por microsonda eletrônica de varredura em quatro partículas de tamanhos e formatos diferentes (Figura 4.1). Os resultados (Tabela 4.5) mostraram a presença predominante de carbono (26-68%) e oxigênio (30-59%), seguida de fósforo (1-9%), ferro (1-5%), assim como traços de potássio, cálcio, alumínio, titânio, silício, enxofre.

Tabela 4. 5 – Resultados de análises semi quantitativas realizadas por MEV-EDS.

Partículas Analisadas	%									
	C	O	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe
Partícula 4	36,29	52,16	0,55	-	6,19	"-	"-	"-	"-	4,81
Partícula 3	44,83	47,72	0,27	-	4,55	0,17	"-	"-	"-	2,46
Partícula 2	67,99	30,21	"-	-	1,45	0,24	"-	0,1	"-	"-
Partícula 1	25,79	59,17	0,76	0,88	9,03	1,45	0,23	0,1	1,64	0,95

4.3 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE BOLHAS GERADAS PELO SISTEMA FAD

Para medir o tamanho das bolhas geradas pelo sistema FAD no ácido fosfórico, partiu-se da premissa de que o AFPI não seria conveniente por possuir partículas sólidas suspensas em seu seio, haja vista os resultados apresentados na Figura 4.2. Para superar esta dificuldade, optou-se por utilizar o AFFG produzido pela Fosbrasil.

As primeiras tentativas de medida de tamanho de bolhas utilizando o AFFG também não foram coroadas de sucesso porque o líquido impedia a passagem do feixe de raios laser, não permitindo a correção de *background*. Para contornar o problema, diluiu-se progressivamente o AFFG em água destilada até que fosse possível realizar medidas confiáveis e reprodutivas. Este fato ocorreu com uma solução composta de 40% de AFFG e 60% de água destilada (v/v). Para efeito de controle, trabalhou-se também com a água destilada. Os resultados encontram-se compilados no Apêndice D.

Os resultados de tamanho de bolhas geradas na água destilada, na solução composta por 40% de ácido fosfórico e 60% de água e uma comparação entre ambas são apresentados nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente. Parâmetros que caracterizam ambas as distribuições (diâmetro de Sauter, média ponderada e média aritmética simples) são exibidos na Tabela 4.6.

Figura 4.3 – Distribuição do tamanho de bolhas (μm) geradas em água destilada.

Figura 4.4 – Distribuição do tamanho de bolhas (μm) geradas em AFGG diluído a 40%.

Comparando-se a distribuição de tamanho de bolhas na água destilada e no AFGG diluído geradas pelo sistema FAD (Figuras 4.3 e 4.5 e Tabela 4.6) observa-se que a distribuição de tamanho de bolhas em água apresentou moda, diâmetro médio (média aritmética simples e ponderada), muito superior ao da distribuição de bolhas obtida em ácido diluído (quase o dobro). Por outro lado, o diâmetro de Sauter de ambas as distribuições foi muito semelhante.

De fato, os pequenos diâmetros observados na distribuição de bolhas obtidas em AFGG diluído apresentam frequência muitíssimo baixa. Tal fator parece pesar no cálculo das médias, mas não influi, em grande extensão, na determinação do diâmetro de Sauter.

Figura 4.5 – Distribuição de tamanho de bolha gerada na água e no AFFG diluído em água destilada a 40% (v/v).

Tabela 4. 6 – Diâmetros representativos da distribuição de bolhas geradas pelo sistema FAD.

Parâmetros considerados	Diâmetro das bolhas (μm)	
	Medido em água	Medido em AFFG diluído (*)
Diâmetro de Sauter (d_{32})	62	74,6
Média aritmética ponderada	50	24,3
Média aritmética simples $\pm$ desvio padrão	(62 $\pm$ 37)	(32,6 $\pm$ 29,4)
Moda	46	17,38

(*) 40% AFFG + 60% água (v/v)

É importante também lembrar que a coalescência das bolhas imediatamente após sua geração é um fenômeno previsível e somente atenuado na presença de surfactantes, que formariam uma “calota” na interface líquido-gás, impedindo a coalescência das bolhas. Todavia, no sistema experimental desta tese, as medidas do diâmetro das bolhas foram executadas na ausência de surfactantes. Por outro lado, o AFPI que foi submetido aos ensaios FAD certamente continha substâncias surfactantes em sua composição (Seção 4.1).

Comparando-se a amplitude da distribuição do diâmetro de bolhas geradas pelo sistema FAD em água (20 – 140μm) versus bolhas geradas em uma célula mecânica de flotação convencional (600 – 1200μm), que foram reportadas por Shabalala e colaboradores (SHABALALA et al, 2011), verifica-se que o sistema FAD

produz bolhas com diâmetros muito menores do que aqueles produzidos em células mecânicas, conforme resultados exibidos na Tabela 4.7.

Tabela 4. 7 – Amplitude da distribuição de diâmetro de bolhas geradas pelo sistema FAD versus célula mecânica convencional.

Sistemas de flotação	Amplitude de diâmetros (µm)
FAD (USP)	20 – 140
Célula mecânica piloto (SHABALALA et al, 2011)	600 – 1200

4.4 DESEMPENHO DA FAD

O primeiro parâmetro a ser estudado foi a reprodutibilidade da remoção de matéria orgânica (TOC) via ensaios de FAD. Adotando-se um tempo de flotação de 60 minutos, realizaram-se três ensaios que apresentaram os resultados exibidos na Tabela 4.8. As reprodutibilidades das remoções de arsênio, magnésio e sulfato são apresentadas no Apêndice G.

Tabela 4. 8 – Reprodutibilidade da remoção de TOC nos ensaios de FAD

Ensaios	Remoção de TOC (%)
1º ensaio	8,9
2º ensaio	6,4
3º ensaio	12,1
Média	9,1 ± 3

Observa-se na Tabela 4.8 que a remoção de TOC com 60 minutos de flotação exibe média aritmética de 9% e erro relativo de 33%. Este alto erro relativo (ou desvio) pode ser atribuído ao método de determinação de TOC, visto que este se baseia numa titulação com solução de dicromato de potássio, onde o ponto final da viragem é detectado na primeira mudança de cor roxa escura para azul anil. Além

de não ser possível detectar tal mudança de cor de maneira inequívoca visto que a reversão de cor (azul anil para roxo escura) ocorre muito rapidamente. O analista inexperiente ou desatento nessa análise química adicionará mais solução de dicromato de potássio, modificando, dessa maneira, o resultado final do teor de TOC.

Variando o tempo de flotação e calculando a remoção de matéria orgânica (TOC) no AFPI temos os resultados apresentados na Figura 4.6, de onde se extrai a informação de que um tempo de 45 minutos é suficiente para atingir uma máxima remoção, que foi de 17,7%.

Figura 4.6 – Remoção de TOC versus tempo de FAD.

Definido o tempo ótimo de flotação em 45 minutos. O uso de surfactantes, variável importante em outros sistemas, foi evitado para não aumentar a carga de material orgânico no AFPI.

O Apêndice F mostra os resultados obtidos nos 78 ensaios de FAD realizados, bem como informações complementares.

Para avaliar o desempenho da FAD na remoção de contaminantes inorgânicos do AFPI, tomou-se o ensaio FAD 109 (realizado com 45 min de flotação) e foram analisados os teores de TOC, sulfato, arsênio e magnésio no *overflow* e *underflow* desse experimento, calculou-se a remoção dessas impurezas utilizando a

Equação 3.1. Os resultados são apresentados na Tabela 4.9. Com base nesses teores, calculou-se uma remoção de 17,7% para o arsênio, 18,2% para o magnésio e 18,5% para o sulfato. A remoção de arsênio foi idêntica à de TOC.

Tabela 4. 9 – Composição química da alimentação, *overflow* e *underflow* do ensaio FAD 109 e respectivas remoções de sulfato, arsênio, TOC, magnésio.

Amostra	SO ₄ %	As ppm	TOC ppm	Mg ppm
AFPI alimentação	0,72	9,59	436	6815
<i>Overflow</i>	0,71	9,10	413	6620
<i>Underflow</i>	0,72	9,70	441	6860
Remoção (%)	18,5	17,7	17,7	18,2

Tomando-se a amostra de *overflow* do ensaio FAD 109 e determinando-se o tamanho das partículas presentes em tal produto, é possível comparar sua distribuição de tamanhos de partículas com aquela que existia na alimentação da flotação (Figura 4.2). Tal comparação é ilustrada na Figura 4.7, onde se verifica uma distribuição de tamanho de partículas muito semelhante, visto que ocorre coincidência de picos de frequência relativa. Isto significa dizer que o processo FAD não alterou a distribuição de tamanho de partículas que o AFPI originalmente apresentava ou, em outras palavras, nenhuma classe de tamanho de partícula se reportou prioritariamente ao *overflow*, ou seja, nenhuma classe de tamanho teve maior probabilidade de colidir e aderir às bolhas.

Figura 4.7 – Distribuição de tamanho de partículas.

Para elucidar o mecanismo de remoção das partículas sólidas presentes no AFPI (alimentação da flotação) por intermédio das bolhas geradas pelo sistema FAD, construiu-se um gráfico que apresenta a distribuição do tamanho de bolhas versus distribuição do tamanho de partículas no *overflow* e alimentação da flotação.

Os resultados são apresentados na Figura 4.8, onde se observa que as bolhas geradas pelo sistema FAD (média aritmética ponderada = 24,1µm; diâmetro de Sauter = 74,6µm) são muito maiores do que as partículas a serem removidas (média aritmética ponderada = 3,97µm; diâmetro de Sauter = 34,5µm).

Tal discrepância pode ser também verificada com a distribuição de tamanho expressa em % de volume (e não em frequência relativa), conforme se observa na Tabela 4.10. Em ambos os casos parece que as bolhas são demasiadamente grandes para conseguir interagir com as partículas e removê-las do sistema. Este assunto será discutido com maior detalhe e rigor na Seção 4.5.

Figura 4.8 – Distribuição de tamanho de bolhas geradas no sistema FAD e de partículas no AFPI alimentação e no *overflow*.

Tabela 4. 10 – Tamanho de partículas no AFPI alimentação, *overflow* e *underflow* da FAD 109 e tamanho de bolhas no AFFG diluído a 40% em água destilada (v/v).

FAD 109 UNDER	FAD 109 OVER	AFPI Alimentação	Bolhas no AFFG dil	FAD 109 UNDER	FAD 109 OVER	AFPI Alimentação	Bolhas no AFFG dil
Tamanho (µm)				% Volume			
0,1	0,1	0,1	4,4	0	0	0.0	0,07
0,2	0,2	0,1	5	0	0	0.0	0,35
0,2	0,2	0,2	5,8	0	0	0.0	1,09
0,3	0,3	0,2	6,6	0	0	0.0	1,96
0,4	0,4	0,3	7,6	0,1	0	0.0	3,06
0,5	0,5	0,4	8,7	0,1	0	0,1	4,32
0,7	0,6	0,5	10	0,1	0,1	0,1	5,6
0,9	0,8	0,7	11,5	0,2	0,1	0,1	6,84
1,1	1,1	0,9	13,2	0,3	0,2	0,2	7,86
1,4	1,4	1,1	15,1	0,7	0,2	0,2	8,59
1,9	1,8	1,5	17,4	1,1	0,3	0,5	8,91
2,5	2,4	1,9	20	1,7	3,2	1,6	8,91
3,2	3,1	2,5	22,9	2,9	6,9	2,2	8,28
4,2	4,0	3,3	26,3	3,6	5,8	2,6	7,39
5,4	5,3	4,3	30,2	3,9	15,6	17,2	6,26
7,0	6,8	5,6	34,7	12,7	29,5	30,9	5,03
9,2	8,9	7,3	39,8	26,5	20,2	18,5	3,86
11,9	11,6	9,5	45,7	25,6	7,5	6,9	2,87
15,5	15,1	12,3	52,5	13,8	6	5,9	2,16
20,2	19,6	16,0	60,3	5,4	3,6	5,9	1,74
26,3	25,5	20,9	69,2	1,3	0,8	5,3	1,53
34,2	33,2	27,2	79,4	0	0	1,8	1,4
44,5	43,3	35,4	91,2	0	0	0.0	1,15
57,9	56,3	46,0	104,7	0	0	0.0	0,75
			120,2				0,14

Com relação à remoção das outras impurezas o magnésio, sulfato e arsênio observa-se na Figura 4.9 que ocorreu comportamento semelhante àquele verificado para TOC.

Figura 4. 9 – Remoção das impurezas pelo *overflow* da FAD.

4.5 EFICIENCIA DE COLISÃO NO SISTEMA FAD

Como se apresentou e discutiu na Seção 2.3, Yoon e Luttrell (1989) desenvolveram um modelo de colisão entre bolhas e partículas para sistemas caracterizados pelo fluxo de Stokes, isto é, onde o número de Reynolds das bolhas era muito menor do que 1 ($Re \ll 1$). Deste modo, para determinar a eficiência de colisão (E_C) pela Equação 2.7, é necessário, primeiramente confirmar se a condição $Re \ll 1$ se aplica ao sistema experimental desta tese. Para isto, calculou-se o número de Reynolds das bolhas, utilizando a Equação 2.5. Os dados que alimentaram estes cálculos estão resumidos na Tabela 4.11.

Tabela 4. 11 – Dados para calcular o número de Reynolds

Variáveis	Magnitude (unidade no SI)	Fonte
Velocidade das bolhas (*)	$3 \times 10^{-2} \text{ m/s}$	Tabela 4.2
Diâmetro das bolhas (*)	$2,4 \times 10^{-5} \text{ m}$	Tabela 4.7
Diâmetro das partículas (*)	$4 \times 10^{-6} \text{ m}$	Tabela 4.3
Densidade do AFPI	2020 kg/m^3	Tabela 4.1
Viscosidade dinâmica do AFPI (20 °C)	$1,94 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$	Tabela 4.1

(*) Valores médios

Utilizando as informações da Tabela 4.11, determinou-se o número de Reynolds das bolhas, pela Equação 2.5, obtendo-se o valor de 0,0008. Uma vez que este número satisfaz a condição $Re \ll 1$, deduz-se que o modelo de Yoon-Luttrell (1989) pode ser usado para estimar a eficiência de colisão (E_c) entre bolhas de ar e as partículas suspensas no AFPI. Para isto, deve-se fazer uso da Equação 2.7.

Levando os dados da Tabela 4.11 na Equação 2.7 é possível estimar uma eficiência de colisão de 0,04; isto é, $E_c = 0,04$; ou seja, 4%. Tal valor é muito baixo e se mostra coerente com outros reportados por outros modelos existentes na literatura (Figura 2.8) para partículas com diâmetro menor que $10 \mu\text{m}$.

Para que uma partícula seja removida do meio líquido pela interação com uma bolha de ar é necessário que ocorra, primeiramente, uma colisão entre ambas. Uma vez que a eficiência de colisão média entre as bolhas do sistema FAD e as partículas existentes no AFPI apresenta um valor muito baixo ($E_c = 0,04$), mesmo que a matéria orgânica exiba um grau de hidrofobicidade adequado para a adesão, sem a colisão, partículas e bolhas não se aproximarão e a flotação fatalmente apresentará um baixo desempenho. O mau desempenho da FAD na remoção de matéria orgânica (e também arsênio, magnésio e sulfato) pode ser explicado por esta limitação de caráter hidrodinâmico.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

Dentro do universo desta investigação, é possível concluir:

1. Quanto a suas propriedades físicas, o ácido fosfórico de pureza industrial (AFPI), que constitui o objeto dessa tese, é um líquido de coloração escura que apresenta de 2020 kg/m^3 e viscosidade dinâmica de $1,94 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$ a 20°C maiores que as do ácido fosfórico de pureza analítica com densidade de 1690 kg/m^3 e viscosidade dinâmica de $1,73 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$ a 20°C . Por outro lado, o AFPI exibe tensão superficial de $55,2 \text{ mN/m}$ a 25°C inferior à do AFGG de $63,7 \text{ mN/m}$ a 25°C , indicando a presença de impurezas com propriedades tensoativas dissolvidas em seu meio.

2. A composição química do AFPI constitui um indicativo para as impurezas que se encontram presentes em sua composição. Dentre elas, destaca-se a matéria orgânica (447ppm de carbono orgânico total - TOC) que pode estar dissolvida no líquido ou suspensa na forma de partículas sólidas.

3. As partículas de matéria orgânica suspensas no AFPI apresentam hábito placóide e composição química onde predominam oxigênio (30-59%) e carbono (26-68%), acompanhada de fósforo (1-9%), ferro (1-5%) e ainda traços de cálcio, alumínio, titânio, silício e enxofre. Sua distribuição de tamanho pode ser caracterizada por um tamanho médio de $4\mu\text{m}$ (média ponderada). O diâmetro médio de Sauter da distribuição de tamanhos é de $35\mu\text{m}$, valor este que contém o viés de se considerar esféricas partículas de hábito placóide. Um dos objetivos desta tese foi o de remover essas partículas do AFPI utilizando a FAD.

4. A matéria orgânica dissolvida no AFPI é constituída por ácidos carboxílicos cuja cadeia hidrocarbônica é aromática, como o ácido isoftálico, ftálico, trimésico e metil isoftálico. Trata-se de espécies que contêm uma parte polar (carboxila) e outra

apolar (cadeia hidrocarbônica aromática), indicando a menor tensão superficial exibida pelo AFPI quando comparada à do AFGG.

5. Para remover matéria orgânica particulada do AFPI, estudou-se a viabilidade técnica do uso do processo de FAD, em escala de laboratório, saturando-se a amostra de AFPI com ar, com pressurização máxima de $3,5 \text{ kgf/cm}^2$ que dissolvia o ar no ácido. Após despressurização, ocorria geração espontânea de bolhas cuja distribuição de tamanhos pode ser caracterizada por uma moda de $17,4\mu\text{m}$. Média aritmética ponderada de $24\mu\text{m}$ e média aritmética simples de $33\mu\text{m}$ acompanhada de um alto desvio padrão $29\mu\text{m}$ que sinaliza uma grande dispersão em torno da média. O diâmetro médio de Sauter desta distribuição é de $75\mu\text{m}$. É importante ressaltar que tais valores foram obtidos por meio de medidas realizadas no AFGG diluído a 40% em água destilada (v/v) e que o diâmetro de bolhas geradas nos ensaios de FAD onde foi utilizado o AFPI poderá ser diferente.

6. Ensaios de FAD realizados em vários intervalos de tempo indicaram que a remoção máxima de impurezas (TOC, magnésio, arsênio e sulfato) ocorreu em 45 minutos de flotação. A remoção máxima de TOC foi de 17,7%, indicando que a FAD não é adequada para remover matéria orgânica do AFPI. Esta conclusão pode ser estendida para outras impurezas (inorgânicas), como magnésio, arsênio e sulfato.

7. Utilizando-se os valores médios da distribuição de tamanho de bolhas ofertadas pelo sistema FAD e das partículas orgânicas presentes no AFPI, foi possível estimar um valor para a eficiência de colisão (E_C) entre bolhas e partículas, utilizando o modelo de Yoon-Luttrell. O baixo valor obtido ($E_C = 0,04$, ou seja, 4%) indica que o tamanho das bolhas presentes no sistema de flotação não era compatível com o tamanho das partículas que se desejava remover. A baixa taxa de colisão (0,04) provavelmente impediu que as partículas se aproximassem das bolhas e, com isto, pudessem ser por elas coletadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAMSON, J. Collision rates of small particles in a vigorously turbulent fluid. **Chemical Engineering Science**, v. 30, p. 1371-1279, 1975.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Manual para atendimento e emergências com produtos perigosos**. 5. ed. São Paulo: Departamento Técnico/ Comissão de Transportes, 2006. 288 p.

AMARAL, A. J. R. Geologia do fosfato. In: BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Principais depósitos minerais do Brasil**. Brasília: DNPM, 1997. v. 4c, p. 3-16.

AMATO, T; EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. E.; DAHLQUIST, J.; HEDBERG, T. DAFRapid: the integrated approach to dissolved air flotation. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.:s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

AMR, M. A.; MOHSEN, H. T.; ZAHRAN, N. F.; HELAL, A. I. Quantification of heavy metals in clay by dry plasma laser ablation – ICP-MS. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 268, p. 66-72, 2007.

AQUINO, J. A.; OLIVEIRA, M. L. M.; FERNANDES, M. D. Flotação em coluna. In: TRATAMENTO de minérios. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq/MCT, 1998. Cap. 10, p. 435-476.

BENNETT, P. A.; ROTHERY, E. Basic principles. In: _____. **Introducing atomic absorption analysis**. Mulgrave: Varian Techtron Pty, 1983. p. 3-7.

BUTT, H. J. A technique for measuring the force between a colloidal particle in water and bubble. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 166, p. 109-117, 1994

CAPPONI, F.; MATIOLO, E.; ROSA, J.; RUBIO, J. **Avanços na flotação de finos em minérios sulfetados de cobre e molibdênio**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul/Departamento de Engenharia de Minas/Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental. 2005. 9 p.

CHAVES, A. P. Máquinas de flotação. In: _____. **Teoria e prática do tratamento de minérios**. São Paulo: Signus, 2006. Cap. 2, p. 31-44.

CHIPFUNHU, D. **Effect of surfactants and hydrophobicity on collection of particles by bubbles in flotation**. 2011. 195 p. Thesis (Doctor of Philosophy) – Ian Wark Research Institute, University of South Australia, Mawson Lakes, 2011.

COSTA, C. A. **Remoção de amônia de efluentes líquidos com o uso de microbolhas: fundamentos e aplicações**. 2003. 93 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

COUTO, H. J. B.; NUNES, D. G.; NEUMANN, R.; FRANÇA, S. C. A. Micro-bubble size distribution measurements by laser diffraction technique. **International Journal of Minerals Engineering**, v. 22, p. 330-335, 2009.

CROSSLEY, I. A.; VALADE, M. T.; SHAWCROSS, J. Using lessons learned and advanced methods to design a 1.500 ML/DAY DAF water treatment plant. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.:s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

DAÍ, Z. **Particle-bubble heterocoagulation**. 1998. 222 p. Thesis (Doctor of Philosophy) – Ian Wark Research Institute, University of South Australia, Adelaide, 1998.

DAÍ, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Particle-bubble collision models. A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, p.231-256, 2000.

DERJAGUIN, B. V.; DUKHIN, S. S. Theory of flotation of small and medium size particles. **Bulletin of the Institute of Mining and Metallurgy**, n. 651, 1961.

DERJAGUIN, B. V.; DUKHIN, S. S.; RULEV, N. N. Kinetic theory of flotation of small particles. **Surface and Colloid Science**, v. 13, p. 71-114, 1984.

EDZWALD J. K.; TOBIASON J. E.; DUNN H.; KAMINSKI G.; GALANT P. Removal and fate of cryptosporidium in dissolved air drinking water treatment plants. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.:s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

ENGLERT, A. H. **Flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de força de interação bolha-partícula**. 2008. 161 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

EUROPEAN FERTILIZER MANUFACTURES ASSOCIATION. **Production of phosphoric acid**. Belgium, 2000. 44 p. (Boletim n. 4).

EWING G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher/EDUSP, 1972. v. 2.

FÉRIS, L. A.; GALLINA, C. W.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. Optimizing dissolved air flotation design system. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4-7, p. 549-556, 2000.

FÉRIS, L. A.; GALLINA, C. W.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. Optimizing dissolved air flotation design and saturation. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.:s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

FINCH, J. A.; DOBBY, G. S. **Column flotation**. Oxford: Pergamon Press, 1990. Cap. 1-3, p. 1-58.

FOSBRASIL. Produtos. **Ácido fosfórico**. Disponível em: <http://www.fosbrasil.com/produtos02.htm>. Acesso em: 9 fev. 2010.

FUERSTENAU, D. W. A century of developments in the chemistry of flotation processing. In: **Froth flotation: a century of innovation**. Littleton, Colorado, USA, 2007. p. 1-6.

GALIL, N. I.; WOLF, D. Removal of hydrocarbons from petrochemical wastewater by dissolved air flotation. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

HAN, M.; KIM, W.; DOCKKO, S. Collision efficiency factor of bubble and particle (α_{bp}) in DAF: theory and experimental verification. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

HYDRO – **Nanotecnologia**. Notícias/ Notas. Aranda Editora, In: Desenvolvimento & Economia Mineral . Ano V,n. 48, p. 10, out. 2010.

HYDRO – **Ultrafiltração**. Aranda Editora, In: Desenvolvimento & Economia Mineral. Ano V, n. 48, p. 17, out. 2010.

JOWETT, A. (1980) Formation and disruption of particle-bubble aggrretates in flotation. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FINE PARTICLES, Las Vegas, 1980. Fine particles processing: proceedings New York, AIME, p 720-754.

KEMPENEERS, S.; MENXEL, F. V.; GILLE, L. A decade of large scale experience in dissolved air flotation. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

KUIVILA, J. Y.; LIIKANEN, R.; LAUKKANEN R. Removal of hydrocarbons from petrochemical wastewater by dissolved air flotation. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

KWAK, D. H.; LEE, S. W. The effect of natural organic matters on the solid removal efficiency of DAF in water treatment processes. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MELAMED R. **O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem minero-metalúrgica**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2006. (Série Estudos e Documentos).

LEGENDRE, D.; SARROT, V.; GUIRAUD, P. On the particle inertia-free collision with a partially contaminated spherical bubble. *International Journal of Multiphase Flow*. 35, 164-170. 2009.

LYNCH, A. J. The technology of flotation. In: WARK SYMPOSIUM, 1983. **Principles of mineral flotation**; ed. by M.H.Jones e J.T.Woodcook. Victoria: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1984. p. 233-253. (Symposia Series, n. 40).

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. 2. ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1967. p. 75-92.

MENEZES, C. T. B. **Tratamento de efluentes ácidos de mina por neutralização e remoção de metais**. 2003. 123 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MENEZES, T. B. C; LEAL FILHO, L. S. **Tratamento de efluentes ácidos de mina por neutralização e remoção de metais**. São Paulo: EPUSP, 2004. 20 p. (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, BT/PMI/212).

MERCK BRAZIL. Ácido ftálico. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://www.merck-chemicals.com/brazil/acido-ftalico/MDA_CHEM-822298/p_1P2b.s1LvaMAAAEWruEfVhTI>. Acesso em: 20 out. 2011.

MOBIL OIL CORPORATION (New York). Richard G. Grotyohann; Byron E. Johnston; Robin Schlinger. **Process for removal of residual organic matter from purified phosphoric acid**. U.S. Patent N° 4,457, 899. 2 May 1983, 3 July 1984.

NITROQUÍMICA. Fluorados. **Ácido fluossilícico**. Disponível em: http://www.nitroquimica.com.br/pt-br/areas_atuacao/fluorados/Paginas/acidoFluossilicico.aspx. Acesso em: 8 mai. 2010.

NGUYEN, A. V.; EVANS, G. M. Movement of fine particles on a air bubble surface studied using high-speed video microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 18-26, 2004.

PEREZ, M. F. **Remoção de fitoplâncton e microcistina de águas de abastecimento, pela associação de técnicas de flotação por ar dissolvido e oxidação química com cloro e permanganato de potássio**. 2008. 259 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. 1250 p.

PUGH, R. J. The physics and chemistry of frothers. In: **FROTH flotation: a century of innovation**. Littleton:SME, 2007. p. 1-6.

PUNGOR, E. **A practical guide to instrumental analysis**. Budapest: [s.n.], 1994. 400 p.

PYKE, B.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 265, p. 141-151, 2003.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Washington: OEA/PRDCT, 1979. 128P. (Série de Química. Monografia, 20)

RALSTON, J. The influence of particle size and contact angle in flotation. In: LASKOWSKI, J. S.; RALSTON, J. **Colloidal chemistry in mineral processing**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1992. 428p.

RALSTON, J.; FORNASIERO, D.; HAYES, R. Bubble particle attachment and detachment in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 56, p. 133-164, 1999.

RAMALHO, J. B. V. S.; OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para determinação da distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser. **Boletim Técnico da Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 42, n. ¼, p. 72-76, jan./dez. 1999.

RAND, M. C.; GREENBERG, A. E.; TARAS, M. J. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 14.ed. Washington: AWWA, 1976. 1193 p.

REALI, M. A. P.; CAMPOS, J. R.; PENETRA, R. G. Sewage treatment by anaerobic biological process associated with dissolved air flotation. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

REALI, M. A. P.; MARCHETTO, M. High rate DAF unit applied for water treatment. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

RICHTER, C. A., GROSS, F. Dissolved air flotation in Latin America. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

SCHMIDT, L. R. Flotation as pre-treatment of evaporation process when closing water systems. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

SCHOFIELD, T. Dissolved air flotation in drinking water production. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.L.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

SENISE, P. **Química analítica e análise química**. Disponível em: <http://allchemy.iq.usp.br/pub/metabolizando/ba57004c.doc>. Acesso em: 29 fev. 2008.

SHABALALA, N. Z. P., HARRIS, M., FILHO, L. S. L., DEGLON, D. A. **Effect of slurry rheology on gas dispersion in a pilot-scale mechanical flotation cell**, Miner. Eng. (2011), doi: 10.116/j.mineng. 2011.07.004.

SILVA, R. M. Experiência industrial de utilização de rochas fosfáticas nacionais na produção de fertilizantes. In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA, 4. Brasília, 1988. **Anais**. Brasília: Instituto Brasileiro do Fosfato, 1988. p. 247-273.

SILVA, R. M. **Minerais associados as apatitas**: análise de sua influência na produção de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados. 1994. 136 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

SILVA, R. M. **Contribuição ao projeto de reatores de ácido fosfórico para processamento de concentrados apatíticos brasileiros**. 2000. 252 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

SILVEIRA, I. S.; MELLO, F. A. F.; BRASIL SOBRINHO, M. O. C.; ARZOLLA, S. Fertilidade fertilizantes e fertilização do solo. In: ARZOLLA, S.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C. **Fertilizantes e fertilização das culturas brasileiras**. Piracicaba: Luiz de Queiroz, 1974. v. 2.

SLACK, A. V. **Phosphoric acid**. New York: Marcel Dekker, 1968. v. 1.

SOLARI, J. A.; GOCHIN, R. J. Fundamental aspects of microbubble flotation processes. In: LASKOWSKI, J. S.; RALSTON, J. **Colloid chemistry in mineral processing**. Amsterdam: Elsevier, 1992. Cap. 13, p. 395-418. (Developments in Mineral Processing, 12).

SOUSA, S. R. **Flotação de microorganismos**. Módulo 4. Aula 3. Disponível em: <http://www.iq.unesp.br/flotacao/MODULO4/bibliografia.htm>. Acesso em: 5 jan 2012

SOUZA, A. E. Fosfatos. **Sumario Mineral**, v. 26, p. 161-165, 2006. Disponível em: http://www.dnrm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=1006. Acesso em: 12 out. 2006.

SOUZA, A. E.; CARDOSO, V. R. S. Fosfatos. **Sumario Mineral**, v. 27, 2007. Disponível em: http://www.dnrm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2007/fosfato_SM2007.doc. Acesso em: 15 nov. 2008.

SOUZA, A. E.; CARDOSO, V. R. S. Fosfatos. **Sumario Mineral**, v. 28, 2008. Disponível em: <http://www.dnrm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/fosfato.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2009.

SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. Fosfatos. **Sumario Mineral**, v. 29, 2009. Disponível em: https://sistemas.dnrm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4544. Acesso em: 20 abr. 2011.

SUTHERLAND, K. Physical chemistry of flotation. XI. Kinetics of the flotation process. **Journal of Physical and Colloid Chemistry**, v. 52, p. 394-425, 1948.

VAANANEN, P. Dissolved air flotation of biologically treated industrial effluents. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE FLOTATION IN WATER AND WASTE WATER TREATMENT, 4th, 2000, Helsinki, Finland. **Conference proceedings**. [s.l.: s.n.], 2000. 1v (várias paginações).

VALERY JR, W. A reciclagem do fosfogesso, rejeito da fabricação do ácido fosfórico. In: SEMINÁRIO SOBRE RECICLAGEM DE REJEITOS DA INDÚSTRIA MÍNERO-METALÚRGICA, Ouro Preto, 1992. **Reciclagem de rejeitos da indústria minero-metalúrgica**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1992. p. 425-441. (Seminário ABM).

YARIV, S.; CROSS, H. Geochemistry of colloid systems for earth scientists. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 450p.

YOON, R. H.; LUTTRELL, G. H. The effect of bubble size on fine particle flotation. In: LASKOWSKI, J. S.; LEJA, J. **Frothing in flotation**. New York: Gordon and Breach, 1989. p. 101-122.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Propriedades físico-químicas do ácido fosfórico p.a.

Densidade absoluta (típica) = 1690 kg/m^3

Ponto de congelamento = $21 \text{ }^\circ\text{C}$

Ponto de ebulição = $158 \text{ }^\circ\text{C}$

Concentração = 85%

100% solúvel em água

Peso molecular = 98

APÊNDICE B – Laudo de análise química de identificação dos compostos orgânicos solúveis presentes no AFPI

IPT

Instituto de Pesquisas Tecnológicas

Laboratório de Análises Químicas /CMQ

1/2

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 993 501-203

CLIENTE: Fundação e Apoio à Universidade de São Paulo
Av. Afrânio Peixoto, 14 - Butantã
05507-000 – São Paulo – SP

NATUREZA DO TRABALHO: Análise química

REFERÊNCIA: E-mail de 26.01.2009
Orçamento CMQ/LAQ nº 5031/2008 de 04.11.2008
Aprovação do orçamento recebida em 13.02.2009

1 MATERIAL

Foi fornecido pelo cliente, em 15.08.2008, um líquido, cerca de 5L, embalado em frasco plástico, com a indicação: "Ácido fosfórico bruto 100% Marrocos - Data: 12/08/08". O material foi identificado no laboratório como LAQ 690-09.

2 MÉTODOS UTILIZADOS

2.1 Separação de compostos orgânicos por extração com solventes (Procedimento CMQ-LAQ-PE-QO-065).

2.2 Preparação de amostras para obtenção de espectrograma no infravermelho (Procedimento CMQ-LAQ-PE-QO-067).

2.3 Análise qualitativa de compostos orgânicos por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (Procedimento CMQ-LAQ-PE-QO-003).

Equipamentos utilizados:

- Espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (IR0903M002), marca Varian, modelo 660IR.
- Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC MS - QP 5050A), marca Shimadzu, modelo GCMS QP 5050A.

3 RESULTADOS

A análise do extrato em éter etílico do material revelou a presença dos seguintes compostos orgânicos:

Preponderantes:

- ácido isoftálico ($C_8H_6O_4$)
- ácido ftálico ($C_8H_6O_4$)
- ácido trimésico ($C_9H_6O_6$)
- ácido metilisoftálico ($C_9H_8O_4$)

IPT**Instituto de Pesquisas Tecnológicas**

Laboratório de Análises Químicas /CMQ

2/2

Relatório de Ensaio N° 993 501-203

Pequenas proporções:

- ácido benzóico ($C_7H_6O_2$)
- ácido azeláico ($C_9H_{16}O_4$)
- ácido metilftálico ($C_9H_8O_4$)

4 EQUIPE TÉCNICAEng^a. Quím. Helena Lima de Araújo Glória

Farm. Indl. Shoko Ota

Técnico Dirceu Schaberle Goveia

Técnico João Paulo A. de Lacerda

São Paulo, 05 de maio de 2009.

CENTRO DE METROLOGIA EM QUÍMICA
Laboratório de Análises Químicas
Farm. Indl. Shoko Ota
Supervisora do Ensaio
CRF n°12 838 - RE n° 8181.0CENTRO DE METROLOGIA EM QUÍMICA
Laboratório de Análises Químicas
Eng° Quím. Miguel Papai Jr.
Responsável pelo Laboratório
CRQ n° 4307392 - RE n° 8584

APÊNDICE C – Identificação dos compostos orgânicos solúveis presentes no AFPI (Cromatograma e espectrograma de massa)

1/2
Anexo do Relatório de Ensaio N°-203

Laboratório de Análises Químicas/CMQ

Cliente: Reynaldo Pini.

Coluna: VF-1MS

Equipamento: GCMS-QP5050A

Material: "Ácido fosfórico bruto 100% Marrocos - Data: 12/08/08" metilado com Ácido sulfúrico/Metanol - LAQ: 690-09

Cromatograma

Espectrogramas de massas:

Methyl benzoate

Ret.Time : 7.600 - 7.558 -> 7.558 Scan# : 673 - 668 -> 668

Dimethyl p-phthalate

Ret.Time : 12.950 -> 12.967 - 12.908 <-> 13.008 Scan# : 1315 -> 1317 - 1310 <-> 1322

Laboratório de Análises Químicas/CMQ

Dimethyl isophthalate

Ret.Time : 13.075 -> 13.092 - 11.692 -> 11.692 Scan# : 1330 -> 1332 - 1164 -> 1164

Dimethyl azelate

Ret.Time : 13.392 -> 13.408 - 13.358 -> 13.442 Scan# : 1368 -> 1370 - 1364 -> 1374

Dimethyl 4-methylphthalate

Ret.Time : 14.367 -> 14.383 - 14.333 -> 14.442 Scan# : 1485 -> 1487 - 1481 -> 1494

Trimethyl trimesate

Ret.Time : 17.358 -> 17.375 - 17.317 -> 17.408 Scan# : 1844 -> 1846 - 1839 -> 1850

APÊNDICE D – Análise de tamanho de bolhas

Análise de tamanho de bolhas geradas no AFFG diluído em água destilada a 40% v/v utilizando o processo FAD.

TAMANHO (μm)	% EM VOLUME
4,4	0,1
5,0	0,4
5,8	1,1
6,6	2,0
7,6	3,1
8,7	4,3
10,0	5,6
11,5	6,8
13,2	7,9
15,1	8,6
17,4	8,9
20,0	8,8
22,9	8,3
26,3	7,4
30,2	6,3
34,7	5,0
39,8	3,9
45,7	2,9
52,5	2,2
60,3	1,7
69,2	1,5
79,4	1,4
91,2	1,2
104,7	0,8
120,2	0,1

APÊNDICE E – Certificado de análise química por fluorescência de raios X da matéria orgânica insolúvel presente no AFPI

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
Laboratório de Caracterização Tecnológica
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 CEP 05508-030 São Paulo - SP www.lct.poli.usp.br
Tel: 11 3091-5151 Fax: 11 3091-6037 e-mail: lct@lct.poli.usp.br

RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

CERTIFICADO: 1130/11

REQ. 1096/11

DATA: 08/08/11

CLIENTE: LAURINDO LEAL FILHO

1. MÉTODO: Os teores apresentados foram determinados por análise semiquantitativa sem padrões (*standarless*) com análise de elementos químicos de flúor a urânio, em espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical.

2. RESULTADOS: Análise semiquantitativa em amostra líquida, valores expressos em % de elementos, normalizada a 100%.

Nº LCT	9484
Amostra	AFPI
Si	5,03
P	2,20
S	18,0
Fe	62,3
Cu	9,17
Br	3,34

<< = traços (menor que 0,01%), nd = elemento não detectado, gf = ganho ao fogo, mi = massa insuficiente.

Dra. Giuliana Ratti
Pesquisadora do LCT Poli/USP
Química - CRQ 04105009-4^ªR

Freud S. Campbell
Pesquisador do LCT Poli/USP
Químico - CRQ 04200380-4^ªR

Prof. Dr. Henrique Kahn
Coordenador do LCT Poli/USP

APÊNDICE E – Laudo da difração de raios X da matéria orgânica insolúvel presente no AFPI

RESULTADO DE IDENTIFICAÇÃO DE FASES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

CERTIFICADO: 442/11

DATA: 28/07/11

CLIENTE: LAURINDO LEAL FILHO

AMOSTRA: Sólido do ác. fosfórico Marroquino (meio aquoso) **IDENT. LCT:** 329-1641.HPF

1. MÉTODO

O estudo foi efetuado através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007).

2. RESULTADOS

Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

ICDD	Nome do composto	Fórmula Química	Mineral	Obs
	Fase amorfa			
01-087-2096	Quartzo	SiO ₂	Quartzo	pp

Nota: pp = possível presença

O difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta) é apresentado anexo.

Juliana Lívi Antoniassi
Pesquisadora do LCT Poli/USP

Dra. Maria Manuela Lé Tassinari
Pesquisadora do LCT Poli/USP

Prof. Dr. Henrique Kahn
Coordenador do LCT Poli/USP

APÊNDICE E – Laudo da difração de raios X da matéria orgânica insolúvel presente no AFPI

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
Laboratório de Caracterização Tecnológica
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 CEP 05508-030 São Paulo - SP www.lct.poli.usp.br
Tel: 11 3091-5151 Fax: 11 3091-6037 e-mail: lct@lct.poli.usp.br

DIFRATOGRAMA DE RAIOS X

FASES IDENTIFICADAS

APÊNDICE F – Análises de TOC

Análises de TOC realizadas para verificar a repetibilidade e padronizar os ensaios de FAD

Amostra	ppm TOC	Amostra	ppm TOC	Amostra	ppm TOC	Amostra	ppm TOC
AFPI – 1 (alimentação)	459	AFPI - 2 (alimentação)	472	AFPI - 3 (alimentação)	459	AFPI - 4 (alimentação)	380
Overflow 1	142	Overflow 24	66	Overflow 36	50	Overflow 52	72
Overflow 2	83	Overflow 25	47	Overflow 37	28	Overflow 53	95
Overflow 3	147	Overflow 26	85	Overflow 38	78	Overflow 54	68
Overflow 4	119	Overflow 27	99	Overflow 39	106	Overflow 55	106
Overflow 5	110	Overflow 28	99	Overflow 40	23	Overflow 56	148
Overflow 6	50	Overflow 29	99	Overflow 41	161		
Overflow 7	28	Overflow 30	109	Overflow 42	165		
Overflow 8	151	Overflow 31	118	Overflow 43	115		
Overflow 9	151	Overflow 32	113	Overflow 44	170		
Overflow 10	78	Overflow 33	104	Overflow 45	133		
Overflow 11	124	Overflow 34	61	Overflow 46	119		
Overflow 12	106	Overflow 35	66	Overflow 47	110		
Overflow 13	133			Overflow 48	170		
Overflow 14	23			Overflow 49	147		
Overflow 15	92			Overflow 50	151		
Overflow 16	115			Overflow 51	151		
Overflow 17	147						
Overflow 18	133						
Overflow 19	110						
Overflow 20	142						
Overflow 21	124						
Overflow 22	73						
Overflow 23	73						
Outros resultados							
Overflow 60	159						
Overflow 61	165						
Overflow 62	113						
Overflow 63	168						
Overflow 64	135						
Overflow 65	120						
Overflow 66	169						
Overflow 67	153						
Overflow 68	148						

APÊNDICE F - Análises químicas dos ensaios de FAD

Amostras	Volume coletado mL	TOC (ppm) Analisado	TOC (ppm) Calculado	Mg (ppm) Analisado	Mg (ppm) Calculado	SO ₄ (ppm) Analisado	SO ₄ (ppm) Calculado	As (ppm) Analisado	As (ppm) Calculado
AFPI Alimentação 15 MIN			410		6716		0,66		9,81
OVER	94	441		6835		0,79		9,90	
UNDER	906	407		6704		0,65		9,80	
AFPI Alimentação 30 MIN			420		6463		0,77		10,46
OVER	154	406		6513		0,80		10,80	
UNDER	846	423		6454		0,76		10,40	
AFPI Alimentação 45 MIN			436		6815		0,72		9,59
OVER	187	413		6620		0,71		9,10	
UNDER	813	441		6860		0,72		9,70	
AFPI Alimentação 60 MIN			435		6615		0,72		9,86
OVER	94	411		7104		0,63		10,40	
UNDER	906	437		6564		0,73		9,80	
AFPI Alimentação 60 MIN			505		6781		0,73		11,97
OVER	84	383		6776		0,68		9,50	
UNDER	916	516		6782		0,73		12,20	
AFPI Alimentação 60 MIN			411		6718		0,57		11,31
OVER	130	381		6778		0,69		9,40	
UNDER	870	415		6709		0,55		11,60	
AFPI Alimentação	1000	447							

APÊNDICE G - Remoção das impurezas nos ensaios de FAD e reprodutibilidade da remoção de TOC, magnésio, arsênio e sulfato nos ensaios de FAD

Remoção das impurezas nos ensaios de FAD				
FAD min	TOC %	Mg %	SO ₄ %	As %
15	10,1	9,6	11,2	9,5
30	14,9	15,5	16,1	15,9
45	17,7	18,2	18,5	17,7
60	9,1	10,5	10,6	9,1

Reprodutibilidade da remoção de magnésio, arsênio, sulfato nos ensaios de FAD

Amostra	Tempo FAD	Mg %	SO ₄ %	As %
OVER	60 min	10,1	8,2	9,9
OVER	60 min	8,4	7,9	6,7
OVER	60 min	13,1	15,8	10,8
Média ± Desvio Padrão	60 min	10,5 ± 2,39	10,6 ± 4,47	9,1 ± 2,18