

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M**

**INTERAÇÕES DE ÍONS SULFATO COM SAIS DE ALUMÍNIO EM
SOLUÇÕES ÁCIDAS. ESTUDOS BÁSICOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

Renato Dantas Rocha da Silva

M.Sc. Engenharia

Tese de Doutorado

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Porto Alegre

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M**

**INTERAÇÕES DE ÍONS SULFATO COM SAIS DE ALUMÍNIO EM
SOLUÇÕES ÁCIDAS. ESTUDOS BÁSICOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

Renato Dantas Rocha da Silva

M.Sc. Engenharia

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Porto Alegre

2011

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Hahn Englert (Unisinos)

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider (PPGE3M-UFRGS)

Química Industrial, Dra. Cristina Alfama Costa (Corsan)

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho à minha família, em especial
a minha avó, minha mãe e minha noiva, Vivi.

“Primeiro aprenda a ser um artesão. Isso não impedirá você de ser um gênio”
(Eugène Delacroix)

AGRADECIMENTOS

A todos que, direta ou indiretamente, apoiaram este trabalho, o meu reconhecimento;

A toda minha família, em especial a minha mãe, Conceição, pelo incentivo, apoio incondicional, paciência e carinho;

Ao Professor Jorge Rubio pela amizade, orientação, paciência e pela confiança e empenho que proporcionaram meu amadurecimento, pessoal e profissional, ao longo desses cinco anos de LTM;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro e ao Governo Brasileiro que tem aumentado sistematicamente o incentivo a pesquisa, desenvolvimento e inovação nos últimos anos;

À Solange e ao Ivo Schneider pela amizade e pelas contribuições na minha formação;

A todos os servidores e professores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), unidade de ensino superior público, gratuito, autônomo e de qualidade, e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais;

Ao Instituto de Química da UFRGS, representado pela professora Márcia Martinelli pelo apoio, discussões técnicas e contribuições a este trabalho;

A Rede Carvão pelo apoio financeiro e suporte logístico que garantiram a publicação e apresentação de diversos trabalhos vinculados a esta Tese em eventos científicos;

À Copelmi Mineração Ltda. pelas parcerias firmadas e apoio técnico-logístico ao LTM que permitiram a realização deste estudo;

Ao Laboratório de Processamento de Resíduos e Minérios (LPRM) do IFRN (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do RN) pela discussão técnica, em especial ao seu coordenador José Yvan pela amizade e por ter acreditado e colaborado com o meu crescimento profissional;

À Floerger-Brasil pelo fornecimento de poliacrilamidas usadas nos estudos desta tese;

A todos os colegas do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), em especial aos amigos Alex Rodrigues, Alexandre Englert, Rafael Teixeira, Everton Pedroza, Silvio Taffarel, Ramiro Etchepare, Rafael Zaneti, André Azevedo, Meise Paiva e Cristiane Oliveira, pelo agradável ambiente de trabalho e os momentos vividos;

Aos alunos de iniciação científica Pablo Koury, Bolívar Carra, Adir Tavares e Marcelo Bauer pelo apoio e engajamento neste trabalho;

Enfim, agradeço com carinho à Viviane Pinheiro, minha querida noiva, pela parceria na vida e pelas valiosas opiniões neste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Abreviaturas.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo geral.....	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Efluentes líquidos contendo íons sulfato.....	5
3.2. Toxicidade, efeitos a saúde, problemas na indústria e diretrizes ambientais.....	9
3.3. Alternativas de tratamento de águas e efluentes contendo íons sulfato	11
3.3.1. Processos biológicos.....	11
3.3.2. Processos com membranas.....	13
3.3.3. Adsorção e troca-iônica.....	14
3.3.4. Precipitação e co-precipitação química	15
3.4. Uso de sais de alumínio no tratamento de água	20
3.4.1. Pré-polimerização de espécies de alumínio	21
3.4.2. Espécies de alumínio em meio ácido e interação com íons sulfato - Mecanismos	22
3.5. Reúso de água contendo íons sulfato.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1. Materiais e Reagentes	28
4.2. Análises químicas básicas	28
4.3. Caracterização química das espécies de alumínio.....	29
4.3.1. Difração e Fluorescência de Raio-X	29

4.3.2.	Especiação de alumínio pelo método Ferron.....	30
4.4.	Caracterização física das espécies de alumínio	31
4.4.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
4.4.2.	Distribuição de tamanho por difração a Laser – Cilas	31
4.4.3.	Espalhamento dinâmico de luz e microeletroforese para caracterização de espécies nanométricas de alumínio	32
4.5.	Fenômenos de adsorção (química e física) dos íons sulfato com espécies de alumínio	33
4.5.1.	Análises interfaciais – Potencial Zeta por mobilidade eletroforese.....	33
4.5.2.	Titulação potenciométrica das espécies de alumínio	33
4.5.3.	Estabilidade do complexo Alumínio-Sulfato em função do pH.....	33
4.6.	Fenômenos de co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio	34
4.6.1.	Efeito do pH.....	34
4.6.2.	Influência de outros ânions na interação alumínio-sulfato	35
4.6.3.	Efeito da razão molar entre espécies de alumínio e íons sulfato e efeito da basicidade (B)	35
4.6.4.	Outros estudos básicos	36
4.7.	Aplicação da técnica de imobilização de íons sulfato em pH 4,5 – Efluentes da indústria de carvão.....	37
4.7.1.	Identificação das áreas de estudo piloto.....	37
4.7.2.	Curvas de neutralização e testes de floculação	39
4.7.3.	Sistema piloto. Co-precipitação, floculação e sedimentação lamelar (PF-SL)	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1.	Caracterização química de espécies de alumínio em solução aquosa	44
5.1.1.	Difração e Fluorescência de Raio-X	45
5.1.2.	Distribuição das espécies de alumínio pelo método Ferron	47
5.1.3.	Determinação dos elementos químicos presentes nos precipitados de alumínio	49
5.2.	Caracterização física de espécies de alumínio em solução aquosa.....	50
5.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50

5.2.2.	Distribuição de tamanho e agregação.....	52
5.3.	Mecanismos de adsorção (física e química) dos íons sulfato por espécies de alumínio 58	
5.3.1.	Caracterização da interface água-precipitados de alumínio.....	58
5.3.2.	Titulação potenciométrica de sais de alumínio em soluções de sulfato.....	65
5.4.	Mecanismos de co-precipitação química de íons sulfato com precipitados de alumínio.....	66
5.4.1.	Efeito do pH.....	66
5.4.2.	Interferência de outros ânions na interação Alumínio-Sulfato.....	70
5.4.3.	Efeito da razão molar $Al_3:SO_4^{-2}$ na co-precipitação de SO_4^{-2} por espécies de alumínio.....	74
5.4.4.	Estudos cinéticos	75
5.4.5.	Equilíbrio estequiométrico entre espécies de alumínio e íons sulfato.	76
5.4.6.	Efeito da basicidade na co-precipitação de SO_4^{-2} por espécies de alumínio	78
5.4.7.	Sinergia dos sistemas $AlCl_3$ e Cloreto de polialumínio (CPA) na co-precipitação de SO_4^{-2} 80	
5.5.	Aplicação da técnica de co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio no tratamento de efluentes da indústria de carvão	81
5.5.1.	Levantamento de parâmetros operacionais (consumo de cal e floculação)	82
5.5.2.	Aplicação do processo de co-precipitação de ânions sulfato, floculação e sedimentação lamelar (PF-SL).....	84
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	90
7.	CONCLUSÕES	92
8.	ESTUDOS FUTUROS	95
	REFERÊNCIAS.....	97
	APÊNDICE	103

Lista de Figuras

Figura 1. Drenagem Ácida de Minas, corrente líquida gerada pela passagem de córregos, água da chuva e afloramentos naturais através de minas de carvão desativadas.	8
Figura 2. Drenagem Ácida de Minas gerada a partir da oxidação de sulfetos em bacias de rejeito de carvão dispostas a céu aberto.	8
Figura 3. Esquema de remoção de sulfato via troca-iônica pelo processo Sulf-IX™ - BioteQ Environmental Technologies.	14
Figura 4. Solubilidade dos íons sulfato como sais de cálcio (gipsita dihidratada e hemihidratada) pela temperatura (adaptado de Kurita Handbook, 1999, p. 1-10).	17
Figura 5. Fluxograma do Processo SAVMIN® (adaptado de INAP, 2003).	18
Figura 6. Diagrama de solubilidade das espécies de alumínio (III) em função do pH do meio. As espécies poliméricas de Al são extremamente dependentes da química do meio e obedecem a reações muito complexas (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).	21
Figura 7. Distribuição das espécies de alumínio em solução em função do pH (modelo adaptado de Xu et al., 2004).	24
Figura 8. Distribuição de espécies monoméricas de alumínio em função do pH. Concentração inicial de Alumínio = 10 ⁻² M (Adaptado de Bratby, 2006).	24
Figura 9. Drenagem ácida de Minas na localidade Capão da Roça, gerada pela oxidação de rejeito piritoso disposto na área. A) cinturão de DAM que circula a pilha de rejeito; b) detalhe do escoamento de DAM rica em elementos metálicos.	38
Figura 10. Drenagem Neutra de Minas na Mina do Recreio, Minas do Leão-RS, gerada pelo material piritoso, rejeito do carvão, beneficiado na área. Característica de pH neutro da água em função de elevados teores de óxidos de cálcio (cal dosada por anos) presentes no sedimento da bacia. Disponível em 09/08/2011 em http://maps.google.com.br	38
Figura 11. Processo PF-SL. Fluxograma da planta piloto de tratamento de DAM-1,0 m ³ .h ⁻¹ (COPELMI) instalada na localidade Capão da Roça, município de Charqueadas/RS. FS – Floculador Serpentinado; RGF – Reator Gerador de Flocos.	41
Figura 12. (a) Fotografia lateral do tanque de sedimentação lamelar; (b) Tubos inclinados introduzidos no interior do tanque de sedimentação lamelar, diâmetro dos tubos 0,05 m.	42
Figura 13. Detalhe construtivo do tanque de sedimentação lamelar usado nos estudos piloto de remoção de íons sulfato de DAM. a) vista lateral, b) vista superior, c) vista frontal.	42
Figura 14. Difração de Raio-X dos precipitados de alumínio gerados após condicionamento do sal de AlCl ₃ em pH 4,5 em água deionizada e solução contendo 1800 mg SO ₄ ⁻² .L ⁻¹ . Destaque para fase amorfa presente nos sólidos gerados na presença de íons sulfato (co-precipitação de íons sulfato com espécies poliméricas de alumínio).	46
Figura 15. Curva de calibração para determinação de Al total pelo método Ferron. Absorbância vs complexo Al-Ferron. Tempo de reação total: 120 min. 10 mL de solução de alumínio mais 3 mL do reagente Ferron.	47

Figura 16. Cinética de complexação das espécies de alumínio com reagente Ferron usando CPA (esquerda) e AlCl_3 (direita) como fonte de alumínio em pH 4,0, 4,5 e 5,0. Absorbância vs complexo Al-Ferron. Tempo de reação total: 120 min. 10 mL de solução de alumínio mais 3 mL do reagente Ferron.....	49
Figura 17. Análise EDS obtida em amostra de CPA. Precipitados de alumínio gerados em água deionizada a pH 4,5 e filtrados em membranas de 1,2 μm . Sólidos secos a temperatura de 60° C durante 5 dias.....	50
Figura 18. Análise EDS obtida em amostra de CPA. Precipitados de alumínio gerados em soluções contendo íons sulfato a pH 4,5 e filtrados em membranas de 1,2 μm . Sólidos secos a temperatura de 60° C durante 5 dias.	50
Figura 19. Fotomicrografias (MEV) de partículas coloidais de alumínio geradas pela precipitação em pH 4,5. Concentração de Al aproximadamente igual a 1800 mg.L^{-1} . a) CPA adicionado em água deionizada; b) CPA adicionado em solução de 1800 mg.L^{-1} de sulfato; c) AlCl_3 adicionado em água deionizada; d) AlCl_3 adicionado em solução de 1800 mg.L^{-1} de sulfato. Magnificação 550 x. Comprimento da barra, 50 μm	51
Figura 20. Mapeamento superficial (<i>scanning</i>) por EDS das partículas coloidais de alumínio geradas no condicionamento do CPA em pH 4,5 em: a) água deionizada; b) solução contendo 1800 $\text{mg SO}_4^{-2}.\text{L}^{-1}$	52
Figura 21. Distribuição do tamanho de precipitados de alumínio gerados em água deionizada e solução de íons sulfato (1800 $\text{mg SO}_4^{-2}.\text{L}^{-1}$) no pH 4, 4,5, 5, 6, 7 e 8.....	53
Figura 22. Fotografia dos precipitados de alumínio gerados a pH 4,5 em água deionizada (esquerda) e solução com íons sulfato (direita). Tempo sedimentação 18 horas. a) zero minuto; b) dezoito horas; c) vista superior dos precipitados em vidro relógio.....	54
Figura 23. Esquema de co-precipitação de íons sulfatos com precipitados de alumínio em pH 4,5 proposto por esta Tese. Esquerda - Espécies de alumínio geradas em pH 4,5; Direita - Agregação de espécies poliméricas pela compensação das cargas por ânions sulfato.	55
Figura 24. Distribuição do tamanho de precipitados de alumínio gerados em água deionizada e soluções de cloreto (a = 1800 $\text{mg Cl}^{-}.\text{L}^{-1}$) e nitrato (b = 1800 $\text{mg NO}_3^{-}.\text{L}^{-1}$) no pH 4,5.	55
Figura 25. Distribuição de tamanho de espécies de alumínio nanométricas (passantes em membrana de 1,2 μm) obtidas por espalhamento dinâmico de luz (Zetasizer Nano-Malvern) nos pHs 4, 4,5, 5, 6 e 8. Solução 1 de AlCl_3 : $\text{Al}_t = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$; Solução 2 de $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$: $\text{Al}_t = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{-2} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$	56
Figura 26. Distribuição de tamanho de espécies de alumínio nanométricas (passantes em membrana de 1,2 μm) obtidas por espalhamento dinâmico de luz (Zetasizer Nano-Malvern) no pH 4,5. Solução 1 de CPA: $\text{Al}_t = 1760 \text{ mg.L}^{-1}$; Solução 2 de CPA + Na_2SO_4 : $\text{Al}_t = 1760 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{-2} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$	58
Figura 27. Potencial zeta dos precipitados de alumínio gerados em água deionizada e na presença de íons sulfato (1800 mg.L^{-1}) em função do pH. Soluções de CPA comercial, 1760 mg.L^{-1} de Al.....	59
Figura 28. Potencial zeta dos precipitados de alumínio gerados em água deionizada e na presença de íons sulfato (1800 $\text{mg de SO}_4^{-2}.\text{L}^{-1}$) em função do pH. Soluções de AlCl_3 comercial, 1800 mg.L^{-1} de Al.....	59

Figura 29. Potencial zeta dos colóides de alumínio precipitados em água deionizada e soluções de nitrato (600 mg.L^{-1}) em função do pH. Soluções de CPA comercial, 1760 mg.L^{-1} de Al.....	60
Figura 30. Mecanismos de adsorção química e física dos íons sulfato na superfície de precipitados de alumínio em pH 4,5.....	62
Figura 31. Potencial zeta dos colóides de alumínio passantes em membrana de $1,2 \mu\text{m}$ gerados em água deionizada e soluções de sulfato ($1800 \text{ mg de SO}_4^{-2}.\text{L}^{-1}$) em função do pH. Solução de AlCl_3 , $[\text{Al}] = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$	63
Figura 32. Potencial zeta dos colóides de alumínio passantes em membrana de $1,2 \mu\text{m}$ gerados em água deionizada e soluções de sulfato (1800 mg.L^{-1}) em função do pH. Solução de AlCl_3 , $[\text{Al}] = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$	64
Figura 33. Potencial zeta dos colóides de alumínio passantes em membrana de $1,2 \mu\text{m}$ gerados em água deionizada e soluções de sulfato (1800 mg.L^{-1}) em função do pH. Solução de CPA, $[\text{Al}] = 1760 \text{ mg.L}^{-1}$	64
Figura 34. Curvas de titulação potenciométrica de soluções de AlCl_3 ($66,6 \text{ mmols de Al}$) e $\text{AlCl}_3 + \text{SO}_4^{-2}$ ($66,6$ e $18,75 \text{ mmols de Al e SO}_4^{-2}$, respectivamente). $\text{NaOH} = 1 \text{ M}$; 100 mL das soluções.	66
Figura 35. Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH do meio.	67
Figura 36. Efeito do pH na co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de polialumínio (CPA) e separação por filtração em solução artificialmente contaminada com sulfato usando Na_2SO_4 . Razão molar $\text{Al}:\text{SO}_4^{-2}$ igual a 2:1. $[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{inicial}} = 1800, 1000$ e 700 mg.L^{-1}	67
Figura 37. Efeito do pH na co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio pelo uso de $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ e separação por filtração em solução artificialmente contaminada com sulfato usando Na_2SO_4 . Razão molar $\text{Al}:\text{SO}_4^{-2}$ igual a 5,3:1. $[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{inicial}} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$	68
Figura 38. Modelo de co-precipitação de íons sulfato por espécies poliméricas de alumínio em pH 4,5.	69
Figura 39. Efeito do pH na remoção de íons nitrato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de alumínio (AlCl_3) e separação por filtração em membrana de $1,2 \mu\text{m}$. Dosagem de $\text{AlCl}_3 = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al_t . NO_3^- inicial = 1810 mg.L^{-1}	71
Figura 40. Efeito do pH na remoção de íons cromato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de alumínio (AlCl_3) e separação por filtração em membrana de $1,2 \mu\text{m}$. Dosagem de $\text{AlCl}_3 = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al_t . Cr_{total} inicial = 117 mg.L^{-1}	72
Figura 41. Efeito do pH na remoção de íons molibdato com espécies de alumínio pelo uso de: a) cloreto de polialumínio (CPA) e flotação por ar dissolvido Arquivo Costa e Rubio, 2004 (com permissão); b) cloreto de alumínio e filtração à vácuo, $1,2 \mu\text{m}$. Dosagem de $\text{Al}_t = 1300 \text{ mg.L}^{-1}$. MoO_4^{-2} inicial = 5 mg.L^{-1}	73
Figura 42. Efeito do pH na remoção de íons fosfato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de alumínio (AlCl_3) e separação por filtração em membrana de $1,2 \mu\text{m}$. Dosagem de $\text{Al}_t = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$. $\text{PO}_{4\text{total}}$ inicial = 188 mg.L^{-1}	74

Figura 43. Efeito da razão $Al_3:SO_4^{2-}$, usando CPA, na interação entre íons sulfato e espécies de alumínio em pH 4,5. Precipitados filtrados em membranas de 1,2 μm . Tempo de condicionamento = 10 min.	75
Figura 44. Efeito da razão $Al_3:SO_4^{2-}$, usando cloreto de alumínio, na remoção de íons sulfato e espécies de alumínio em pH 4,5. Precipitados filtrados em membranas de 1,2 μm . Tempo de condicionamento = 10 min.....	75
Figura 45. Cinética de imobilização de íons sulfato por espécies de alumínio geradas em pH 4,5 pelo uso de CPA. Razão $Al_3:SO_4^{2-}$: 3,5:1. Filtração das amostras em membranas de 1,2 μm para determinação de íons sulfato.	76
Figura 46. Efeito da dosagem dos sais de alumínio na concentração final de íons sulfato e na razão entre espécies de alumínio complexado com íons sulfato co-precipitados em pH 4,5. SO_4^{2-} inicial: 1660 $mg.L^{-1}$	78
Figura 47. Distribuição das espécies de alumínio em função da basicidade ($B = [OH]/[Al]$) de acordo com Xu et al. (2004).....	79
Figura 48. Efeito da basicidade do CPA na remoção de íons sulfato de soluções aquosas após filtração em membranas. $[SO_4^{2-}]_{inicial} = 1900 mg.L^{-1}$. Razão molar $Al_3:SO_4^{2-}$ igual a 2,5:1. pH 4,5. *valor de imobilização similar ao obtido pelo uso de CPA comercial....	79
Figura 49. Curvas de neutralização da DAM-Copelmi (Capão da roça/RS) para diferentes tipos de Cal (<i>Qualical</i> e <i>Oeste</i>). Condição: [cal] solução mãe = 50 $g.L^{-1}$; volume de DAM = 100 mL; pH inicial = 2,54.	83
Figura 50. Variação do pH (neutralização) em função do tempo, da DAM-Copelmi (Capão da roça/RS), para diferentes tipos de cal (<i>Qualical</i> e <i>Oeste</i>). Condições: [cal] solução mãe = 50 $g.L^{-1}$; volume de cal = 1 mL; volume de DAM = 100 mL; pH inicial = 2,5.	83
Figura 51. Fotografias das correntes de alimentação, overflow, underflow do sedimentador de lamelas e detalhe do fundo do SL com acúmulo de lodo.	88
Figura 52. Alternativas (futuro) para o tratamento de efluentes contaminados com íons sulfato a partir do processo PF-SL (1) e associação com uso de baixa dosagem de sais de bário (2).....	95

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais técnicas de imobilização de íons sulfato com suas vantagens e desvantagens.	2
Tabela 2. Ocorrências de DAM no Brasil (entre outras).	8
Tabela 3. Estudos experimentais do efeito do sulfato na saúde humana.	10
Tabela 4. Diretrizes sobre máximas concentrações de íons sulfato em água para diversas aplicações industriais (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).	11
Tabela 5. Estudos com uso de materiais alternativos como fonte de carbono para bactérias redutoras de sulfato a sulfetos.	12
Tabela 6. Solubilidade de diferentes sais de sulfato a 25 °C (Handbook of Chemistry and Physics, 2008).	16
Tabela 7. Reações e constantes de equilíbrio para espécies de alumínio em equilíbrio com hidróxido de alumínio amorfo (adaptada de Metcalf e Eddy, 2003).	21
Tabela 8. Descrição das soluções poliméricas e tipos de polímero usados nos testes de floculação dos precipitados de alumínio com íons sulfato gerados em DAM e DNM. .	39
Tabela 9. Parâmetros de design e operacionais dos equipamentos usados nos estudos de floculação e sedimentação.	41
Tabela 10. Características químicas dos coagulantes comerciais e sintéticos usados no estudo.	45
Tabela 11. Análises de fluorescência de Raio-X dos sólidos precipitados a pH 4,5 na solução de $AlCl_3$ em água deionizada contendo 1800 mg de $Al.L^{-1}$	46
Tabela 12. Análises de fluorescência de Raio-X dos sólidos precipitados a pH 4,5 na solução de $AlCl_3$ e Na_2SO_4 em água deionizada contendo 1800 mg de $Al.L^{-1}$ e 1800 mg de $SO_4^{-2}.L^{-1}$	47
Tabela 13. Distribuição das espécies de alumínio em soluções de CPA e $AlCl_3$ em pH 4, 4,5 e 5 de acordo com a reação com reagente Ferron pelo tempo.	49
Tabela 14. Potencial zeta dos precipitados de alumínio em pH 4,5 em função da concentração inicial de alumínio total.	61
Tabela 15. Extração/lixiviação dos íons sulfato da fase sólida em função do aumento do pH. Sólidos precipitados pela adição de 1800 mg de $Al_t.L^{-1}$ provenientes de sais de $AlCl_3$ ou cloreto de polialumínio (CPA) comercial.	61
Tabela 16. Co-precipitação de íons sulfato com precipitados de alumínio em pH 4,5. Comparação entre a precipitação de espécies de alumínio em soluções de sulfato e formação em água deionizada seguida por adição de sal Na_2SO_4 . Al_t : 1200 $mg.L^{-1}$, SO_4^{-2} inicial: 1800 $mg.L^{-1}$	69
Tabela 17. Efeito dos ânions cloreto e nitrato na interação sulfato-alumínio. Estudos realizados em pH 4,5, 8 minutos de condicionamento e filtração em membranas de 1,2 μm . Dosagem de $AlCl_3 = 1800 mg.L^{-1}$ de Al_t . SO_4^{-2} inicial = 1830 $mg.L^{-1}$	70
Tabela 18. Constantes cinéticas da reação entre íons sulfato e espécies de alumínio em pH 4,5.	76

Tabela 19. Remoção de íons de alumínio a pH 4,5 pela precipitação/filtração de PAC e AlCl ₃ em soluções de íons sulfato e água deionizada.	77
Tabela 20. Efeito da dosagem de hidróxido de alumínio e aluminato de sódio na co-precipitação de íons sulfato em pH 4,5. SO ₄ ⁻² _{inicial} : 1780 mg.L ⁻¹	80
Tabela 21. Efeito da sinergia entre os sistemas CPA e AlCl ₃ na remoção de íons sulfato de soluções aquosas por filtração (1,2 µm) em pH 4,5. Tempo de condicionamento: 10 min. [SO ₄ ⁻²] _{inicial} : 1800 mg.L ⁻¹	81
Tabela 22. Características físico-químicas (valores médios) dos efluentes da mineração de carvão estudados para validação da técnica de co-precipitação de íons sulfato. DAM-Capão da Roça e DNM-Mina do Recreio. Amostras coletadas entre os meses de outubro de 2009 e agosto de 2010.	82
Tabela 23. Eficiência de diferentes poliacrilamidas na floculação de co-precipitados Al-sulfato em teste de jarros (vide experimental). SO ₄ ⁻² _{inicial} : 1470 mg.L ⁻¹ . pH final de floculação: 4,5. Polímeros floculante: 10 mg.L ⁻¹ . CPA: 1 ml/100 ml de efluente. Alt: 1700 mg.L ⁻¹	84
Tabela 24. Efeito do pH no tratamento de efluentes da indústria de carvão em nível piloto (1 m ³ .h ⁻¹) pelo uso da técnica de co-precipitação de íons sulfato, floculação e sedimentação lamelar (PF-SL). CPA, Al _t dosado: 640 mg.L ⁻¹ . Flonex 4114 SH: 10 mg.L ⁻¹	85
Tabela 25. Efeito da taxa de CPA no tratamento de DAM e DNM em nível piloto (1 m ³ .h ⁻¹) pelo uso da técnica de co-precipitação de íons sulfato com sais de alumínio, floculação e sedimentação lamelar (PF-SL). pH 4,5. [SO ₄ ⁻²] _{inicial} -DAM: 1487 mg.L ⁻¹ . [SO ₄ ⁻²] _{inicial} -DNM: 1664 mg.L ⁻¹ . Flonex 4114 SH: 10 mg.L ⁻¹	86
Tabela 26. Características químicas das amostras provenientes do tratamento piloto usando a razão Al:SO ₄ ⁻² (1,2:1) tratadas em segundo estágio a pH 9,0 por filtração em membrana (1,2 µm). [SO ₄ ⁻²] _{inicial} = 630 mg.L ⁻¹	88
Tabela 27. Sólidos presentes na: a) drenagem neutra de minas; b) água com precipitados de alumínio-sulfato gerados em pH 4,5 após floculação em linha com Flonex 4115 10 ppm; c) água clarificada-overflow do sedimentador de Lamelas; d) lodo coletado na base do SL-underflow.	89

Lista de Abreviaturas

Al ou Alt	Alumínio total da solução
Al _a	Espécies monoméricas de alumínio
Al _b	Espécies poliméricas de alumínio
Al _c	Espécies coloidais de alumínio
AlCl ₃	Cloreto de alumínio
B	Basicidade, razão [OH]/[Al]
CaSO ₄	Sulfato de cálcio ou Gipsita
CPA (<i>PAC</i>)	Cloreto de polialumínio
DAM	Drenagem Ácida de Minas de Carvão
DNM	Drenagem Neutra de Minas de Carvão
FeCl ₃	Cloreto férrico
FS	Floculador serpentinado
INAP	International Network for Acid Prevention
OH ⁻	Íons hidroxila em solução
OMS	Organização Mundial da Saúde
PF-SL	Processo de precipitação em pH 4,5, floculação e sedimentação lamelar
RGF	Reator Gerador de Flocos
SO ₄ ⁻²	Íons sulfato
USEPA	United States – Environmental Protection Agency
α	Razão entre íons de alumínio e íons sulfato em solução

RESUMO

O presente trabalho teve o objetivo de estudar os aspectos químicos básicos envolvidos nas interações (co-precipitação e adsorção) entre íons sulfato e espécies de alumínio em soluções aquosas em meio ácido e aplicar esta técnica de imobilização do ânion, no tratamento de efluentes da indústria do carvão. Os estudos foram desenvolvidos com o uso de cloreto de polialumínio comercial (CPA) e soluções de cloreto de alumínio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - reagente de pureza analítica) em diferentes valores de pH e sob diferentes razões molares entre os íons de alumínio e íons sulfato (α). Os mecanismos dessas interações físicas e químicas (adsorção e co-precipitação) foram investigados a partir da distribuição das espécies monoméricas, poliméricas e hidróxidos de alumínio em solução (especiação de Al_a , Al_b e Al_c , respectivamente) realizada pelo método Ferron e da caracterização dos precipitados gerados por técnicas de espalhamento dinâmico de luz, difração a laser, microscopia eletrônica de varredura (MEV), energy dispersive X-ray (EDS), difração de raio-X e fluorescência de raio-X. Os resultados mostraram que elevados teores de espécies Al_b e Al_c foram gerados em soluções moderadamente ácidas, pH entre 4,5 e 5,0. Essas espécies apresentaram potencial eletrocinético, no plano zeta, fortemente positivo (superior a +35 mV), reduzido para +24 mV na presença de íons sulfato, e essa característica dos precipitados resultou em forte imobilização de íons sulfato em pH 4,5, superior a 85% quando a concentração inicial foi de 1800 mg de $\text{SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$. Essa interação mostrou-se de natureza química em função da alteração do ponto isoelétrico do precipitado de alumínio do pH 9,3 para o pH 8,5, ou seja, foi comprovado que o ânion foi incorporado no plano interno de Helmholtz, dos precipitados Al-Sulfato. Entretanto, o aumento do pH da solução resultou na lixiviação parcial do ânion do precipitado Al-Sulfato, fenômeno que se explica pelo mecanismo de adsorção física. Análises granulométricas mostraram que espécies de alumínio em água pura apresentaram distribuição de tamanho de até 50 μm , incluindo espécies Al_b e Al_c . Entretanto, as espécies mais finas, menores que 6 μm , foram agregadas na presença de íons sulfato, exclusivamente no pH 4,5, em função do mecanismo de co-precipitação desses ânions. Os sólidos gerados da co-precipitação dos íons sulfato com espécies de alumínio apresentaram característica amorfa e a formação desse precipitado resultou em incremento de até 30% na imobilização de espécies de alumínio. Outro importante aspecto na interação Al-Sulfato foi a basicidade (razão OH/Al) dos sais de alumínio devido ao grau de polimerização das espécies do cátion metálico. Os melhores resultados de imobilização de íons sulfato foram obtidos a uma basicidade igual a 2,2. Similarmente, o uso de CPA comercial, em função da presença de espécies de alumínio pré-polimerizadas, resultou em maior imobilização dos íons sulfato comparado ao uso de cloreto de alumínio. Entretanto, a concentração final dos íons cloreto em solução foi superior a 1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, indicando a necessidade de estudar outras fontes de alumínio isentas de cloro em sua composição, substituindo o CPA e o cloreto de alumínio. Outros ânions como os fosfatos, molibdatos e cromatos apresentaram afinidade similar com espécies de alumínio em pH 4,5. A aplicação da técnica de co-precipitação de íons sulfato em conjunto com os precipitados de alumínio, seguida por etapas de floculação e

sedimentação lamelar (processo PF-SL) foi estudada no tratamento de drenagens ácidas e neutras de minas de carvão (DAM e DNM, respectivamente). Os estudos foram conduzidos por um período de 24 meses e os resultados obtidos em regime contínuo indicaram que a remoção de SO_4^{-2} foi inferior aos dados obtidos em laboratório via filtração devido à competição entre os íons em condições naturais (*efeito matriz*). A concentração final de íons sulfato foi de 410 e 520 mg.L^{-1} (remoção de 72% e 68%) no tratamento de DAM e DNM, respectivamente, quando a concentração inicial de SO_4^{-2} nesses efluentes foi em torno de 1600 mg.L^{-1} . O volume de lodo gerado na aplicação do processo PF-SL em estudos contínuos representa um aspecto importante a ser estudado, embora a massa seja em pouca quantidade. Entretanto, em função dos elevados teores de alumínio no lodo, a utilização desse material como fonte de matéria-prima para indústrias química e da construção civil pode ser considerada. A remoção de íons metálicos como o manganês e alumínio foi possível via um segundo estágio de tratamento a pH 9,0 e filtração em bancada, em função da solubilidade dos hidróxidos dos respectivos metais em valores de pH moderadamente ácido. De acordo com o procedimento de projeto elaborado para implementação da técnica para o tratamento de DNM da indústria de carvão, os custos envolvidos na aplicação da técnica foram de aproximadamente R\$ 2,50. m^{-3} , valores inferiores aos aplicados em tecnologias atuais para remoção de íons sulfato de efluentes. Os resultados obtidos neste trabalho permitiram estabelecer que a técnica de co-precipitação dos íons sulfato com sais de alumínio, em pH 4,5, e posterior separação dos sólidos suspensos da solução via filtração ou floculação-sedimentação lamelar apresenta um elevado potencial como futuro processo de controle de águas com elevadas concentrações de sulfato.

ABSTRACT

This work aimed to study the basic aspects involved in chemical interactions (co-precipitation and adsorption) between aluminium species and sulphate ions in acid aqueous solutions and to apply this technique to immobilize the anion in wastewater treatment models. The studies were developed using commercial polyaluminium chloride (CPA) and aluminium chloride solutions ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - analytical reagent purity) at different pH values and under different molar ratios between aluminum ions and sulphate ions (α). The mechanisms of these physical and chemical interactions (adsorption and co-precipitation) were investigated from the distribution of species monomeric, polymeric and aluminum hydroxide in solution (speciation of Ala, Alb and Alc, respectively) held by Ferron method and characterization of precipitates generated through the techniques of dynamic light scattering, laser diffraction, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDS), X-ray diffraction and fluorescence X-ray. The results showed that high levels of Alb and Alc species were generated in moderately acidic solutions, pH between 4.5 and 5.0. These species presented electrokinetic potential, in the zeta plan, strongly positive at pH 4.5 (greater than +35 mV), reduced to +24 mV in the presence of sulphate ions, and this feature of the precipitates resulted in a strong immobilization of sulphate ions at pH 4.5, higher than 85% when the initial concentration was $1800 \text{ mg SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$. This interaction proved to be chemical in nature due to the change in the isoelectric point of the precipitated aluminum, pH 9.3 to pH 8.5, i.e., it was found that the anion was incorporated into the inner Helmholtz plane of the precipitated Al-sulphate. However, increasing the pH of the solution resulted in partial leaching of the anion of the precipitate Al-sulphate, a phenomenon that is explained by the physical adsorption mechanism. Size analysis showed that species of aluminum in water shows size distribution of up to 50 micron, visibly separated into two groups: Alb (less than 5 mm) and Alc (greater than 8 and less than 50 micron). However, Alb species were aggregated in the presence of sulphate ions, exclusively at pH 4.5, due to the mechanism of co-precipitation of these anions. The solids generated from the co-precipitation of sulphate ions with aluminium species showed characteristic amorphous and the formation of this precipitate resulted in an increase of 30% in the immobilization of aluminium species. Another important aspect of interaction in Al-sulphate was the basicity (molar ratio OH / Al) of aluminum salts due to the degree of polymerization of the species of metal cation. The best results of immobilization of sulphate ions were obtained at a basicity equal to 2.2. Similarly, the use of CPA, due to the presence of aluminum species pre-polymerized resulted in greater immobilization of sulphate ions compared to the use of aluminium chloride. However, the final concentration of chloride ions in solution was greater than $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, indicating the need to explore other sources of aluminum-free chlorine in its composition, replacing the CPA and aluminium chloride. Other anions such as phosphates, chromates and molybdates showed a similar affinity with species of aluminium at pH 4.5. The application of the technique of co-precipitation of sulphate ions onto aluminium precipitates, followed by flocculation and lamella settling (PF-LS process) was studied in the treatment of acid and neutral acid drainage from coal mines (AMD and NMD, respectively). The studies were conducted for a period of 24 months and the results indicated that in continuous removal of SO_4^{-2} was lower than the laboratory data obtained via filtration due to competition between ions in natural conditions. The final concentration of sulphate ions was 410 and $520 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (removal of 72% and 68%) in the treatment of AMD and NMD, respectively, when the initial concentration of SO_4^{-2} in these effluents was around $1600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The amount of sludge

generated by the application of PF-LS process represents an environmental aspect that must be investigated in the future. However, due to the high content of aluminium in the sludge, the use of this material as a source of raw material for chemical and building industries can be considered. The removal of metal ions such as manganese and aluminium was possible via a second stage of treatment at pH 9.0 and filtration bench, due to the high solubility of hydroxides of the respective metals in moderately acid pH values. According to the operating procedure developed to implement the technique for the treatment of NMD in a site of the coal industry, the costs involved in application of the technique were approximately R\$ 2.50.m⁻³, this value is lower than those applied to current technologies to removal of sulphate ions from effluents. The results of this study indicated that the technique of co-precipitation of sulphate ions with aluminum salts, at pH 4.5 and further separation of suspended solids from solution via filtration or flocculation-lamella settling appears to have a high potential in a future process waste water with high sulphate ions concentration.

1. INTRODUÇÃO

Os íons sulfato são naturalmente encontrados em mananciais hídricos, especialmente associados aos sais de sódio e cálcio, e em efluentes líquidos provenientes principalmente de atividades industriais que incluem (entre outras) a mineração e a indústria têxtil. Na indústria mineral, efluentes contendo elevados teores de íons sulfato são descartados em corpos hídricos após o processamento de minérios como: Barita (BaSO_4), Epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e sulfetos metálicos (cobre, ferro e molibdênio, principalmente), em particular associados ao carvão (Greenwood e Earnshaw, 1997).

No tratamento de efluentes da indústria do carvão, pouca atenção tem sido direcionada à remoção de íons sulfato, os quais ocorrem em concentrações que variam entre 600 a 15000 mg.L^{-1} (Silva, 2009). Este fato pode ser atribuído à dificuldade técnica que envolve sua remoção, a falta de limites legais de emissão de efluentes e aos menores riscos ambientais causados por esse elemento quando comparado a parâmetros como acidez e íons metálicos. Entretanto, em função dos problemas, especialmente acidificando solos e em seres humanos, vinculados com distúrbios gastrointestinais, existe uma necessidade de estudos teórico-práticos visando à remoção deste ânion da água.

No Brasil, o limite de concentração de íons sulfato em águas para abastecimento público é padronizado em 250 mg.L^{-1} (Ministério da Saúde, 2004), porém não é listado entre os elementos com padrões de emissão nos efluentes industriais ou urbanos. Todavia, agências de controle ambiental estão aumentando os cuidados com o descarte de efluentes contendo altos teores de sulfato, pressionando o setor industrial a se adequar a padrões mais restritivos de emissão. Inevitavelmente, em poucos anos, a remoção de sulfato dos efluentes, principalmente da indústria mineral, será exigida no mundo inteiro.

Diversas técnicas vêm sendo estudadas para o tratamento de efluentes contendo íons sulfato, baseadas em processos biológicos de oxi-redução, de adsorção, troca-iônica, precipitação química e osmose reversa (INAP, 2003). Entretanto, problemas com elevados custos, lenta cinética ou ineficiência técnica têm dificultado a transferência dessas tecnologias para o setor produtivo. Um quadro geral das principais técnicas

estudadas no mundo destacando as vantagens e restrições técnico-econômicas é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Principais técnicas de imobilização de íons sulfato com suas vantagens e desvantagens.

Técnicas de imobilização de íons sulfato	Vantagens	Desvantagens
Redução biológica de sulfetos a sulfatos	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo • Fácil operação 	<ul style="list-style-type: none"> • Extensa área de ocupação • Elevado tempo de residência
Adsorção -em resinas sintéticas -em adsorventes naturais	<ul style="list-style-type: none"> • Sistemas compactos • Recuperação de sais de cálcio e sulfato na regeneração do leito adsorvente 	<ul style="list-style-type: none"> • Saturação do leito adsorvente • Curta vida útil em sistemas com elevadas concentrações de SO_4^{-2}
Filtração em membranas	<ul style="list-style-type: none"> • Curto tempo de residência • Sistemas compactos • Elevada eficiência 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado insumo energético • Retro-lavagem das membranas • Curta vida útil em sistemas com elevadas concentrações de SO_4^{-2}
Precipitação química -sais de cálcio -sais de bário -formação de etringita pH 12	<ul style="list-style-type: none"> • Curto tempo de residência • Sistemas compactos 	<ul style="list-style-type: none"> • Geração de lodo • Elevados custos com reagentes

A precipitação química tem apresentado boas possibilidades de aplicação nas indústrias, especialmente na precipitação do mineral etringita ($3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) a partir da adição de sais de cálcio e alumínio e correção do pH para níveis maiores que 11,5 (Cadorin, 2007; INAP, 2003; Smit e Sibilski, 2003). Entretanto, apesar da eficiência do método, os custos envolvidos com reagentes para correção do pH da água para níveis alcalinos são elevados.

A precipitação química da Gipsita (CaSO_4) e da Barita (BaSO_4) constituem-se alternativas à remoção de íons sulfato de soluções aquosas (INAP, 2003). Enquanto a solubilidade da Gipsita é de aproximadamente $1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (em íons sulfato), a solubilidade da Barita é inferior a $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (K_{ps} da ordem de $1,0 \cdot 10^{-10}$), o que permite uma elevada precipitação de íons sulfato, porém concentrações residuais de cátions Ba^{+2} na solução, tipicamente acima de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, além dos custos envolvidos com reagentes,

constitui um aspecto limitante a essa tecnologia. No Brasil, o limite de concentração de íons bário em águas para consumo humano é de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$.

Nesse contexto, novas alternativas precisam ser investigadas para mitigar esse sério problema ambiental. A imobilização de íons sulfato em meio ácido pela adição de sais a base de alumínio tem se mostrado uma linha de pesquisa promissora. Muitos autores têm estudado a influência de ânions sulfato em processos de coagulação pelo uso de polieletrólitos a base de alumínio, nomeados cloretos de poli-alumínio ou CPAs (Gao et al., 2006; Parker e Bertsch, 1992; Tang et al., 2002) e relacionado o desempenho de coagulação desses reagentes com a distribuição das espécies de alumínio. Essas espécies são classificadas como monoméricas (Al_a), poliméricas (ou oligoméricas) (Al_b) e hidróxidos de alumínio (Al_c).

Bratby (2006) discute que complexas substâncias catiônicas com inúmeros átomos de alumínio (espécies Al_b) em cadeia são formadas como resultado de interações de moléculas de alumínio e água, especialmente em meio ácido. Estas incluem $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$, $\text{AlO}_4[\text{Al}(\text{OH})_2]_{12}^{+7}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$ e $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{+7}$. A eficiência de processos de coagulação depende fortemente dessas espécies, pelo mecanismo de compensação de cargas da superfície dos colóides, enquanto a formação de hidróxidos de alumínio é fundamental para o mecanismo de coagulação em varredura (Metcalf e Eddy, 2003).

Tang et al. (2002) mostraram que o aumento da razão $\text{SO}_4^{-2}/\text{Al}^{+3}$ favorece a coagulação e a conseqüente imobilização dos íons sulfato (transferência do ânion da solução para fase sólida). Nesta tese os aspectos envolvidos na imobilização dos íons SO_4^{-2} por espécies de alumínio em função do pH e das modificações da superfície dos precipitados de alumínio foram investigados no intuito de maximizar a imobilização dos íons sulfato da água. Estudos de validação da técnica foram conduzidos em processos contínuos (tratamento de Drenagem Ácida e Neutra de Minas de carvão, DAM e DNM respectivamente), com ênfase nos aspectos operacionais de uma unidade piloto de co-precipitação, floculação e sedimentação lamelar.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram a produção de publicações em congressos, revistas e um artigo publicado em periódico internacional: “Sulphate ions removal from an aqueous solution: I. Co-precipitation with hydrolysed aluminum-bearing salts”, no periódico *Minerals Engineering*.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral dessa Tese foi estudar os principais aspectos químicos e físico-químicos envolvidos nas interações de co-precipitação e adsorção de íons sulfato e espécies de alumínio, geradas em soluções aquosas em meio ácido. Ainda, a Tese visa aplicar/validar a técnica de remoção de íons sulfato via imobilização-separação sólido/líquido no tratamento de efluentes ácidos e neutros gerados pela indústria de carvão mineral.

2.2. Objetivos específicos

Avaliar as melhores condições químicas de solução (pH, razão molar entre íons de alumínio e sulfato - α , basicidade dos coagulantes e distribuição de espécies de alumínio) para maximizar a co-precipitação de íons sulfato associados a precipitados de alumínio em meio ácido;

Estudar as características físicas (distribuição de tamanho, MEV, DRX, FRX, titulação potenciométrica, espalhamento dinâmico de luz) e interfaciais (potencial zeta), dos precipitados de alumínio e dos mesmos precipitados recobertos por íons sulfato no intuito de avaliar e explicar as modificações superficiais causadas pela deposição dos ânions na superfície dessas unidades;

Estudar a influência de outros sais (sódicas) como cloretos, nitratos, molibdatos e fosfatos na co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio em função do pH;

Determinar as melhores condições para floculação dos precipitados de alumínio com uso de poliacrilamidas catiônicas, aniônicas e não-iônicas;

Aplicar em escala piloto o processo PF-SL (co-precipitação dos íons sulfato com precipitados de alumínio a pH 4,5, seguido por floculação em linha e sedimentação lamelar) dos flocos no tratamento de efluentes de carvão (DAM e DNM) como alternativa de validação da técnica estudada;

Prever o potencial técnico-econômico e elaborar um procedimento de projeto para subsidiar e validar a aplicação da técnica na indústria de carvão mineral.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Efluentes líquidos contendo íons sulfato

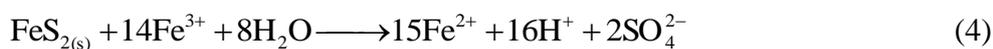
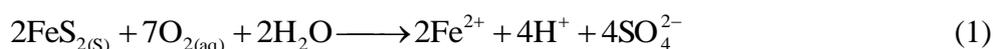
A presença de íons sulfato na água ocorre naturalmente pela dissolução dos sais minerais presentes nos solos e rochas em contato com água e as concentrações desses íons não excedem valores de 250 mg.L^{-1} . Entretanto, em algumas atividades industriais, com destaque para a mineração e indústria têxtil, ocorre a contaminação dos recursos hídricos pela exposição de cursos de águas a minerais externos ao ambiente natural ou pelo uso de agentes químicos que são solubilizados na água e eliminados nos recursos hídricos e solo (INAP, 2003; USEPA, 1999). Na indústria têxtil, estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes, alguns compostos por substâncias a base de sulfato, seja perdida para o meio-ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes (Weber e Stickney, 1993).

No cenário da indústria mineral, a principal aplicação de ácido sulfúrico a nível mundial é na produção de ácido fosfórico, resultando na geração de efluentes com elevados teores de íons sulfato. No setor mineiro-metalúrgico, os efluentes aquosos são gerados em múltiplas operações como exploração/extração dos bens minerais, em usinas de beneficiamento mineral e em bacias de rejeitos, além das etapas que compõem o processamento metalúrgico. Esses efluentes podem causar efeitos ambientais que, dependendo da concentração, podem impactar adversamente a qualidade do solo e da água. A disposição de sulfetos metálicos a céu aberto sob ação de água e oxigênio representa o principal impacto ambiental do setor quanto à contaminação de recursos hídricos por íons sulfato e geração da drenagem ácida de minas (DAM).

A DAM é um efluente caracterizado por elevada acidez, baixos níveis de pH (< 3,5) e altas concentrações de sulfato e de metais, tais como Al, Fe e Mn (Menezes et al., 2004) resultando em diversos danos às águas superficiais e subterrâneas como ao solo (Mohan e Chander, 2006; Johnson e Hallberg, 2003). A acidez é um parâmetro importante no estudo de DAM, expressa em função de CaCO_3 equivalente (mg/L) e representa a capacidade estequiométrica da água em consumir íons hidroxila (OH^-). Esse parâmetro é normalmente usado para determinar a quantidade necessária de material alcalino na correção do pH (DAM, neste caso).

Os rejeitos de carvão são ricos em sulfetos de ferro, principalmente a pirita que oxidam na presença do ar e da água, de maneira complexa, por meio de reações diretas e indiretas, conforme detalhado nas equações de 1 a 4. A reação (1) produz acidez que, caso o potencial de oxidação seja mantido, é parcialmente consumida na oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} (Equação 2).

Os íons Fe^{3+} podem reagir com os íons hidroxila (OH^-) e precipitar na forma de hidróxido de ferro – em $\text{pH} > 3$ – (equação 3) ou podem agir como agente oxidante (lixivante) da pirita (equação 4) (Kontopoulos, 1998).



De maneira cíclica, o Fe^{2+} resultante da equação (4) poderá ser oxidado a Fe^{3+} (Equação 2) e estará novamente disponível para oxidar a pirita (autocatálise). As reações de oxidação da pirita podem ser catalisadas pela ação de espécies bacterianas *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus denitrificans* (Rubio, 1998a, 1998b), principalmente em pH menor que 4.

A concentração do oxigênio dissolvido na DAM capaz de agir como agente oxidante é função do equilíbrio com o ar atmosférico de acordo com a constante da lei de Henry:



$$K_{H,298} = \frac{[\text{O}_{2(aq)}]}{P_{\text{O}_2}} \quad (6)$$

A poluição ocorre, principalmente, nas bacias de decantação, nos pátios de armazenamento de minério beneficiado, na disposição de resíduos sólidos estéreis e rejeitos e no fechamento inadequado das minas (Ortiz e Teixeira, 2002; Fungaro, 2006; Cadornin, 2007). Os íons constituintes das drenagens ácidas (principalmente, SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Fe^{+2} , Al^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}) são absorvidos lentamente nas superfícies dos solos, acidificando o meio e impedindo a percolação de águas e sais minerais (tais como P, K e N), essenciais para a agricultura. Outros efeitos que a elevada concentração de íons

sulfatos em DAM's podem apresentar são corrosões e incrustações em equipamentos, dutos e tubulações.

Outras atividades de mineração distribuídas pelo país apresentam potenciais fontes geradoras de DAM, destacando a mineração de cobre (sulfetados) nos estados da Bahia, Minas Gerais, Goiás e Pará.

As maiores reservas brasileiras de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. A produção interna de carvão mineral anual no Brasil é da ordem de $6,0 \cdot 10^6$ t. O Rio Grande do Sul é responsável por cerca de 52% desse total, seguido por Santa Catarina com 46 % (DNPM, 2008). A deposição de rejeitos piritosos em bacias e a céu aberto e também a desativação não sustentável de minas representou uma prática constante nas adjacências das áreas mineradas, especialmente antes da década de 90.

Na região Carbonífera Catarinense, sul do Brasil, mais de 6.000 ha de áreas encontram-se contaminadas pela atividade da mineração do carvão estando 2/3 dos cursos d'água poluído em algum nível pela DAM (Alexandre e Krebs, 1995 apud Galatto et al, 2007), os problemas são mais graves nos períodos de estiagem, quando a escassez de água de boa qualidade se torna mais complexa em localidades onde o abastecimento de água é limitado. No Brasil a ocorrência de DAM está vinculada a diversas atividades da mineração, como mostra a Tabela 2.

Na Bacia Carbonífera catarinense ocorrem dois tipos de DAM. A primeira, denominada DAM fresca (Figura 1), ocorre principalmente em zonas de fluxo corrente de água, onde o material piritoso (FeS_2) e a água mantêm contato por um curto período de tempo. A DAM carregada (Figura 2) é característica de regiões ativas de mineração (bacias de rejeitos e lagoas de contenção) onde a DAM mantém um longo período de contato com o rejeito, dissolvendo os metais, oxidando sulfetos à sulfatos, baixando o pH e aumentando a acidez do efluente.

Tabela 2. Ocorrências de DAM no Brasil (entre outras).

Ocorrências de DAM no Brasil	Atividade de mineração	Observações
Criciúma/SC	Carvão	Área superior a 5.000 ha contaminada com o efluente ácido (Rubio et al. 2008)
Charqueadas/RS	Carvão	Contaminação de rios e bacias de rejeito – pH < 2,5 (Machado e Schneider, 2008)
Fortaleza de Minas/MG	Níquel	Estudos de oxidação de sulfetos de níquel com microrganismos (Santos et al. 2008)
Poços de Caldas/MG	Urânio	Ocorrência de pirita no rejeito da mineração de Urânio (Fernandes et al., 1995)
Paracatu/MG	Ouro	Estudos de FAD e Osmose Reversa na remoção de íons metálicos e sulfato (Esper et al., 2007)



Figura 1. Drenagem Ácida de Minas, corrente líquida gerada pela passagem de córregos, água da chuva e afloramentos naturais através de minas de carvão desativadas.



Figura 2. Drenagem Ácida de Minas gerada a partir da oxidação de sulfetos em bacias de rejeito de carvão dispostas a céu aberto.

3.2. Toxicidade, efeitos a saúde, problemas na indústria e diretrizes ambientais

Pouca atenção tem sido destinada ao tratamento de águas contendo íons sulfato, principalmente efluentes gerados pela indústria mineral. Isto pode ser atribuído aos menores riscos ambientais causados por esses ânions quando comparados com parâmetros como acidez e alguns metais dissolvidos. Entretanto, agências de controle ambiental estão aumentando os cuidados com o descarte de efluentes contendo altos teores de sulfato, pressionando o setor industrial a se adequar aos padrões mais restritivos de emissão. Inevitavelmente, a remoção de sulfato dos efluentes industriais, principalmente da indústria mineral, será exigida no mundo inteiro em poucos anos.

Íons sulfato são elementos presentes em efluentes da indústria mineral que apresentam menor toxicidade que os elementos metálicos, apresentando uma dose letal para humanos de 45 g como sais de potássio ou de zinco (OMS, 1996). Porém, tal efeito é questionável quanto à toxicidade associada com os íons sulfato ou aos respectivos cátions associados.

Altas concentrações de sulfato podem conferir sabor específico a água, especificamente em intervalos de 250-500 mg.L⁻¹ (normalmente 350 mg.L⁻¹) para sulfato de sódio, 250-1000 mg.L⁻¹ (normalmente 525 mg.L⁻¹) para sulfato de cálcio e 400-600 mg.L⁻¹ (normalmente 525 mg.L⁻¹) para sulfato de magnésio. Em uma pesquisa realizada com 20 pessoas, alterações no sabor da água foram percebidas em concentrações mínimas de sulfato de 237, 370 e 419 mg.L⁻¹ para sais de sódio, cálcio e magnésio, respectivamente (Whipple, 1907 citado por OMS, 2004). Estudos realizados na década de 1980 (Zoeteman, 1980) mostraram que as concentrações de sulfato nas quais 50 % das pessoas identificaram alteração no sabor da água foi de 1000 e 850 mg.L⁻¹ para sulfato de cálcio e magnésio, respectivamente.

Além da alteração do sabor da água, outro problema vinculado ao consumo humano de águas com elevados teores de sulfato é a diarreia. Pesquisas desenvolvidas nos últimos 50 anos (Cocchetto e Levy, 1981; Morris e Levy, 1983; US DHEW, 1962; Chien et al., 1968; USEPA, 1999 – vide Tabela 3) não apresentam especificamente a concentração mínima desse ânion capaz de causar efeitos laxativos no humano, mas é conhecido que humanos podem se adaptar gradativamente a concentrações mais altas de sulfato pela ingestão de águas, com o tempo (USEPA, 1998).

Tabela 3. Estudos experimentais do efeito do sulfato na saúde humana.

Referência	Concentração de sulfato, mg.L ⁻¹	Considerações
Cocchetto e Levy, 1981 e Morris e Levy, 1983	* 8-7 g	Massa de sulfato e magnésio, respectivamente, capaz de causar efeitos laxativos em humanos
US DHEW, 1962 e Chien et al., 1968 apud OMS, 2004	600	Efeito laxativo em crianças e adultos
USEPA, 1999	1200	Estudo do efeito a saúde humana do consumo de águas com altos níveis de sulfato
Chien et al., 1968	630-1150	Casos de diarreia em três crianças
OMS, 2004	1000	Estudos desenvolvidos em Dakota do Norte, EUA. Foi observado um considerável aumento de casos de efeitos laxativos em pessoas que consumiam água com sulfato > 1000 mg.L ⁻¹ , comparando com níveis de 0-500 e 500-1000 mg.L ⁻¹ (68%, 21% e 28%, respectivamente)
Esteban et al., 1997	600	As pessoas se auto diagnosticavam apresentando problemas intestinais quando consumiam água com > 750 mg.L ⁻¹ .

Os resultados indicam que ainda não foi possível determinar um nível seguro de concentração de íons sulfato na água para consumo humano, mas apesar do desacordo observado entre os diversos trabalhos, é possível identificar que abaixo de 500 mg.L⁻¹ nenhum efeito foi observado para todos os trabalhos, o que indica uma necessidade de se discutir os limites mais restritos a esse valor. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda que o limite de sulfato em águas para consumo humano deve ser de 500 mg.L⁻¹. Enquanto países como o Brasil e Estados Unidos assumem valores mais restritos, 250 mg.L⁻¹.

Os principais problemas da indústria em relação as altas concentrações de íons sulfato em água são corrosão, deposição de camadas de sais em caldeiras reduzindo a troca de calor e impermeabilização de membranas aumentando a perda de carga em processos industriais, entre outros (Kolics, et al. 1998; Dehwah, et al., 2002; Bansal, et al., 2000; Singh and Song, 2006). Algumas orientações sobre as concentrações de íons

sulfato em água para diferentes aplicações industriais têm sido sugeridas por Metcalf & Eddy (2003) e são resumidas na Tabela 4.

Tabela 4. Diretrizes sobre máximas concentrações de íons sulfato em água para diversas aplicações industriais (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

Aplicações	Íons sulfato, mg.L ⁻¹	
Água para consumo humano (Brasil)	250	
Rio classe 1 – águas doces (Brasil)	250	
Caldeiras	Baixo	
Torres de resfriamento	Processos contínuos	680
	Recirculação (<i>make up</i>)	200
Indústria têxtil		100
Indústria do papel		Baixo
Indústria química		100
Indústria do petróleo e produtos do carvão		600
Tintas e corantes		250

3.3. Alternativas de tratamento de águas e efluentes contendo íons sulfato

Dentre os principais processos, em estudo, para tratamento de águas contendo íons sulfato, destacam-se no mundo, pela aplicabilidade e disponibilidade dos dados de remoção e custos, os processos: (1) biológicos; (2) com membranas; (3) de adsorção e troca-iônica e (4) de precipitação química (INAP, 2003). Uma discussão sobre esses processos é realizada a seguir dando ênfase aos processos de precipitação (co-precipitação) química: objeto de estudo desse trabalho.

3.3.1. Processos biológicos

Os custos envolvidos no tratamento de águas contendo ânions sulfato são onerosos ou tecnicamente ineficazes atualmente, especialmente quando a concentração de sulfato é inferior a 1800 mg.L⁻¹. Diante da complexidade desse problema, os processos biológicos são alternativas, normalmente de baixos custos, para remoção de sulfato a níveis de qualidade de rios e potabilidade (abaixo de 250 mg.L⁻¹).

Estudos reportados por Maree e Strydom (1985 e 1987) demonstraram que espécies de bactérias heterotróficas (*Desulfovibrio desulfuricans*) são capazes de reduzir o sulfato a sulfetos na presença de fontes de carbono. Os mesmos autores estudaram a adição de açúcar, resíduos da indústria de celulose e esgoto doméstico como demanda orgânica para bactérias no tratamento de efluentes da indústria mineral e os resultados mostraram que a redução de íons sulfato foi de 1900 mg.L⁻¹ para menos que 250 mg.L⁻¹, em condições ideais. No entanto, problemas relacionados com os altos tempos de residência do efluente nos reatores biológicos (superior a 12 horas), altos valores de DBO e baixa concentração de oxigênio dissolvido nos efluentes tratados por esses processos, tornam sua aplicação limitada e tecnicamente desfavorável, inclusive pela necessidade de extensos reatores biológicos.

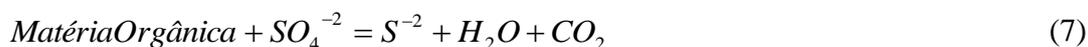
Alguns materiais alternativos (substratos) que foram estudados como doadores de elétrons em processos biológicos de redução de sulfato a sulfetos têm sido estudados e são mostrados na Tabela 5. Todos os estudos reportados na tabela apresentaram eficiência de remoção de sulfato superior a 80%, porém elevados tempos de residência (maiores que 1 dia).

Tabela 5. Estudos com uso de materiais alternativos como fonte de carbono para bactérias redutoras de sulfato a sulfetos.

Substrato (fonte orgânica)	Autores	Detalhes do trabalho
Resíduos de cogumelo e lodo da reciclagem de papel	Kim et AL., 2000	---
Lactato (ácido láctico)	Jong e Parry, 2003	Tempo de residência de 32 h. e remoção de sulfato de 80 % em pH acima de 7,2
Resíduos vegetais (musgos, folhas, serragem e compostos de coníferas)	Zagury et al., 2006	Redução de sulfato de 2900 mg.L ⁻¹ a 163 mg.L ⁻¹ quando usado musgos do gênero <i>Sphagnum</i>
Rochas de calcário e conchas de mexilhões	McCauley et al., 2009	Remoção de sulfato variável entre 2,71 a 98 % de acordo com a carga de sulfato alimentada nos bioreatores.

A redução de sulfatos a sulfetos em ambientes anaeróbicos é dificultada quando a concentração de sulfetos alcança níveis de 200 mg.L⁻¹ (Metcalf e Eddy, 2003), mas essas concentrações são difíceis de se obter na prática. Outro ponto negativo dos processos biológicos no tratamento de águas com sulfato é o acúmulo de gás sulfídrico

proveniente da reação entre o sulfeto (S^{-2}) gerado na redução de sulfato pelas bactérias e o hidrogênio (H^+), como exemplificado nas Equações 7 e 8 (Metcalf e Eddy, 2003). O gás sulfídrico (H_2S) pode ser oxidado biologicamente a ácido sulfúrico que é corrosivo às canalizações de esgoto doméstico.



3.3.2. Processos com membranas

O uso de tecnologias de filtração por membranas para o tratamento de águas e efluentes têm se tornado a cada dia mais comum. Atualmente, a filtração tem encontrado aplicações no tratamento dos mais variados tipos de efluentes e águas e suas perspectivas no Brasil crescem juntamente com os avanços na engenharia de materiais poliméricos no país. A separação por membranas é classificada em diferentes processos, de acordo com o diâmetro dos poros das membranas utilizadas (Hespanhol, 2007):

- Osmose reversa (menor que 0,001 μm e pressão entre 10 e 150 bar)
- Nanofiltração (menor que 0,001 μm e pressão entre 5 e 35 bar)
- Ultrafiltração (entre 0,001 a 0,1 μm e pressão entre 1 e 10 bar)
- Microfiltração (entre 0,1 a 5 μm e pressão < 2 bar)

Os íons sulfato e de metais presentes em efluentes do setor mineiro-metalúrgico podem ser removidos por osmose reversa, mas a presença de materiais particulados, suspensos ou óleos, pode causar à impermeabilização dos leitos da membrana resultando em problemas de perdas de carga, rompimento de membranas e conseqüente ineficiência do processo (Visser et al., 2001; Hespanhol, 2007). Para o tratamento de águas contendo elevados valores de íons sulfato são necessário etapas pós-tratamento, em especial para correção do pH da água e controle de H_2S solúvel em solução e efluentes contendo elevadas concentrações de íons sulfato e cálcio limitam a permeação da água nas membranas em no máximo 80% (INAP, 2003). Também, elementos como alumínio e ferro podem causar o entupimento dos poros das membranas pela formação de uma camada de sais precipitados na superfície das membranas (fouling). Técnicas de pré-tratamento são essenciais para garantir o funcionamento de unidades de filtração por osmose reversa em sistemas industriais.

Apesar das vantagens dos processos de Osmose Reversa, os custos envolvidos representam uma barreira na aplicação da técnica para tratamento de grandes volumes de água. Os custos da Osmose Reversa dependem da energia usada no bombeamento sob alta pressão e da eficiência da membrana na permeação da água.

3.3.3. Adsorção e troca-iônica

O uso de resinas de troca iônica no tratamento de águas e efluentes tem se tornado mais comum nos últimos anos. Sulf-IX™ é uma tecnologia de remoção de sulfato baseada em mecanismos de troca-iônica com resinas especiais. Desenvolvida pela BioteQ Environmental Technologies Inc., uma empresa que atua no tratamento de águas a nível internacional, a tecnologia Sulf-IX™ é dividida em duas etapas de tratamento. A primeira consiste em um conjunto de cartuchos, ou módulos, de resinas catiônicas, usado principalmente para abrandamento de águas duras, onde são removidos íons como cálcio e magnésio. Em seguida o efluente passa por um conjunto de resinas aniônicas, onde os íons sulfato são adsorvidos e a concentração desse ânion na água tratada pelo processo Sulf-IX™ é inferior a 250 mg.L⁻¹.

Segundo Lopez (2009) os custos operacionais são reduzidos comparando com processos como a osmose reversa. Por outro lado, esses custos ainda não foram divulgados para a comunidade científica. A regeneração das resinas saturadas com cátions e ânions é realizada com ácido sulfúrico ou cal e o produto é a gipsita (CaSO₄), para os dois casos. A Figura 3 mostra as etapas de tratamento do processo Sulf-IX.

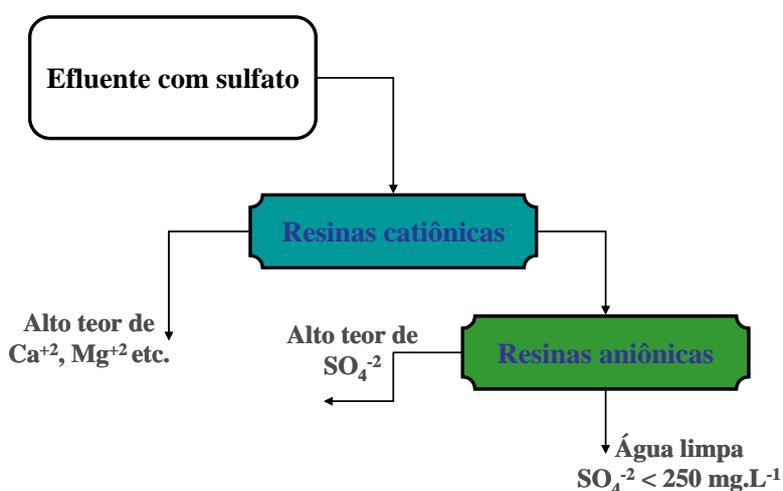


Figura 3. Esquema de remoção de sulfato via troca-iônica pelo processo Sulf-IX™ - BioteQ Environmental Technologies.

Alguns materiais alternativos têm sido investigados para adsorção de íons sulfato. Moret e Rubio (2003) estudaram um material quitinoso adsorvente a base da quitina. Quitina é um polissacarídeo nitrogenado largamente encontrado na natureza, sendo suas principais fontes os exoesqueletos de crustáceos (tais como camarões, caranguejos, lagostas, dentre outros), insetos e muitas espécies de fungos, os quais possuem quitina constituindo sua parede celular (Bailey *et al.*, 1999). Devido aos grupamentos amino que existem no polímero (quitina), esses materiais têm sido estudados como adsorventes de poluentes na água (Moret, 2003). O material adsorvente utilizado foi o resíduo de camarão que, após a desmineralização, desproteínização e desacetilação, apresentou um alto potencial de remoção de ânions. Suas principais características são o caráter básico, atribuído à presença de grupamentos de amina nas unidades repetidas, e a biodegradabilidade. Os estudos realizados, em frascos agitados e com soluções sintéticas, mostraram capacidade de adsorção de 3,2 mEq.g⁻¹ da quitina obtida para uma razão sólido/SO₄²⁻ de 8,5 mg.mg⁻¹, tempo de contato de 15 minutos e pH de equilíbrio de 4,3±0,3. Porém, a não disponibilidade atual deste material em grande escala, dificulta sua implantação na indústria.

Ainda, muitos minerais encontrados na natureza apresentam propriedades adsorventes pelas suas características de porosidade, área superficial e capacidade de desenvolver carga elétrica em solução. Nesse sentido, as zeólitas, aluminossilicatos cristalinos, têm apresentado um bom potencial na adsorção de íons. Estudos de modificação de zeólitas naturais com sais de sódio e funcionalização com sais de bário para adsorção de íons sulfato foram reportados por Oliveira e Rubio (2007). Elevada cinética de adsorção (0,24 min⁻¹) e alta capacidade de adsorção de íons sulfato (1,3 mEq.g⁻¹) tornam a zeólita modificada com Na⁺ um potencial adsorvente no tratamento de águas contendo íons sulfato (Oliveira, 2006). No entanto, a regeneração das zeólitas saturadas e a operação contínua de um processo que possibilite a remoção dos ânions são problemas encontrados na transferência do processo para a indústria.

3.3.4. Precipitação e co-precipitação química

Diversos elementos podem reagir com o SO₄²⁻ em soluções aquosas e formarem sais com diferentes solubilidades. A Tabela 6 mostra a solubilidade, em água, de diversos sais de sulfato a 25 °C (Handbook of Chemistry and Physics, 2008). Com exceção dos sais de bário, chumbo, estrôncio e cálcio, os demais sais apresentam

solubilidade muito elevada o que justifica a dificuldade de precipitação desses ânions da água por métodos de precipitação química.

Tabela 6. Solubilidade de diferentes sais de sulfato a 25 °C (Handbook of Chemistry and Physics, 2008).

Substância	K _{ps} (25 °C)	Solubilidade, mg.L ⁻¹
BaSO ₄	1,08*10 ⁻¹⁰	2,45
PbSO ₄	1,6*10 ⁻⁸	42,5
SrSO ₄	3,8*10 ⁻⁷	135
CaSO ₄	2,4*10 ⁻⁵	2,1 x 10 ³
Na ₂ SO ₄	---	4,76 x 10 ⁴
FeSO ₄	---	2,56 x 10 ⁵
MgSO ₄	---	2,69 x 10 ⁵
Al ₂ (SO ₄) ₃	---	3,64 x 10 ⁵
MnSO ₄	---	3,93 x 10 ⁵

Os processos de remoção de íons sulfato da água via precipitação química com os sais de cálcio e bário são caracterizados pela elevada cinética de reação, dependendo da etapa de separação sólido-líquido. O uso de sais de cálcio, principalmente cal e calcário, no tratamento de DAM resulta na precipitação do sulfato como mineral gipsita (CaSO₄.2H₂O) e dos íons metálicos como hidróxidos. Essa técnica tem sido largamente aplicada no objetivo de reduzir as concentrações de íons sulfatos em efluentes dispostos no meio ambiente (Silva, 2009; Menezes et al. 2004). Porém, os níveis de remoção de sulfato são limitados pela solubilidade do mineral gipsita e pode variar entre 1300 e 2000 mg.L⁻¹, dependendo da força iônica e dos componentes presentes na água (INAP, 2003). A Figura 4 mostra a solubilidade dos íons de sulfato como gipsita, gipsita dihidratada e hemihidratada em função da temperatura da água.

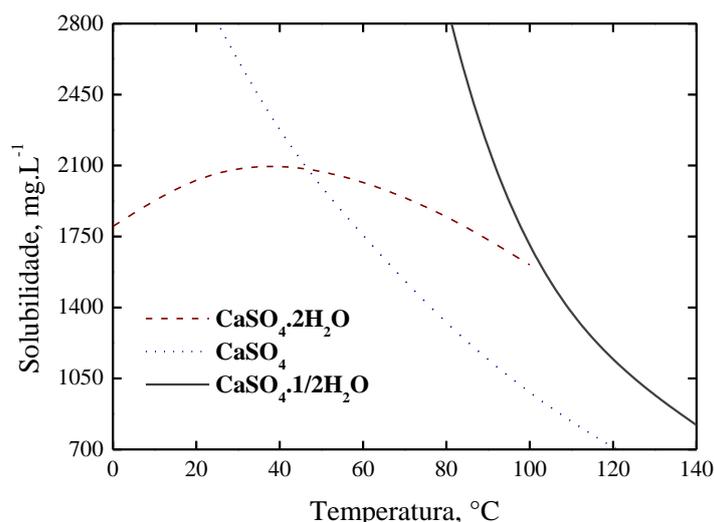
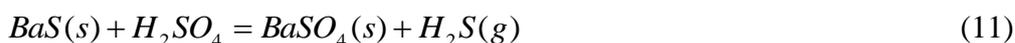


Figura 4. Solubilidade dos íons sulfato como sais de cálcio (gipsita dihidratada e hemihidratada) pela temperatura (adaptado de Kurita Handbook, 1999, p. 1-10).

A Barita ($BaSO_4$) é um sal altamente insolúvel em água e representa uma importante rota para a precipitação de íons sulfato. Os principais sais usados na precipitação da barita são o $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$ e BaS . As reações são detalhadas nas seguintes equações.



Hidróxido de bário e sulfeto de bário são eficientes sais usados na precipitação dos íons sulfato em toda a faixa de pH (INAP, 2003) enquanto a precipitação de sulfato pela adição de carbonato de bário é reduzida em faixas de pH neutra, fortemente básicas e muito ácidas. Porém, o emprego do processo de precipitação de sulfato com sais de bário é limitado principalmente pelos altos custos desses sais e da concentração residual de íons bário na solução. O limite de potabilidade exigido pela legislação brasileira para os íons de bário é de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ (Ministério da Saúde, 2004). Diante do exposto, novas tecnologias de precipitação de íons sulfato a partir da formação do mineral etringita ($3CaO.3CaSO_4.Al_2O_3.31H_2O$) têm sido investigadas nos últimos anos (Cadorin, 2007, INAP, 2003, Smit e Sibilski, 2003).

O processo SAVMIN, descrito por Smit e Sibilski (2003), envolve múltiplos estágios de tratamento e fundamenta-se na precipitação do mineral etringita pela adição

de sais de cálcio e alumínio (Equação 12) a níveis de pH entre 11,4 e 12,4. As etapas desse processo são descritas a seguir e detalhadas na Figura 5.

(Etapa 1) - Neutralização e precipitação/remoção de metais pesados (em um pH de aproximadamente 12, alcançado pela adição de hidróxido de cálcio);

(Etapa 2) - Cristalização da gipsita;

(Etapa 3) - Precipitação da etringita (precipitação de íons sulfato em um pH de 11.4-12.4, alcançado pela adição do hidróxido de alumínio);

(Etapa 4) - Reciclagem do hidróxido de alumínio (desestabilização da etringita e precipitação de $Al(OH)_3$);

(Etapa 5) – Precipitação da gipsita (remoção de SO_4^{2-} da etapa anterior) e;

(Etapa 6) – Carbonatação (adequação do pH da água tratada).

Todas as etapas são seguidas por processos de separação sólido-líquido (Feng *et al.*, 2000).

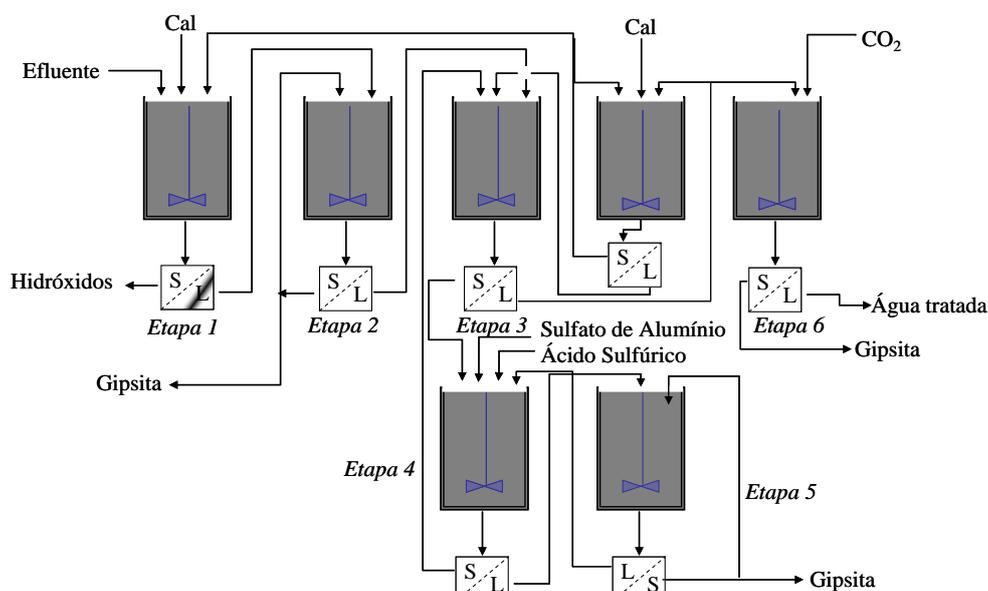


Figura 5. Fluxograma do Processo SAVMIN® (adaptado de INAP, 2003).



A fonte de alumínio neste processo provém do hidróxido de alumínio produzido na Etapa 4, o qual é obtido através da reação de sulfato de alumínio, ácido sulfúrico e o lodo (etringita) proveniente da etapa anterior (Etapa 3). A reação para a formação da etringita é reversível e, portanto, é possível reciclar o alumínio contido no lodo com a

adição de íons sulfato e redução do pH (aproximadamente 6,5) (Smit e Sibilski, 2003). O reaproveitamento do alumínio é um dos principais pontos vantajosos da técnica, pois reduz os custos com reagentes.

O processo CESR (Cost Effective Sulphate Removal) é similar ao processo SAVMIN, diferenciando principalmente por não haver reciclo de alumínio na etapa de precipitação da etringita. O processo CESR pode reduzir a concentração de íons sulfato para valores abaixo de 100 mg.L^{-1} e as quatro principais etapas desse processo são resumidas a seguir (INAP, 2003 e Water Online, 2009).

(Etapa 1) – Precipitação de sulfato como gipsita: nessa etapa ocorre adição de Ca(OH)_2 para precipitação de sulfato como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Etapa 2) – Precipitação de hidróxidos metálicos e cristalização da gipsita em pH 10,5. O tempo de condicionamento do efluente é cerca de 40 minutos nessa etapa.

(Etapa 3) – Condicionamento do efluente com reagentes apropriados (derivado da indústria de cimento) em tempos superiores a 30 minutos para precipitação da etringita. A concentração residual de sulfato nessa etapa pode ser inferior a 100 mg.L^{-1} . Boro, nitrato, fluoreto, cloreto e outros metais podem ser incorporados na estrutura da etringita e removidos na etapa de separação sólido-líquido.

(Etapa 4) – Nessa etapa ocorre a correção do pH da água por borbulhamento com $\text{CO}_2(\text{g})$ para adequar o pH da água aos limites de emissão.

Ainda, estudos desenvolvidos por Cadorin e Rubio (2007) com sais de alumínio (cloretos de polialumínio-CPA e aluminato de potássio-Alu) e de cálcio em meio alcalino (pH igual a 12) para o tratamento de drenagem ácida de minas de carvão, mostraram elevada eficiência na remoção de íons de metais e sulfato, via precipitação da etringita seguida de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido (FAD). Esta alternativa, com taxas mássicas de $[\text{CPA}]:[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 2:1,2:1$, atingiu os padrões de emissões requeridos pela legislação brasileira alcançando valores de remoção de 99% de Fe e Mn e 98% de Al e 77% sulfato, todos em uma única etapa. Esta alternativa pode facilitar a operacionalidade do processo, com altas taxas de aplicação e eficiência de remoção de sólidos acima de 98%. Apesar da eficiência dos métodos de precipitação de íons sulfato como mineral etringita, os custos envolvidos com reagentes para o consumo da acidez da DAM, a elevação do pH para níveis muito alcalinos e a geração de lodo são elevados e dificultam a transferência dessa tecnologia para o setor produtivo.

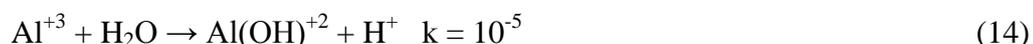
Cadorin (2007) observou em laboratório que íons sulfato co-precipitam com espécies de alumínio em meio ácido em função da basicidade dos reagentes de alumínio usados. Porém os mecanismos envolvidos nessa interação não haviam sido estudados. A co-precipitação é a técnica pela qual espécies solúveis (neste caso, íons sulfato) se incorporam na fase precipitada de um outro sal na forma de impureza.

3.4. Uso de sais de alumínio no tratamento de água

As partículas coloidais em água apresentam naturalmente cargas superficiais que impedem a agregação dessas partículas em suspensão. Para compensar as cargas superficiais dessas partículas são usados eletrólitos (ou coagulantes), principalmente a base de alumínio e ferro, facilmente dissociados em água. Sais de alumínio em solução são dissociados imediatamente formando produtos iônicos hidratados ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$). As moléculas de água que circundam o átomo de alumínio podem sofrer dissociação (hidrólise) ou serem substituídas por ligantes OH^- dependendo do pH da solução (Bratby, 2006). O resultado dessas interações é mostrado na Equação 13.



De modo similar e por convenção, a Equação 13 é mais comumente escrita como:



Esses cátions metálicos funcionam como contra-íons que são responsáveis pela compensação das cargas superficiais das partículas e compressão da dupla camada elétrica que circunda a partícula coloidal, provocando a agregação dessas partículas (Metcalf e Eddy, 2003 e Bratby, 2006). Um segundo mecanismo de coagulação ocorre em função dos produtos poliméricos gerados por reações de hidrólise e polimerização de coagulantes de alumínio. Espécies polinucleares de alumínio adsorvem na superfície de colóides em água e servem como pontes para agregação de colóides adjacentes, desestabilizando o sistema em equilíbrio.

A formação de hidróxidos de alumínio também representam um importante mecanismo de desestabilização de suspensões coloidais. As cadeias de hidróxidos de alumínio são formadas em condições ideais de pH e podem incorporar partículas em suspensão funcionando como mecanismo de varredura de colóides (sweep flocculation) (Bratby, 2006). Cada mecanismo de coagulação é fortemente dependente do pH do meio e da dosagem de alumínio e os principais sais de alumínio usados na coagulação

são sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, cloreto de polialumínio, aluminato de sódio, cloreto silicato de polialumínio e formas de cloreto de polialumínio com polímeros orgânicos (Bratby, 2006).

A Tabela 7 e a Figura 6 mostram a solubilidade de algumas espécies mononucleares (ou monômeros) de alumínio em função do pH. De acordo com a Figura 6, o melhor pH para a formação de hidróxidos de alumínio e coagulação pelo mecanismo de floculação por varredura ocorre entre o pH 6 e 7.

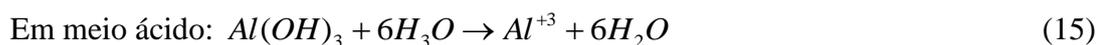


Tabela 7. Reações e constantes de equilíbrio para espécies de alumínio em equilíbrio com hidróxido de alumínio amorfo (adaptada de Metcalf e Eddy, 2003).

Reação (Al III)	Constantes de equilíbrio (Kps)
$Al(OH)_{3(s)} + 3H^+ = Al^{+3} + 3H_2O$	10,8
$Al(OH)_{3(s)} + 2H^+ = AlOH^{+2} + 2H_2O$	5,8
$Al(OH)_{3(s)} + H^+ = Al^{+3} + H_2O$	1,5
$Al(OH)_{3(s)} = Al(OH)_{3(s)}$	-4,2
$Al(OH)_{3(s)} + H_2O = AlOH_4^- + H^+$	-12,2

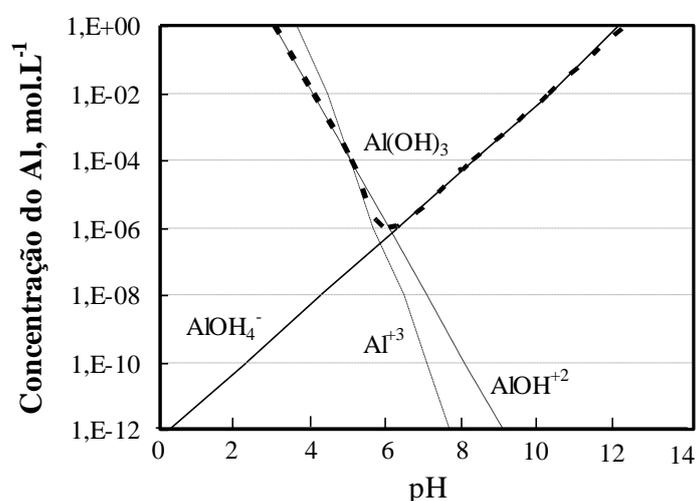


Figura 6. Diagrama de solubilidade das espécies de alumínio (III) em função do pH do meio. As espécies poliméricas de Al são extremamente dependentes da química do meio e obedecem a reações muito complexas (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

3.4.1. Pré-polymerização de espécies de alumínio

Os cátions metálicos de alumínio em água sofrem reações de hidrólise e diversas espécies polinucleares são formadas. A formação dessas espécies hidrolisadas depende, dentre outros fatores, do pH, da velocidade de agitação e da dosagem de coagulante. O cloreto de polialumínio é um dos principais sais de alumínio pré-polimerizados aplicado ao tratamento de águas e efluentes. No tratamento de água, baixas concentrações desses coagulantes são requeridas, comparando a sais de alumínio não polimerizados, resultando em menores concentrações residuais de elementos químicos na água tratada, inclusive cloretos e sulfatos, e baixos índices de sólidos dissolvidos totais (SDT). A principal vantagem de reagentes pré-hidrolisados é a elevada eficiência em larga faixa de pH e temperatura (Bratby, 2006). Outro aspecto importante do uso de sais pré-polimerizados são os reduzidos tempos de coagulação (Bratby, 2006). Ainda, as espécies poliméricas são fortemente dependentes da presença de outros íons na água (Metcalf e Eddy, 2003).

A síntese do cloreto de polialumínio baseia-se na polimerização de cátions metálicos pelo condicionamento de sais de sulfato ou cloreto de alumínio com hidróxidos ou carbonatos de sódio. Na produção industrial de coagulantes, soluções de alumínio são obtidas pela solubilização de bauxita e sucatas metálicas com ácidos clorídrico e sulfúrico, sob aquecimento. Após a solubilização, a solução ácida rica em metais é polimerizada pelo condicionamento com soluções alcalinas de hidróxidos ou carbonatos para se obter a basicidade (B) desejada do coagulante. A eficiência de coagulação por espécies de alumínio polimerizadas depende dessa basicidade do coagulante, ou seja, da razão entre espécies hidroxilas (OH^-) e cátions metálicos obtidas na etapa de polimerização (Truchlaeff, 2007; Júnior et al., 2007).

3.4.2. Espécies de alumínio em meio ácido e interação com íons sulfato - Mecanismos

Muitos pesquisadores têm estudado o desempenho de cloretos de polialumínio (CPA) no tratamento de águas e efluentes, inclusive pela interação com íons sulfato (Gao et al., 2006; Parker and Bertsch, 1992; Tang et al., 2002). Os estudos indicam que o desempenho de CPA na coagulação é fortemente relacionado com a distribuição das espécies de alumínio em solução (em função do pH), a basicidade (B) e a concentração de alumínio total (Al_T).

Recentes estudos desenvolvidos por Zhao et al. (2009) mostraram que CPA produzidos com reagentes a base de cálcio são melhores agentes coagulantes que aqueles produzidos com uso de hidróxido de sódio (NaOH) devido, dentre outros fatores, a baixa solubilidade dos sais de cálcio. Os íons Ca^{+2} em solução atuam como contra-íons na compressão da dupla camada elétrica das partículas coloidais, o que resulta no melhor desempenho de coagulação (Zhao et al., 2009).

Parker e Bertsch (1992), Tang et al. (2002) e Gao et al. (2006) sugerem que espécies solúveis dos cátions de alumínio, designadas Al_a , são espécies monoméricas geradas pelas reações de hidrólise e dissociação. As espécies Al_b são geradas por complexas reações de polimerização e são caracterizadas por unidades polinucleares com inúmeros átomos de alumínio (incluindo, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ (Al_{13} Keggin) e $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{18+}$ (Al_{30} Keggin)). A fração que precipita como hidróxido de alumínio é denominada Al_c (Gao et al., 2006). Ainda, Zhao et al. (2009) sugerem que a formação de espécies poliméricas de alumínio com elevada carência de elétrons pode ser favorecida no pH entre 4 e 5 e, devido as altas cargas elétricas positivas dessas espécies, a interação com íons sulfato pode ser favorecida nesse nível de pH. A interação entre as espécies de alumínio e o pH do meio pode favorecer a formação de espécies distintas como mostrado nas Equações 17, 18 e 19:



A Figura 7 mostra a distribuição esquemática das espécies de alumínio em função das interações com íons OH^- . A concentração de cada espécie pode ser calculada sabendo-se a concentração de alumínio total em solução (Al_T), como segue:



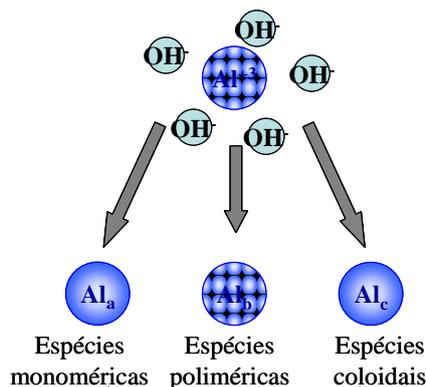


Figura 7. Distribuição das espécies de alumínio em solução em função do pH (modelo adaptado de Xu et al., 2004).

A distribuição de espécies monoméricas de alumínio em função do pH foi estudada por Bratby (2006). O diagrama dessas espécies em função do pH é mostrado na Figura 8, baseado nas reações mostradas abaixo (Equação 21 a 22). Especialmente no pH 4,5 as espécies bivalentes ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$) se apresentam em maior concentração sendo hidrolisadas para espécies $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$ em níveis superiores de pH. A predominância de espécies de alumínio bivalentes contribui com a forte interação com íons sulfato no pH 4,5 e pode justificar a fraca interação com espécies aniônicas monovalentes (Cl^- e NO_3^-).

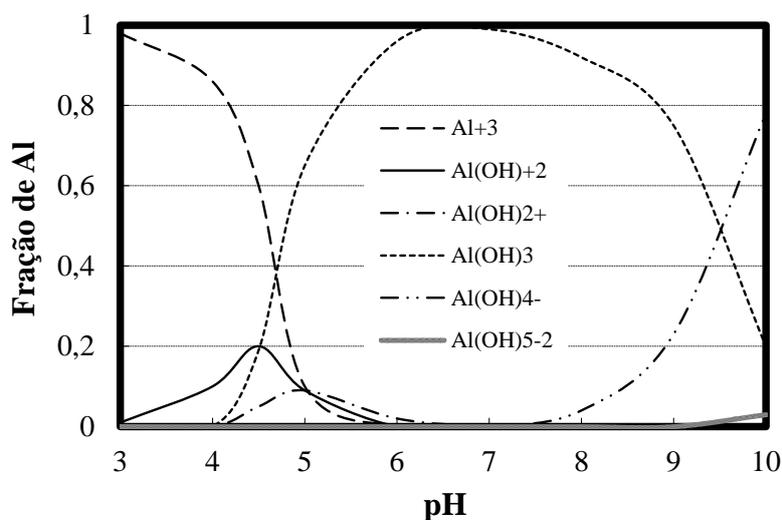
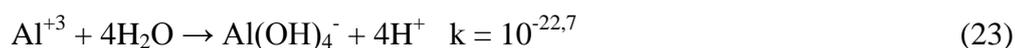
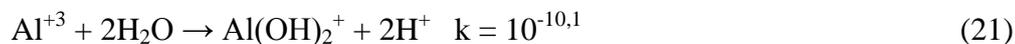


Figura 8. Distribuição de espécies monoméricas de alumínio em função do pH. Concentração inicial de Alumínio = 10^{-2} M (Adaptado de Bratby, 2006).

As espécies Al(OH)^{+2} podem se associar as cadeias poliméricas de alumínio e interagir com os íons SO_4^{-2} . Alguns autores (Anthony e McLean, 1976; Tin e Wilander, 1995) observaram a formação de minerais denominados hidróxi-sulfatos de alumínio em algumas minas e solos ácidos como resultado da imobilização de cátions de alumínio pelo SO_4^{-2} . Os principais hidróxi-sulfatos de alumínio são a jurbanita (AlOHSO_4), basaluminita- $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$ e alunita $\text{Al}_3\text{K}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (Nordstrom, 1982). A Equação 24 mostra a reação de formação do mineral Jurbanita em função da interação de espécies de alumínio com íons sulfato.



Estudos conduzidos por Cadorin (2007) mostraram que foi possível obter remoções de íons sulfatos de água ácidas da mineração de carvão em pH 4,5 usando cloretos de polialumínio. Parâmetros como basicidade (B – OH:Al) do reagente e razão Al:SO₄⁻² foram investigados. Segundo a autora, as espécies de alumínio Al_a formam complexos solúveis com íons sulfato, enquanto espécies poliméricas (Al_b) e hidróxidos (Al_c) interagem com esses ânions formando complexos insolúveis. A cinética da remoção de íons sulfato também é influenciada pela porcentagem de espécies Al_b (alumínio polimérico), pois tendem a cristalizar ou co-precipitar lentamente com SO₄⁻². Entretanto, os mecanismos de interação alumínio-sulfato não foram profundamente estudados e explicados.

3.5. Réuso de água contendo íons sulfato

São diversos os componentes de água residuárias urbanas e industriais e uma das principais preocupações são com os sólidos dissolvidos. O excesso de salinidade na água pode danificar algumas culturas e causar danos de corrosividade em processos industriais. Os íons da condutividade elétrica dos compostos inorgânicos, tais como cloretos, sulfatos, sódio e boro são tóxicos, podendo ainda causar problemas de permeabilidade no solo (USEPA, 2004). Apesar das concentrações de íons sulfato não serem muito discutidas e limitadas nas diretrizes internacionais para água de reúso e emissão de efluentes, a salinidade é o mais importante parâmetro para adequação da qualidade da água para irrigação (USEPA, 2004). A salinidade reduz a disponibilidade

de água para as plantas pela redução do potencial osmótico do solo. Dessa maneira, a remoção desses elementos dissolvidos é imprescindível para a prática de reúso.

Diversas atividades urbanas dispensam o uso de água potável, podendo-se aproveitar águas de qualidade inferior. De acordo com USEPA (2004) e Resolução n° 54 do CNRH (2006), as atividades mais adequadas para a água de reúso são as seguintes:

- Irrigação de parques, jardins públicos, de edifícios, de escolas, de universidades, centros esportivos, campos de golfe, e canteiros ao longo de ruas e avenidas;
- Utilizações comerciais, tais como lavagem de veículos, lavanderias, lavagem de janelas, água de mistura e diluição de pesticidas, herbicidas e adubos líquidos;
- Sistemas decorativos, tais como fontes e chafarizes, espelhos e quedas d'água;
- Controle de poeiras e produção de concreto;
- Reserva de proteção contra incêndios;
- Descarga sanitária em banheiros públicos, edifícios comerciais e industriais.

De acordo com Hespanhol (2002), os usos industriais para a água de reúso que apresentam possibilidade de serem viabilizados são basicamente os seguintes:

- Torres de resfriamento como água de *make-up*;
- Caldeiras;
- Construção civil, incluindo compactação e cura de concreto, e para compactação do solo;
- Irrigação de áreas verdes de instalações industriais, lavagens de pisos e alguns tipos de peças, principalmente na indústria mecânica;

Apesar da ampla possibilidade da prática de reúso na indústria, o tema tem sido mais difundido e discutido no setor de irrigação, provavelmente devido aos grandes volumes de esgoto doméstico gerados mundialmente e a relação entre esse tipo de efluente (rico em matéria orgânica e minerais) e a atividade de irrigação. A restrição de íons sulfato em efluentes não tem sido assumida por órgãos de gestão ambiental, porém o consumo de águas potáveis com concentração acima de 600 mg.L^{-1} resulta em problemas laxativos para os humanos (OMS, 2004). No entanto, concentrações de sulfato entre 250 mg.L^{-1} e 500 mg.L^{-1} podem causar sabor específico na água,

dependendo do cátion (contra-íon) associado. A organização mundial da saúde, portanto, recomenda que a concentração de sulfato em águas para consumo humano não exceda 500 mg.L^{-1} mas alguns países adotam o limite de 250 mg.L^{-1} , como são os casos do Brasil e da agência de proteção ambiental americana (Ministério da saúde do Brasil, 2004; USEPA, 2002). Da mesma maneira, no Brasil os níveis de sulfato em águas doces são limitados em 250 mg.L^{-1} (CONAMA, 2005).

A seguir são descritos estudos teóricos-experimentais que embasam esta proposta de Tese.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e Reagentes

Soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4) de 700, 1000 e 1800 mg.L^{-1} de SO_4^{-2} foram usadas nos estudos de precipitação de espécies de alumínio associadas com íons sulfato em escala de bancada. Soluções de NaOH 1 M e HNO_3 1 M foram utilizadas na correção do pH das soluções. Nos estudos de bancada foi empregada água deionizada com elevada pureza e condutividade elétrica inferior a 4 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ e tratada por um sistema de carvão ativado, resina de troca iônica e osmose reversa instalado no laboratório-LTM.

Como agentes coagulantes foram utilizados Cloretos de polialumínio comercial (CPA TE 1018 - Panamericana) e de alumínio de pureza analítica ($\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ - Vetec). O CPA apresentou, de acordo com a descrição técnica do produto informada pelo fornecedor, um teor de Al_2O_3 de 17,1% (m/m) e em estudos prévios de caracterização por absorção atômica, uma concentração aproximada de 160.000 – 176.000 mg.L^{-1} de íons de alumínio total. Soluções de cloreto de alumínio foram preparadas com concentração de 60.000 mg.L^{-1} de Al , e usadas como coagulante para formação de precipitados de alumínio capazes de imobilizar íons sulfato da solução em meio ácido.

4.2. Análises químicas básicas

As concentrações de íons sulfato e cloreto nas soluções aquosas em todos os experimentos foram medidas por cromatografia iônica (Advanced Compact IC - Metrohm®). O pH das soluções foi monitorado pelo pHmetro Denver (modelo UB-10) e as massas de sais usadas em experimentos de bancada foram pesadas com o auxílio de uma balança analítica de precisão (SARTORIUS®, modelo BP 210 S, precisão de $\pm 0,1$ mg). Medidas de condutividade foram realizadas em condutivímetro Digimed (Modelo DM-3P).

As concentrações dos íons de metais nos experimentos com drenagem ácida de minas e drenagem neutra de minas, usadas em estudos contínuos-piloto, foram determinadas por absorção atômica (SpectrAA 110, Varian®) e os resultados expressos

em mg do íon metálico por litro. A dureza total da água foi determinada pelo método titulométrico com uso de ácido EDTA para complexação dos íons cálcio e magnésio.

4.3. Caracterização química das espécies de alumínio

A composição química elementar da superfície dos colóides foi determinada pela técnica EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)

4.3.1. Difração e Fluorescência de Raio-X

A caracterização qualitativa e semi-quantitativa dos sólidos de alumínio precipitados em água deionizada e soluções de sulfato a pH 4,5 foi realizada pelas técnicas de fluorescência e difração de raio-X. Os precipitados foram separados da solução por concentração centrífuga em rotação de 6000 rpm por períodos entre 5 e 10 minutos e descartada a água sobrenadante. Os sólidos foram secos em estufa sob temperatura de aproximadamente 60°C por três dias.

Fluorescência de raio-X. Para a análise química do produto separado por centrifugação foi usado um espectrômetro de energia dispersiva de raios-x, da SHIMADZU, modelo EDX-720. FRX por energia dispersiva é uma análise não destrutiva realizada na atmosfera de vácuo que permite a identificação dos óxidos presentes (análise qualitativa) e também mostra a porcentagem dos óxidos presentes na amostra (análise quantitativa). O equipamento emite uma fonte de radiação gama na amostra que se deseja analisar deixando os átomos em estado excitado. Os elétrons são arrancados do núcleo do átomo onde ficam situados nos níveis das camadas elétricas K ou L. A energia emitida durante essas transições é única para cada elemento e foram determinadas para identificação dos componentes das amostras.

Difração de raio-X. A caracterização mineralógica dos precipitados foi feita usando o difratômetro de raios-x da SHIMADZU, modelo XRD-7000, controlado por computador com goniômetro vertical θ - θ e radiação $K\alpha$. As amostras foram analisadas seguindo procedimento experimental para análise mineralógica adotado no centro de análises de DRX do Instituto de Geociências da UFRGS. As fases cristalinas foram identificadas pelas distâncias interplanares e da intensidade relativa dos picos medida no difratograma. Os picos encontrados foram comparados com as cartas do banco de dados do software para identificação das espécies existentes.

4.3.2. Especificação de alumínio pelo método Ferron

Os estudos de especificação do alumínio nas soluções de CPA e cloreto de alumínio foram desenvolvidos por espectrometria de absorção molecular (método Ferron) a partir de metodologias descritas por Hsu e Cao (1991). O objetivo da aplicação dessa metodologia foi identificar as diferentes espécies de alumínio e a interação com íons sulfato e relacionar a ocorrência das espécies de alumínio com o pH. Alguns autores têm estudado a especificação do alumínio usando reagente Ferron (Wang e Hsu, 1994) e têm identificado que as espécies monoméricas, Al_a , rapidamente formam complexos com o reagente Ferron (< 1 min.) enquanto as espécies poliméricas, Al_b , reagem lentamente com esse reagente complexando-o integralmente após 120 min. As espécies coloidais (Al_c) não formam complexos Al-Ferron. Com base nesses conceitos, a distribuição das espécies de alumínio aplicada aos sistemas CPA e cloreto de alumínio pôde ser caracterizada.

- Preparo do Reagente Ferron

200 mL de 4 M de acetato de sódio e 200 mL de ácido acético 1 M foram misturados em um balão volumétrico de 1 litro. Separadamente, 400 mL de solução de Ferron (8-hidróxido-7-iodo-5-quinolina ácido sulfônico) a 2 g.L^{-1} foram misturados por 24 horas. A dissolução do reagente Ferron em água foi lenta e nesse estudo, 0,8 g do reagente foi dissolvido em 400 mL de água por 24 horas de agitação. As soluções de acetato de sódio e Ferron apresentaram impurezas suspensas e foi necessário filtrar essas soluções em membranas de $1,2 \text{ }\mu\text{m}$ antes da mistura. O pH final dessa solução foi 5,2.

- Desenvolvimento de cor e formação do complexo Al-Ferron

Primeiramente, soluções de alumínio total em concentrações de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mg.L^{-1} foram preparadas para desenvolvimento da curva padrão (Al , mg.L^{-1} vs absorvância). 10 mL de cada solução acidificada (ausência de espécies Al_c) foram misturados a 3 mL da solução de Ferron e alíquotas foram submetidas imediatamente a leitura de absorvância a comprimento de onda de 360 nm. As soluções foram mantidas em repouso para determinação da absorvância em cada 30 segundos por um período de 120 min. (complexação das espécies $Al_a + Al_b$).

O procedimento foi conduzido com uso de uma cubeta de quartzo (10 mm) no equipamento Genesys 10 UV (Thermo Spectronic). A cinética de complexação do Al-Ferron foi automaticamente monitorada no equipamento com registro da absorbância em intervalos de 30 s. Foram usados CPA comercial e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em intervalos de pH iguais a 4,0, 4,5 e 5,0, na tentativa de se determinar a distribuição das espécies de alumínio nessas condições.

4.4. Caracterização física das espécies de alumínio

4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

MEV. As características de superfície dos precipitados de alumínio foi determinada por microfotografias capturadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV – Jeol, modelo JSM-6060), após etapa de metalização. Em função da aparência tridimensional característica das imagens MEV, essa técnica foi explorada no intuito de avaliar a estrutura superficial dos precipitados de alumínio gerados em água pura e soluções contaminadas com íons sulfato. No equipamento MEV, feixes de elétrons emitidos a partir do aquecimento de filamentos de tungstênio são direcionados à amostra após uma aceleração através de ânodos específicos. A energia incidente (elétrons primários) resulta numa excitação da amostra e emissão de elétrons secundários capturados por detectores para a construção da imagem do objeto ampliada.

4.4.2. Distribuição de tamanho por difração a Laser – Cilas

A distribuição de tamanho dos precipitados de alumínio foi determinada por difração a laser pelo equipamento CILAS 1064. O equipamento é composto por dois feixes de luz visível (laser) com comprimentos de onda entre 600 e 700 nm e faixa de determinação de partículas no líquido entre 0,04 e 500 μm . Em função do ângulo de difração da luz incidente nas partículas suspensas em água e de transformações matemáticas complexas (transformada de Fourier inversa), calcula-se uma estatística de distribuição de tamanho dessa população de partículas. O modelo de difração assumido nas análises foi baseado no princípio de Fraunhöffer de que, quanto menor a partícula, maior o ângulo de difração do feixe luminoso que incide na população de partículas analisadas.

Em função do volume de água que preenche todo o circuito do equipamento CILAS 1064, sais de sulfato, nitrato e cloreto de sódio foram dosados diretamente na célula de mistura do equipamento CILAS para se obter concentrações dos respectivos ânions de 1800 mg.L^{-1} . Sais de CPA ou cloreto de alumínio foram dosados na sequência para se obter concentrações de alumínio total de aproximadamente 1800 mg.L^{-1} . O pH foi monitorado diretamente na célula de mistura do equipamento e corrigido para os valores entre 4 e 8. As medidas de distribuição de tamanho dos precipitados de alumínio gerados nessas condições foram realizadas no intuito de avaliar o efeito do pH e da presença de diferentes ânions na agregação de precipitados de alumínio.

4.4.3. Espalhamento dinâmico de luz e microeletroforese para caracterização de espécies nanométricas de alumínio

A técnica de espalhamento dinâmico de luz foi utilizada na caracterização das espécies poliméricas (inorgânicas) de alumínio (Al_b) em função do movimento Browniano dos colóides via equipamento ZetaSizer (Malvern Instruments®, Nano ZS 3600). Soluções contendo 1800 mg.L^{-1} de íons sulfato ($18,75 \text{ mM}$) foram condicionadas com CPA ou AlCl_3 por períodos de aproximadamente 10 min.. A concentração final de Al na mistura foi de 1800 mg.L^{-1} ($66,6 \text{ mM}$). O pH das soluções foram corrigidos para os níveis desejados, entre 4 e 8, usando $\text{NaOH } 1 \text{ M}$ e HNO_3 e as soluções condicionadas por um período de 10 minutos. As amostras foram filtradas a vácuo em membranas de $1,2 \mu\text{m}$ e as alíquotas filtradas foram submetidas às análises no equipamento ZetaSizer.

Para minimizar a formação de novas espécies por reações de polimerização e hidrólise nas amostras filtradas, as medidas de distribuição de tamanho das espécies poliméricas de alumínio foram realizadas no máximo 10 minutos após filtração. O mesmo procedimento foi repetido para os precipitados de alumínio gerados em água pura, sem contaminação com íons sulfato. As características de distribuição do tamanho das espécies de alumínio menores que $1,2 \mu\text{m}$ foram determinadas no intuito de investigar as alterações nas propriedades dessas espécies causadas pela interação com íons sulfato.

4.5. Fenômenos de adsorção (química e física) dos íons sulfato com espécies de alumínio

4.5.1. Análises interfaciais – Potencial Zeta por mobilidade eletroforese

O potencial zeta dos precipitados de alumínio gerados pelo uso de CPA ou cloreto de alumínio em água deionizada e soluções contendo 1800 mg.L^{-1} de íons sulfato, foi medido em função do pH do meio em equipamento de microeletroforese (modelo Zeta PlusTM - Brookhaven Instruments) com cubetas de acrílico. Uma razão molar de 3,5:1 entre os cátions metálicos (Al_i) e íons sulfato foram usadas nas amostras contaminadas com sais de sulfato. Nas soluções de água deionizada foram mantidas as mesmas concentrações de CPA ou AlCl_3 . A força iônica do meio foi garantida em função da elevada concentração dos íons cloreto e sulfato em solução. O pH do meio foi ajustado via adição de NaOH e HNO_3 , o ácido foi poucas vezes necessário. As medidas de mobilidade eletroforética foram convertidas em valores de potencial eletro-cinético no plano zeta, expresso em mV a partir do modelo de Smoluchowski.

4.5.2. Titulação potenciométrica das espécies de alumínio

Soluções de cloreto de alumínio contendo 1800 mg.L^{-1} de Al^3+ na presença ou ausência de íons sulfato foram condicionadas com incrementos de $0,2 \text{ ml.min}^{-1}$ de NaOH (1 M). O sistema foi mantido sob agitação constante em 70 rpm e usado instrumento eletrônico de titulação automática (titulador Metrohm modelo 794) para monitoramento do pH. O objetivo desses experimentos foi identificar a redução no consumo de hidroxilas para formação de espécies hidrolizadas de alumínio em função da presença de íons sulfato em solução. Dessa maneira, o efeito da incorporação de íons sulfato na estrutura de moléculas poliméricas de alumínio foi discutido também pela redução do consumo de íons OH^- por essas espécies em função do pH.

4.5.3. Estabilidade do complexo Alumínio-Sulfato em função do pH

Soluções contendo 1800 mg.L^{-1} de íons sulfato foram condicionadas em pH 4,5 por um período de 60 minutos com 1800 mg.L^{-1} de alumínio total proveniente da adição de sais de CPA ou AlCl_3 . Esse experimento foi conduzido no intuito de garantir a

completa formação do complexo sulfato e espécies de alumínio. Em seguida, alíquotas foram coletadas dessa mistura e filtrada em membranas de 1,2 μm para determinação de íons sulfato. O pH da solução foi corrigido para o pH 5 e condicionado durante 10 minutos e alíquotas foram novamente coletadas e filtradas para determinação dos íons sulfato. O mesmo procedimento foi repetido para os níveis de pH em 6, 7, 8, 9 e 10 para avaliar o efeito do pH na extração dos íons sulfato da fase sólida e desestabilização do complexo alumínio-sulfato. Dessa maneira, a estabilidade química ou física do complexo, ou a re-solubilização dos íons sulfato complexados, foi investigada.

4.6. Fenômenos de co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio

A separação dos co-precipitados contendo íons sulfato e espécies de alumínio foi realizada via filtração à vácuo em membranas de 1,2 μm de abertura. Nesses experimentos de bancada, 100 mL das soluções artificialmente contaminadas com íons sulfato foram condicionados com o reagente CPA ou AlCl_3 em razões molares desejadas. O pH foi corrigido aos níveis desejados para cada experimento com NaOH ou HNO_3 , em seguida, a solução foi mantida sob agitação por 8 minutos. Alíquotas do sobrenadante foram coletadas e filtradas a vácuo através de filtro de 1,2 μm de abertura antes da análise química da solução.

4.6.1. Efeito do pH

O pH das soluções contaminadas com íons sulfato foram corrigidos entre os níveis de 3 a 10 usando soluções de NaOH e HNO_3 após a adição dos sais de alumínio. Após a correção do pH, as soluções foram mantidas sob agitação por 8 minutos antes da etapa de separação sólido-líquido, filtração. Na sequência, alíquotas foram coletadas para determinação da concentração residual dos íons sulfato, alumínio e cloreto em solução. Os resultados foram determinados em mg.L^{-1} e a eficiência de remoção de íons sulfato pelo pH da solução foi determinada.

Em função da concentração residual do alumínio total nos experimentos descritos anteriormente, quantificado por absorção atômica, foi possível discutir a influência dos íons sulfato no aumento da precipitação de espécies de alumínio. Os resultados foram comparados com as concentrações remanescentes de alumínio total

após filtração dos precipitados de alumínio gerados com uso de CPA ou AlCl_3 em água deionizada. O objetivo desse procedimento foi determinar a quantidade de alumínio consumida pelos ânions sulfato durante a precipitação das espécies de alumínio em pH 4,5. Parte do alumínio em solução pôde ser removido pela formação de hidróxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$ - Al_c) sem a necessidade de interação com íons sulfato, enquanto as espécies poliméricas (Al_b) foram removidas da solução pela interação com esses ânions.

4.6.2. Influência de outros ânions na interação alumínio-sulfato

Interações de ânions monovalentes e bivalentes com espécies poliméricas de alumínio em função do pH foram investigadas. Soluções contendo íons cloreto ou nitrato em conjunto com ânions sulfato foram preparadas artificialmente e condicionadas com soluções de alumínio em pH 4,5 para avaliar o efeito de competição entre esses ânions pelas espécies de alumínio. Soluções contendo íons cloreto e nitrato foram também isoladamente condicionada com sais de alumínio sob diferentes valores de pH. Similarmente, interações entre ânions bivalentes cromato e molibdato, e trivalentes, fosfato, com espécies de alumínio foram investigadas após filtração e caracterização química das alíquotas filtradas.

4.6.3. Efeito da razão molar entre espécies de alumínio e íons sulfato e efeito da basicidade (B)

Estudos de precipitação e filtração foram aplicados para tratamento das soluções artificialmente contaminadas com íons sulfato em razões molares entre íons metálicos (Al^3+) e íons sulfato nos intervalos de 1,8:1 a 7,4:1 $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$. O pH de condicionamento das soluções foi de 4,5.

Simultaneamente, diferentes soluções de CPA foram artificialmente preparadas a partir de soluções de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com adição de NaOH na etapa de pré-polimerização dos cátions de alumínio para se obter níveis de basicidade ($B = [\text{OH}^-]/[\text{Al}^3+]$) iguais a 0, 1, 2, 2,2 ou 2,5. A concentração final de Al foi de $46,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e as soluções contendo distintos níveis de basicidade foram nomeadas como PAC_0 , PAC_{10} , PAC_{20} , PAC_{22} e PAC_{25} . O procedimento para preparo dessas soluções foi descrito detalhadamente por Xu et al. (2004). Na seqüência, cada solução foi usada nos estudos de remoção de íons

sulfato por precipitação e filtração a razões molares $\text{Al}:\text{SO}_4^{-2}$ iguais a 2,5:1 e pH 4,5 com o objetivo de avaliar o efeito da basicidade (B) na imobilização de íons sulfato.

4.6.4. Outros estudos básicos

Estudos cinéticos. Estudos cinéticos foram conduzidos para investigar as taxas da reação química de íons sulfato com espécies de alumínio. Soluções contendo 1800 mg.L^{-1} de SO_4^{-2} foram condicionadas com AlCl_3 e alíquotas foram coletadas e filtradas em diferentes tempos até um período de 200 minutos. A concentração final dos íons sulfato nas soluções filtradas foi determinada.

Balanço estequiométrico das espécies de alumínio versus íons sulfato. A determinação da massa de alumínio precipitada por quantidade de íons sulfato removidos da solução foi investigada pelo sistema de precipitação-filtração. Após 8 minutos de agitação (80 rpm) as soluções foram filtradas a vácuo em membranas de $1,2 \mu\text{m}$ e determinadas as concentrações residuais dos íons alumínio e sulfato no intuito de se determinar uma razão estequiométrica entre as espécies de alumínio e os íons sulfato removidos da solução.

Nesta tese o efeito da basicidade de soluções de alumínio na remoção de íons sulfato de soluções sintéticas foi investigado. Soluções de AlCl_3 preparadas com diferentes níveis de basicidade de acordo com procedimento descrito por Xu et al. (2004) foram usadas para imobilização de íons sulfato. A sinergia entre os sais AlCl_3 e CPA também foi investigada pela dosagem simultânea desses sais nas soluções contaminadas com íons sulfato e procedida a filtração dos precipitados gerados em pH 4,5.

Alternativamente, Hidróxido de Alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$ – reagente de pureza analítica, *Synth*) e Aluminato de Sódio (reagente comercial Acquafloc ALS - Faxon[®]) foram usados em experimentos de imobilização de íons sulfato em pH 4,5, para substituir os sais de cloreto de alumínio e cloreto de polialumínio no intuito de avaliar as espécies geradas, a eficiência desses sais na imobilização de íons sulfato e reduzir os teores residuais de íons cloreto em solução. Para obtenção do pH 4,5 foi necessário o uso de HNO_3 em função da alcalinidade dos sais usados, hidróxido de alumínio e aluminato de sódio.

4.7. Aplicação da técnica de imobilização de íons sulfato em pH 4,5 – Efluentes da indústria de carvão

Para validação da técnica de co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio, dois efluentes da indústria de carvão mineral nos estados do Rio Grande do Sul foram estudados. Uma unidade piloto de tratamento contínuo foi instalada em áreas adjacentes as bacias de efluentes da empresa Copelmi Mineração.

4.7.1. Identificação das áreas de estudo piloto

DAM. Estas águas ácidas são provenientes de uma pilha de rejeito do beneficiamento de carvão, e que constitui um passivo ambiental na região denominada Capão da Roça, no município de Charqueadas-RS (de aproximadamente 10 hectares - 350 x 200 m). Estudos realizados pela empresa Copelmi, em parceria com centros de pesquisa, estima-se que o potencial de acidez da área de rejeitos seja responsável permaneça pelos próximos 20 anos.

Atualmente, um volume de água de aproximadamente 12 m³, variável pelo período de chuva, circunda os rejeitos de carvão (Figura 9) e é contido por taludes para evitar o contato superficial da bacia de DAM com a bacia hidrográfica da região. As características da DAM são: elevada acidez, elevados teores de íons de metais pesados e íons sulfato. Uma parceria firmada entre o LTM e a Copelmi Mineração, em caráter de projeto de pesquisa, permitiu a instalação de uma unidade piloto de tratamento desses efluentes no intuito de validar a técnica de co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio em sistema contínuo.



Figura 9. Drenagem ácida de Minas na localidade Capão da Roça, gerada pela oxidação de rejeito piritoso disposto na área. A) cinturão de DAM que circula a pilha de rejeito; b) detalhe do escoamento de DAM rica em elementos metálicos.

DNM. A Figura 10 mostra uma imagem aérea da bacia de efluentes da unidade de beneficiamento de carvão da Mina do Recreio, na cidade de Minas do Leão-RS. A água da bacia Mina do Recreio (aproximadamente 100.000 m^3) apresentava, originalmente, elevados teores de metais e baixo pH. Entretanto, em função de uma prática corretiva da acidez do efluente, pela adição de cal calcítica na corrente de alimentação da bacia que durou anos, a água apresenta atualmente características de pH neutro, baixos teores de íons metálicos, com exceção ao manganês, e elevados teores de íons sulfato. Nas adjacências dessa Bacia foi instalada uma unidade piloto de coprecipitação de íons sulfato, floculação e sedimentação lamelar para tratamento de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ da Drenagem Neutra de Mina – DNM.



Figura 10. Drenagem Neutra de Minas na Mina do Recreio, Minas do Leão-RS, gerada pelo material piritoso, rejeito do carvão, beneficiado na área. Característica de pH neutro da água em função de elevados teores de óxidos de cálcio (cal dosada por anos) presentes no sedimento da bacia. Disponível em 09/08/2011 em <http://maps.google.com.br>.

4.7.2. Curvas de neutralização e testes de floculação

As curvas de neutralização da DAM foram realizadas pelo condicionamento de 100 mL do efluente natural (pH menor que 3) com soluções de duas marcas de cal calcítica comercial, Qualical e Cal Oeste. As soluções do material alcalino foram preparadas com 50 g.L⁻¹ e incrementos de 0,2 mL dosados a cada 1 minuto para monitoramento do pH. A cinética de neutralização de DAM pelo uso dos dois tipos de cal também foi avaliada pela dosagem de incremento único de solução de cal e monitoramento do pH em função do tempo.

Testes de jarros (JarTest) em equipamento de bancada com 6 jarros (modelo JT 101 - Milan[®]) foram realizados para determinação da melhor concentração e melhor poliacrilamida na floculação dos precipitados de alumínio com íons sulfato em pH 4,5. Os testes de jarros foram usados para floculação de DAM e DNM. Foram usadas quatro soluções poliméricas distintas como descrito na Tabela 8.

Tabela 8. Descrição das soluções poliméricas e tipos de polímero usados nos testes de floculação dos precipitados de alumínio com íons sulfato gerados em DAM e DNM.

Descrição do polímero	Características	Modo de preparo da solução
Faxon NA	Aniônico, Alto peso molécula	
Flonex 9045	Catiônico de alta carga e alto peso molecular	Soluções de 500 mg.L ⁻¹ dos polímeros foram condicionadas por 24 horas em água deionizada
Flonex 905 SH	Aniônico, alto peso molecular	sob agitação constante para garantir a completa solubilização do polímero
Flonex 4115 SH	Catiônico de baixa carga (3 %) e alto peso molecular	

500 mL de cada efluente foram condicionados nos jarros com o polímero sob agitação rápida (120 rpm) por 60 segundos, em seguida, 180 segundos de agitação lenta

(40 rpm) foram adotados para crescimento dos flocos. Após 180 segundos de repouso, alíquotas do sobrenadante foram coletadas para determinação da turbidez pelo método nefelométrico (2100N turbidimeter - HACH®). A eficiência de cada condição de estudo foi determinada em função da menor turbidez do sobrenadante.

4.7.3. Sistema piloto. Co-precipitação, floculação e sedimentação lamelar (PF-SL)

Os estudos de co-precipitação, floculação e sedimentação lamelar foram realizados com a DAM Capão da Roça no município de Charqueadas-RS e com a DNM Mina do Recreio, Minas do Leão-RS. Uma unidade piloto para remoção de íons sulfato de efluentes da indústria de carvão com capacidade de tratar 1 m³ do efluente por hora foi instalada nas áreas de estudo. A Figura 11 mostra o fluxograma de tratamento de efluentes contaminados com íons sulfato. O efluente foi condicionado no tanque de precipitação juntamente com o CPA e em seguida adicionada solução de cal para regular o pH em 4,5. A mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos e iniciado o bombeamento (alimentação) através dos reatores de floculação, onde eram adicionadas soluções poliméricas (“solução mãe” preparada a 1000 mg.L⁻¹) para alcançar 10 mg.L⁻¹ de concentração de polímero na corrente de alimentação do tanque de sedimentação lamelar. Os flocos sedimentavam a uma velocidade de aproximadamente 50 m.h⁻¹ e o lodo acumulado na base do tanque foi coletado (underflow) por um dispositivo de válvulas gavetas sob vazões variadas (média de 0,1 m³.h⁻¹). Alíquotas de água tratada foram coletadas (overflow) em frascos de polietileno e conservadas para determinação dos parâmetros físico-químicos em laboratório.

As características físicas dos reatores de floculação e do tanque de sedimentação lamelar são apresentadas na Tabela 9. O RGF foi constituído de um tubo flexível (mangueira comercial trançada com fio de poliéster) com diâmetro interno de 0,0225 m envolto na parte externa de uma coluna fixa de polivinil cloreto (PVC), com raio interno de 0,05 m. O reator em forma de serpentina foi usado antes do RGF para dispersão do polímero floculante (maior gradiente de velocidade) e o RGF usado para crescimento dos flocos e melhor características de sedimentação. Essas observações foram estudadas anteriormente (Silva, 2009) e este circuito, FS seguido por RGF, foi assumido nesta planta piloto.

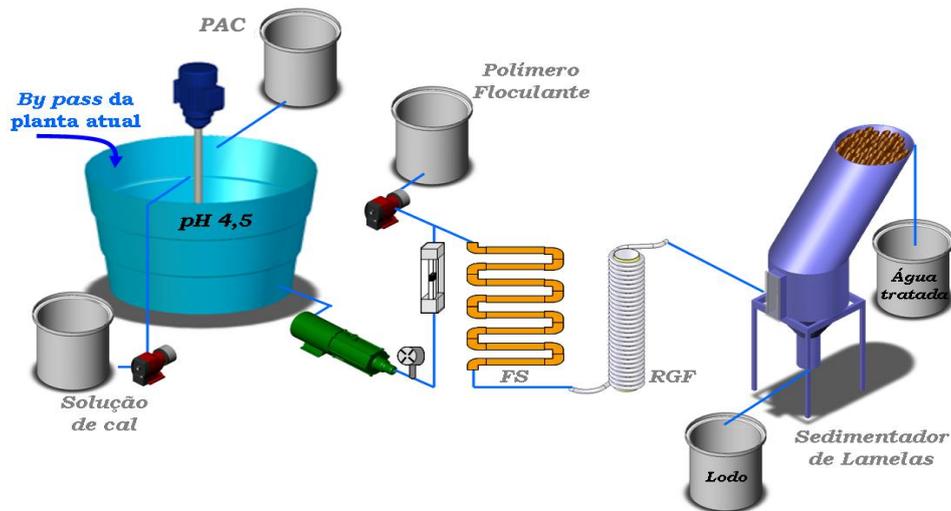


Figura 11. Processo PF-SL. Fluxograma da planta piloto de tratamento de DAM-1,0 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (COPELMI) instalada na localidade Capão da Roça, Charqueadas/RS. FS – Floculador Serpentinado; RGF – Reator Gerador de Flocos.

O tanque de sedimentação lamelar (SL) usado nos estudos foi dimensionado e adquirido da Aquaflot Industrial Ltda. As Figura 12a e 12b mostram a vista lateral do tanque de sedimentação usado no estudo e o detalhe dos tubos inclinados inseridos dentro do tanque, respectivamente, enquanto a Figura 13 mostra o detalhamento construtivo (dimensões lineares) do tanque SL usado nos estudos contínuos.

Tabela 9. Parâmetros de design e operacionais dos equipamentos usados nos estudos de floculação e sedimentação.

Processos	Parâmetros (operacionais)	Valores
FS – Floculador Serpentinado	Número de elementos do floculador	8
	Comprimento dos elementos, m	0,7
	Tempo de residência, min	0,08
	Gradiente de velocidade (G), s^{-1}	1880
RGF [®] – Reator Gerador de Flocos	Número de anéis	19
	Diâmetro de tubos, m	0,025
	Comprimento, m	12
	Volume, m^3	$5,9 \times 10^{-3}$
	Tempo de residência, min	0,3
	Gradiente de velocidade (G), s^{-1}	1050
Sedimentador lamelar – SL	Volume do tanque, L	330
	Tempo de residência, min	19
	Velocidade superficial do líquido, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	4,5
	Área, m^2	0,22
	Ângulo de inclinação dos tubos, °	55
	Comprimento dos tubos, m	1,2

agitação (80 rpm) e bombeado ao sistema de floculação para geração de flocos e posterior separação sólido-líquido (vide descrição do processo na Figura 11). A água na corrente de saída do SL (overflow) foi coletada para análises dos ânions sulfato e cátions metálicos.

Ainda, um segundo estágio de tratamento em pH 9,0 foi proposto em laboratório via precipitação e filtração para remoção dos íons de metais remanescentes na corrente de água tratada pelo processo piloto. Alíquotas de 500 mL da água tratada em pH 4,5 foi condicionado em pH 9,0 e floculado usando a poliacrilamida Flonex 9045 (catiônica) SH na concentração de 10 mg.L^{-1} . Os flocos foram formados pela agitação mecânica (rápida 60 s e lenta 180 s) em béqueres e mantidos em repouso por 3 minutos. Alíquotas do sobrenadante foram coletadas para determinação dos íons de metais da água tratada pelo segundo estágio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho foram discutidos em termos das interações de íons sulfato com precipitados de alumínio e das aplicações desta técnica de co-precipitação (parâmetros químicos e operacionais) no tratamento de águas ácidas de minas de carvão.

As características químicas dos precipitados de alumínio gerados em meio ácido (composição química e mineralógica e distribuição das espécies de alumínio em função do pH) foram determinadas em função da interação, predominantemente pelo mecanismo de co-precipitação, dos ânions sulfato na superfície desses precipitados. Ainda, esses co-precipitados (Al-sulfato) coloidais foram caracterizados pelas propriedades físicas (distribuição de tamanho, potencial zeta e estrutura superficial). Outras técnicas usadas para a caracterização dos precipitados foram: microscopia eletrônica de varredura, difração e fluorescência de raios-X, espalhamento dinâmico de luz, difração a laser, mobilidade eletroforese e espectrofotometria.

Estudos de validação da técnica de co-precipitação de íons sulfato com precipitados de alumínio foram conduzidos para tratamento de dois efluentes contaminados com íons sulfato. Nos estudos piloto foi proposto o processo de co-precipitação, floculação e sedimentação lamelar (PF-SL) em função de parâmetros de processo, seguindo os parâmetros identificados em estudos de bancada.

5.1. Caracterização química de espécies de alumínio em solução aquosa

Uma caracterização química dos sais de alumínio, usados nesse estudo, é mostrada na Tabela 10. A presença dos elementos ferro, cromo e cálcio em níveis acentuados no coagulante comercial (CPA) é provavelmente justificada pelo uso do mineral bauxita em conjunto com sucata metálica na produção desses coagulantes.

Tabela 10. Características químicas dos coagulantes comerciais e sintéticos usados no estudo.

Elementos	PAC comercial	AlCl ₃ .6H ₂ O
pH	2,4	2,8
Al, mg.L ⁻¹	142.000	60.000
Fe, mg.L ⁻¹	460	---
Ca, mg.L ⁻¹	27	---
Mg, mg.L ⁻¹	0,4	---
Mn, mg.L ⁻¹	1,3	---
Cu, mg.L ⁻¹	<0,005	---
Cr, mg.L ⁻¹	7,2	---
Hg, mg.L ⁻¹	<0,005	---
Cl, mg.L ⁻¹	>250.000	235.000
Densidade, g.ml ⁻¹	1,32	1,12

5.1.1. Difração e Fluorescência de Raio-X

A Figura 14 mostra os resultados de caracterização por DRX dos sólidos gerados em pH 4,5 pela precipitação de espécies de alumínio em água deionizada e solução de íons sulfato, respectivamente. Os resultados mostraram que uma fase amorfa foi formada pela precipitação de Al(OH)₃ na presença e ausência de íons sulfato. Entretanto, o difratograma dos precipitados gerados na solução de íons sulfato apresentou uma nova fase amorfa. A formação dessa nova fase amorfa confirmou a forte interação entre os íons SO₄⁻² e espécies poliméricas de alumínio no pH 4,5, co-precipitação. A geração de finos co-precipitados Al-Sulfato de estrutura atômica desorganizada a nível microscópico foi também observada na Figura 19a e c-MEV.

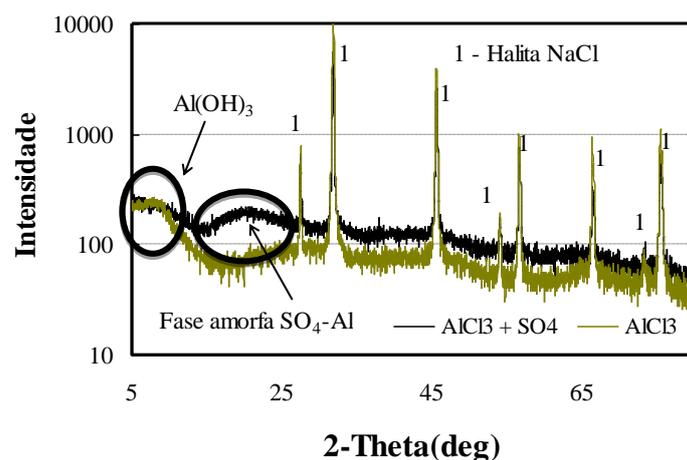


Figura 14. Difração de Raio-X dos precipitados de alumínio gerados após condicionamento do sal de AlCl_3 em pH 4,5 em água deionizada e solução contendo $1800 \text{ mg SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$. Destaque para fase amorfa presente nos sólidos gerados na presença de íons sulfato (co-precipitação de íons sulfato com espécies poliméricas de alumínio).

A Tabela 11 mostra os dados obtidos pelo uso da técnica de Fluorescência de Raio-X na caracterização dos sólidos gerados pela precipitação de espécies de alumínio em solução de AlCl_3 ($1800 \text{ mg de Al} \cdot \text{L}^{-1}$) em pH 4,5. A presença de sal cristalino de NaCl (halita = 65%) foi observada devido a evaporação da água rica dos elementos Na^+ e Cl^- . Apenas 17% dos sólidos foram identificados na forma de óxido de alumínio. Por outro lado, a Tabela 12 mostra que os precipitados gerados nas soluções de AlCl_3 e Na_2SO_4 ($1800 \text{ mg de Al} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1800 \text{ mg de SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$ – razão molar 3,5:1 $\text{Al}_i:\text{SO}_4^{-2}$) apresentaram aproximadamente o dobro do teor de óxidos de alumínio. Assim, um elevado percentual de espécies de alumínio foi incorporado na fase sólida em função da co-precipitação do ânion sulfato causando a agregação de espécies poliméricas do alumínio. Como resultado dessa interação, 12,5% de enxofre na forma de SO_3 foram também identificados nos sólidos precipitados a pH 4,5.

Tabela 11. Análises de fluorescência de Raio-X dos sólidos precipitados a pH 4,5 na solução de AlCl_3 em água deionizada contendo $1800 \text{ mg de Al} \cdot \text{L}^{-1}$.

Amostra 01, Solução de AlCl_3	
Componentes	Resultados, %
Cl	34,5
Na_2O	30,7
Al_2O_3	16,8
Perda ao fogo	18,0

Tabela 12. Análises de fluorescência de Raio-X dos sólidos precipitados a pH 4,5 na solução de AlCl_3 e Na_2SO_4 em água deionizada contendo 1800 mg de Al.L^{-1} e 1800 mg de $\text{SO}_4^{-2}.\text{L}^{-1}$.

Amostra 02, Solução de AlCl_3 e Na_2SO_4	
Componentes	Resultados, %
Cl	18,3
Na_2O	13,0
Al_2O_3	31,8
SO_3	12,5
Perda ao fogo	24,4

5.1.2. Distribuição das espécies de alumínio pelo método Ferron

A Figura 15 mostra os dados de absorvância molecular, obtidos a partir da reação de Ferron com soluções de alumínio preparadas sob diferentes concentrações (curva padrão). A curva padrão foi desenvolvida a partir dos estudos de espectrofotometria de absorção molecular no comprimento de onda de 360 nm. 3 mL do reagente Ferron foi usado para formação do complexo Al-Ferron em 10 mL de soluções de Al em concentrações de 0, 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mg.L^{-1} . Os dados se ajustaram a reta por um coeficiente de correlação superior a 0,98.

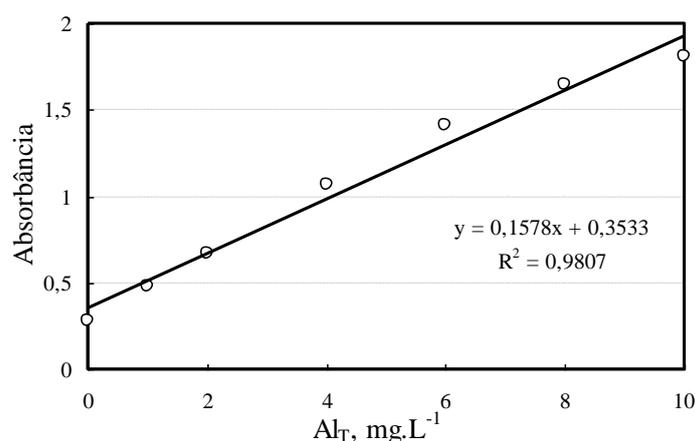


Figura 15. Curva de calibração para determinação de Al total pelo método Ferron.

Absorbância vs complexo Al-Ferron. Tempo de reação total: 120 min. 10 mL de solução de alumínio mais 3 mL do reagente Ferron.

A Figura 16 mostra os dados cinéticos de complexação do Al-Ferron em soluções de CPA e AlCl_3 contendo 10 mg.L^{-1} de alumínio total (Al_T), ambas. As curvas foram desenvolvidas após a correção do pH dessas soluções para 4, 4,5 e 5 e filtração em membrana de $1,2 \mu\text{m}$ para remoção das espécies maiores que $1,2 \mu\text{m}$ (Al_c). O reagente Ferron foi misturado em 10 mL das soluções e iniciada imediatamente a determinação do complexo Al-Ferron pela absorvância. De acordo com Wang e Hsu (1994), as espécies monoméricas (Al_a) reagem rapidamente com o Ferron (em tempo inferior a 1 minuto) enquanto as espécies poliméricas reagem gradualmente até o tempo de 120 min. Dessa maneira, a partir dos dados exibidos na Figura 16 foi possível determinar a distribuição das espécies de alumínio em cada condição estudada.

A Tabela 13 mostra a distribuição das espécies de alumínio obtidas a partir dos dados experimentais (cinéticos), destacando altos teores de hidróxidos e espécies poliméricas no pH 4,5 e 5,0. Ainda, as soluções com CPA apresentou maiores concentrações das espécies Al_b e Al_c com relação a soluções de AlCl_3 . Em função dessa característica, a complexação dos íons sulfato foi sempre superior usando CPA, comparado com o uso de AlCl_3 , para os estudos realizados nesse trabalho.

Embora os dados indiquem teores maiores de espécies poliméricas (responsáveis pela imobilização dos íons sulfato) no pH 5,0, os resultados não permitem garantir que em soluções mais concentradas de alumínio (1800 mg.L^{-1}), espécies poliméricas predominem no pH 5,0. Pela complexidade das reações de polimerização do alumínio em concentrações mais elevadas, as espécies poliméricas podem prevalecer no pH 4,5, justificando a maior interação com íons sulfato nesse pH. Esse fato ainda pode ser associado à predominância de espécies fortemente eletropositivas no pH 4,5.

Os dados obtidos pelo método Ferron foram assumidos como representativos das condições estudadas nesse trabalho, mas a sua equivalência não pôde ser integralmente comprovada. Zhao et al. (2009) já haviam demonstrado que as interações entre as espécies de alumínio com íons H^+ e OH^- do meio podem favorecer a formação de espécies distintas como pôde ser observado nas Equações 17, 18 e 19.

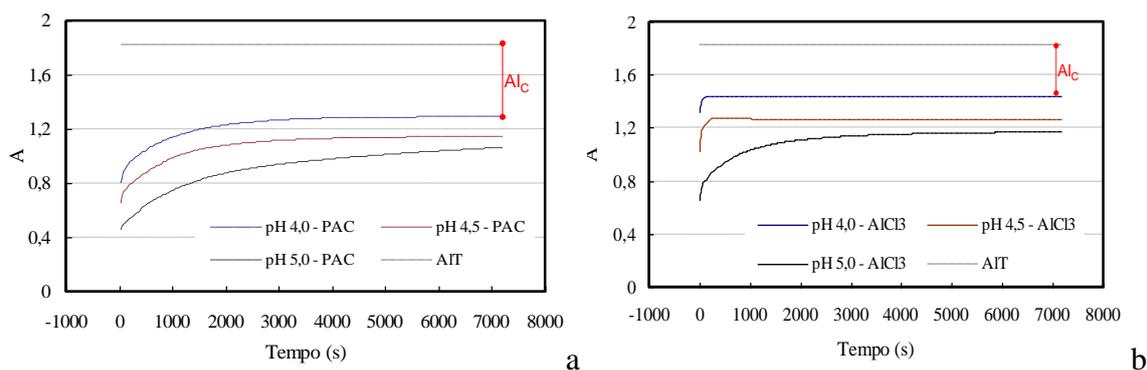


Figura 16. Cinética de complexação das espécies de alumínio com reagente Ferron usando CPA (esquerda) e AlCl_3 (direita) como fonte de alumínio em pH 4,0, 4,5 e 5,0. Absorbância vs complexo Al-Ferron. Tempo de reação total: 120 min. 10 mL de solução de alumínio mais 3 mL do reagente Ferron.

Tabela 13. Distribuição das espécies de alumínio em soluções de CPA e AlCl_3 em pH 4, 4,5 e 5 de acordo com a reação com reagente Ferron pelo tempo.

Reagentes – pH	% espécies de alumínio		
	Ala	Alb	Alc
CPA – 4,0	50,5	33,6	15,9
CPA – 4,5	20	33,8	46,2
CPA – 5,0	7,2	40,9	51,9
AlCl_3 – 4,0	60,9	8,1	30,9
AlCl_3 – 4,5	27,2	30,4	42,4
AlCl_3 – 5,0	18,8	33,1	48,1

5.1.3. Determinação dos elementos químicos presentes nos precipitados de alumínio

A Figura 17 mostra a caracterização por EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) dos precipitados de alumínio gerados pelo uso do coagulante comercial em água deionizada, após condicionamento em pH 4,5, onde foram observados os elementos Al, Na e Cl na fase sólida. A Figura 18 mostra, também, a presença do elemento S (enxofre) justificando a adsorção e co-precipitação dos íons sulfato nos precipitados de alumínio gerados em solução de $1800 \text{ mg de SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$ a pH 4,5. A aparente ausência dos elementos cálcio, ferro, cromo e outros metais nos precipitados se explicam pelos baixos índices desses elementos em solução.

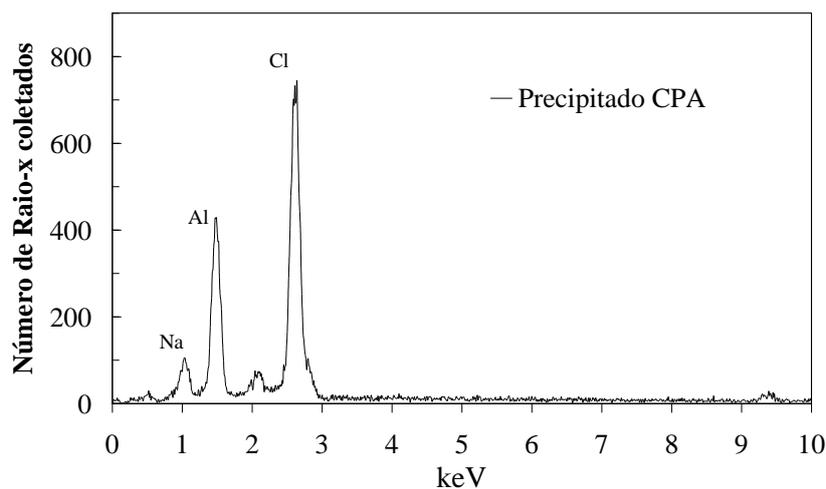


Figura 17. Análise EDS obtida em amostra de CPA. Precipitados de alumínio gerados em água deionizada a pH 4,5 e filtrados em membranas de 1,2 μm . Sólidos secos a temperatura de 60° C durante 5 dias.

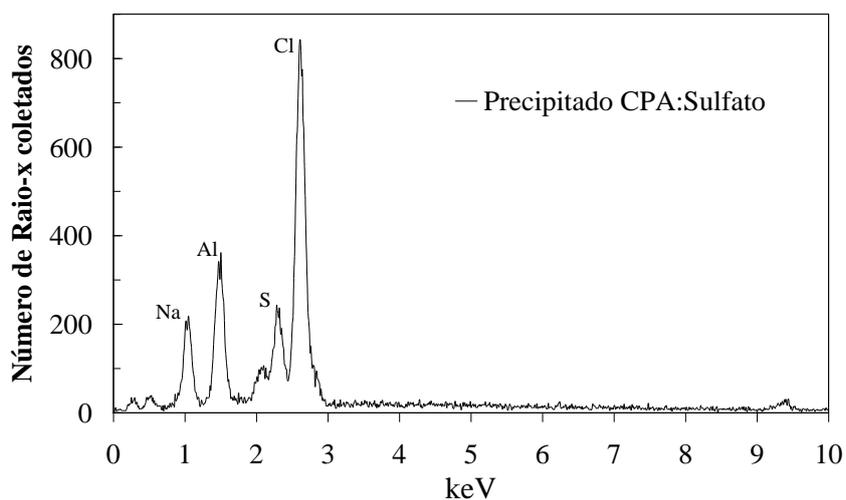


Figura 18. Análise EDS obtida em amostra de CPA. Precipitados de alumínio gerados em soluções contendo íons sulfato a pH 4,5 e filtrados em membranas de 1,2 μm . Sólidos secos a temperatura de 60° C durante 5 dias.

5.2. Caracterização física de espécies de alumínio em solução aquosa

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias dos precipitados de alumínio gerados em pH 4,5 são mostradas na Figura 19. As Figura 19 *a* e *c* ilustram os precipitados gerados em água deionizada após adição de cloreto de polialumínio comercial (CPA) e cloreto de

alumínio P.A. ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), respectivamente, e correção do pH da solução para 4,5. As Figura 19 *b* e *d* ilustram os sólidos gerados em soluções de sulfato de sódio contendo $1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de SO_4^{2-} , após adição dos mesmos reagentes (CPA e AlCl_3), nas mesmas concentrações, e correção do pH para 4,5.

As fotomicrografias (MEV) dos precipitados permitem identificar características da morfologia e também a agregação de pequenas unidades amorfas (sem estrutura atômica organizada a nível microscópico) na superfície dos grãos maiores mostrados nas Figura 19 *b* e *d* (precipitados gerados nas soluções de sulfato). Esses resultados foram comprovados pelas análises de DRX (vide Figura 14) e pela elevada remoção de alumínio em soluções contendo íons sulfato após condicionamento em pH 4,5 e filtração (vide Tabela 19). Ainda, os precipitados mostrados nas Figura 19 *a* e *c* apresentam as superfícies isentas dessas micro-unidades amorfas contendo um baixo número de micro-grãos, gerados provavelmente devido ao rompimento dos precipitados na etapa de preparo da amostra para análise de MEV, metalização.

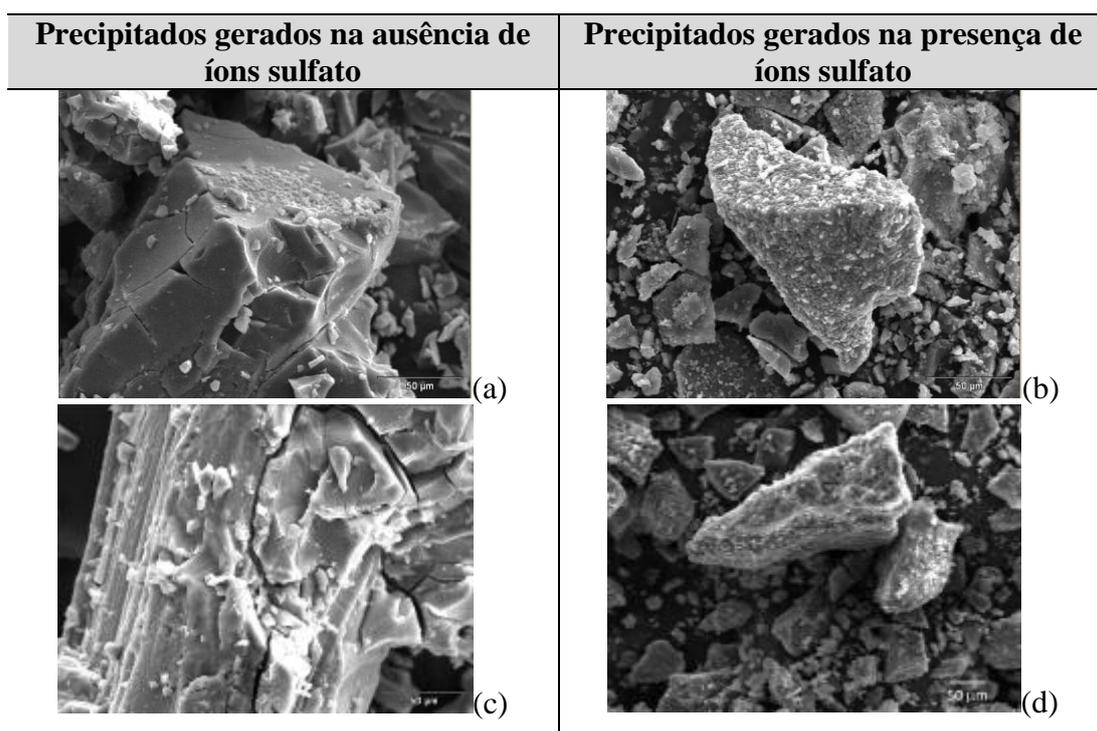


Figura 19. Fotomicrografias (MEV) de partículas coloidais de alumínio geradas pela precipitação em pH 4,5. Concentração de Al aproximadamente igual a $1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. a) CPA adicionado em água deionizada; b) CPA adicionado em solução de $1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfato; c) AlCl_3 adicionado em água deionizada; d) AlCl_3 adicionado em solução de $1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfato. Magnificação 550 x. Comprimento da barra, $50 \mu\text{m}$.

O mapeamento (*scanning*) da superfície dos precipitados foi realizado pela técnica MEV-EDS e os resultados são mostrados na Figura 20. A Figura 20a mostra que os elementos S e Al foram distribuídos uniformemente por toda a área da figura enquanto os elementos Cl e Na se concentraram nos maiores grãos, provando a forte interação das espécies de alumínio com ânions sulfato, no pH 4,5.

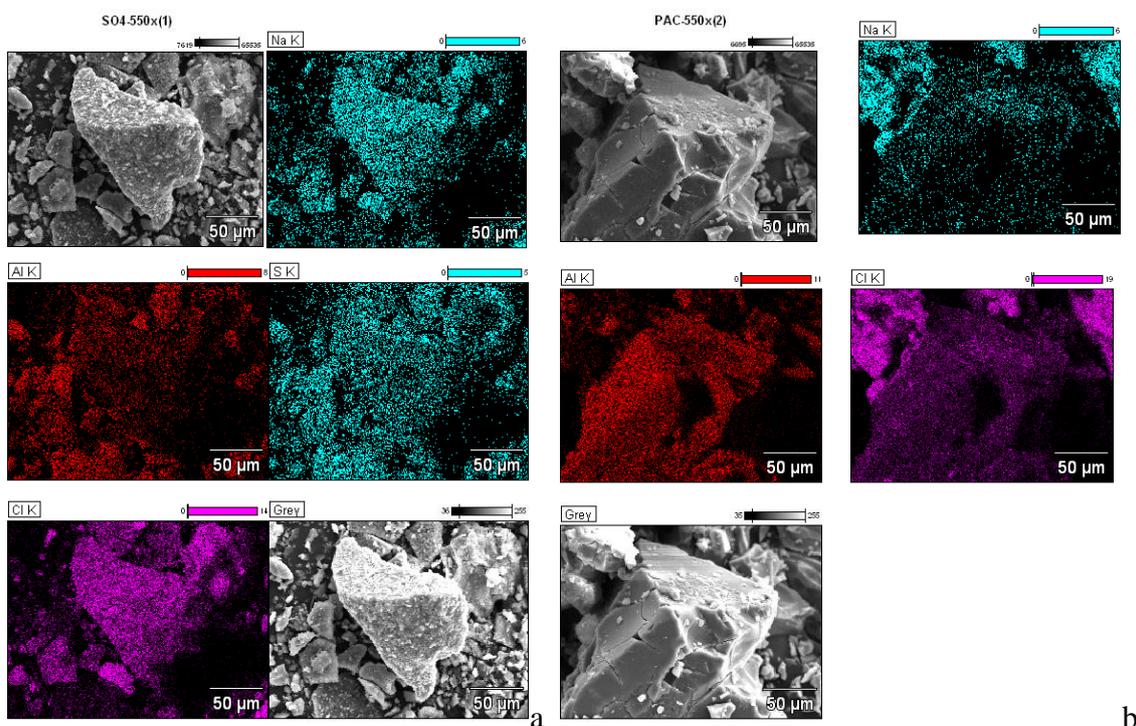


Figura 20. Mapeamento superficial (*scanning*) por EDS das partículas coloidais de alumínio geradas no condicionamento do CPA em pH 4,5 em: a) água deionizada; b) solução contendo $1800 \text{ mg SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$.

5.2.2. Distribuição de tamanho e agregação

A distribuição de tamanho dos precipitados de alumínio gerados em água deionizada e soluções de íons sulfato sob diferentes valores de pH (equipamento modelo Cilas 1064[®]) é mostrada na Figura 21.

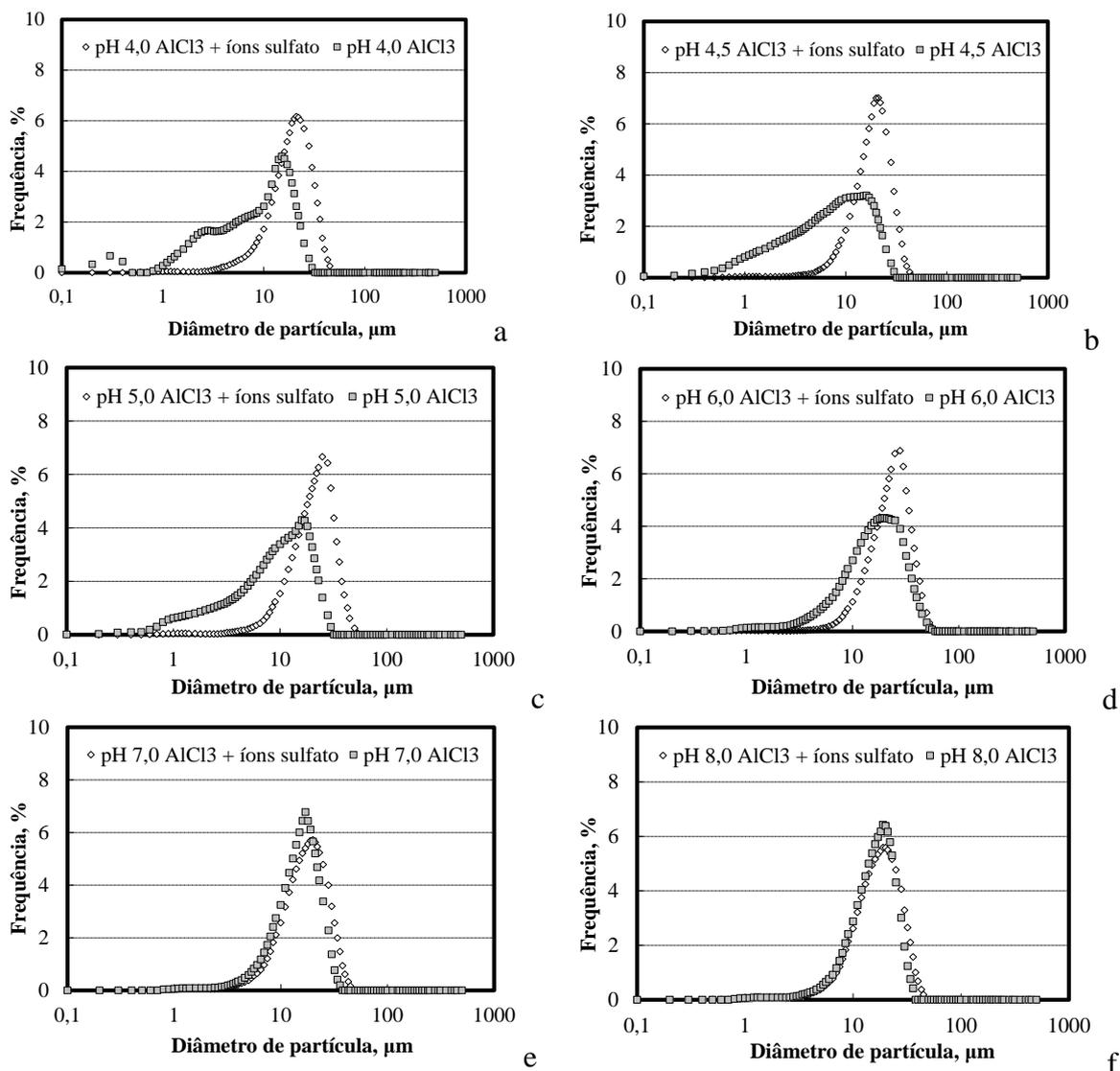


Figura 21. Distribuição do tamanho de precipitados de alumínio gerados em água deionizada e solução de íons sulfato ($1800 \text{ mg SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$) no pH 4, 4,5, 5, 6, 7 e 8.

As diferenças na distribuição de tamanho das espécies de alumínio geradas em soluções contendo íons sulfato foram observadas entre o pH 4 e 6, especialmente no pH 4 e 4,5. As Figura 21 a, b e c mostram espécies de alumínio com diâmetros inferiores a $10 \mu\text{m}$, inclusive menores que $1 \mu\text{m}$, geradas em água deionizada. Enquanto precipitados de alumínio gerados em soluções contendo íons sulfato no pH 4, 4,5 e 5 apresentaram distribuição de tamanho mais uniforme, menos dispersa, com diâmetros de partículas que variaram entre 10 e $40 \mu\text{m}$. Esses resultados justificam a agregação ou complexação de espécies menores de alumínio na presença de ânions sulfato.

A Figura 22 mostra que a presença de íons SO_4^{-2} em soluções moderadamente ácidas (pH 4,5) resultou na agregação das espécies de alumínio devido a interações

interfaciais, físicas e químicas. Os precipitados maiores e mais densos gerados na solução de íons sulfato sedimentam. Em contrapartida, unidades mais finas e leves, espécies poliméricas, geradas em água deionizada sob a mesma concentração de alumínio total e condicionada a pH 4,5 permanecem em suspensão após um período de 18 horas em repouso. O mesmo fenômeno de agregação de espécies de alumínio na presença de íons sulfato, comprovado nos estudos práticos, é também esquematicamente ilustrado na Figura 23.

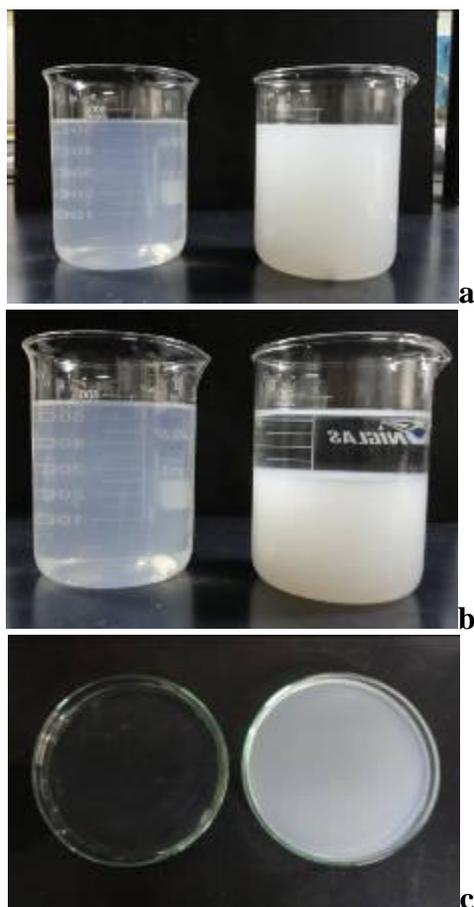


Figura 22. Fotografia dos precipitados de alumínio gerados a pH 4,5 em água deionizada (esquerda) e solução com íons sulfato (direita). Tempo sedimentação 18 horas. a) zero minuto; b) dezoito horas; c) vista superior dos precipitados em vidro relógio.

Formação de precipitados de alumínio em pH 4,5

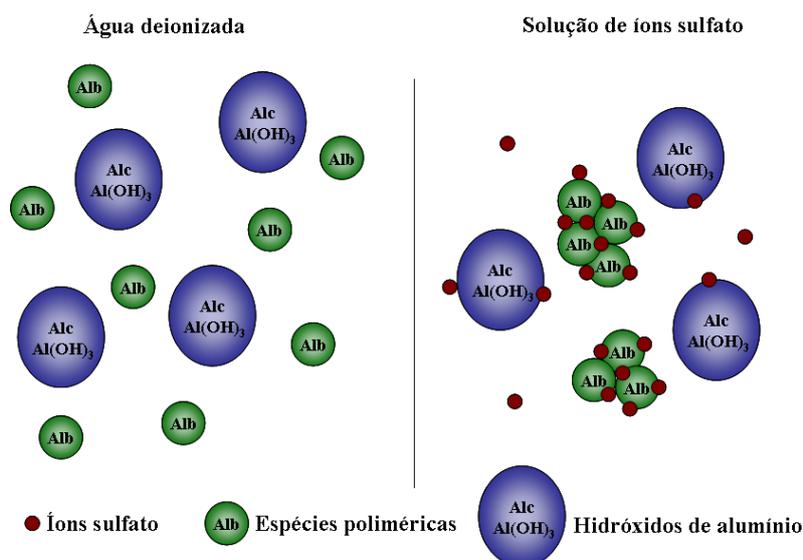


Figura 23. Esquema de co-precipitação de íons sulfatos com precipitados de alumínio em pH 4,5 proposto por esta Tese. Esquerda - Espécies de alumínio geradas em pH 4,5; Direita - Agregação de espécies poliméricas pela compensação das cargas por ânions sulfato.

Por outro lado, a presença de ânions monovalentes Cl^- e NO_3^- não provocou alterações na distribuição de tamanho dos precipitados de alumínio, como pode ser visualizado na Figura 24. Desse modo, espécies de alumínio apresentaram seletividade por ânions bivalentes entre o pH 4 e 5, onde predominam espécies AlOH^{+2} .

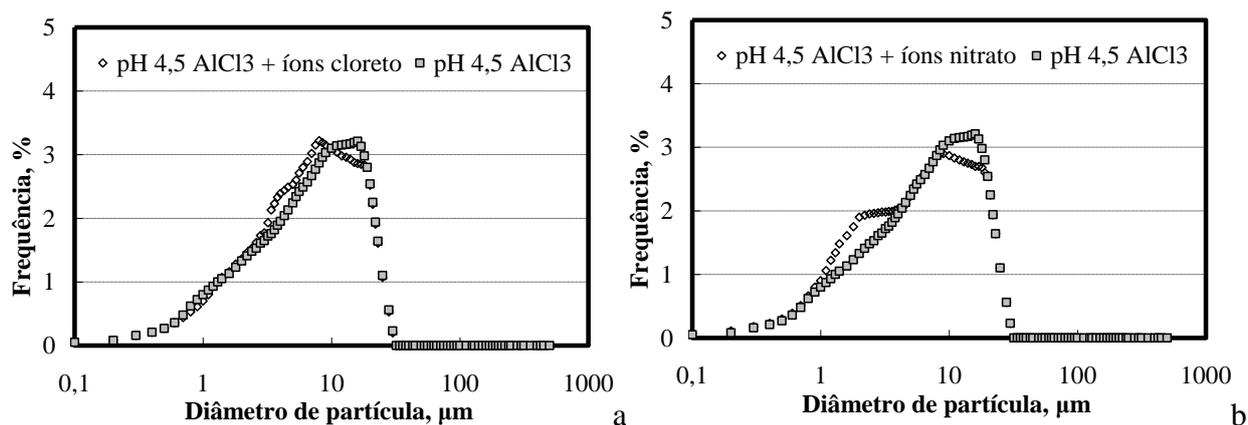


Figura 24. Distribuição do tamanho de precipitados de alumínio gerados em água deionizada e soluções de cloreto (a = $1800 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$) e nitrato (b = $1800 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) no pH 4,5.

A distribuição de tamanho dos colóides de alumínio com diâmetro abaixo de $1,2 \mu\text{m}$ foi determinada pela técnica de mobilidade eletroforese. Todos os resultados obtidos

pela aplicação da técnica e apresentados nesse trabalho foram validados por critérios de qualidade calculados pelo software DTS (nano)[®], modelo *Zetasizer Nano ZS* da Malvern.

Após o ajuste do pH, as soluções de alumínio (AlCl_3) e alumínio com íons sulfato foram filtradas a vácuo em membranas de nitrato de celulose de abertura de poros igual a $1,2 \mu\text{m}$ (Sartorius). A solução filtrada foi usada para determinação da distribuição de tamanho e potencial zeta dos colóides. Os resultados de distribuição de tamanho mostrados na Figura 25 indicam claramente a presença de espécies com dimensões nanométricas nas soluções, na presença e ausência de íons sulfato.

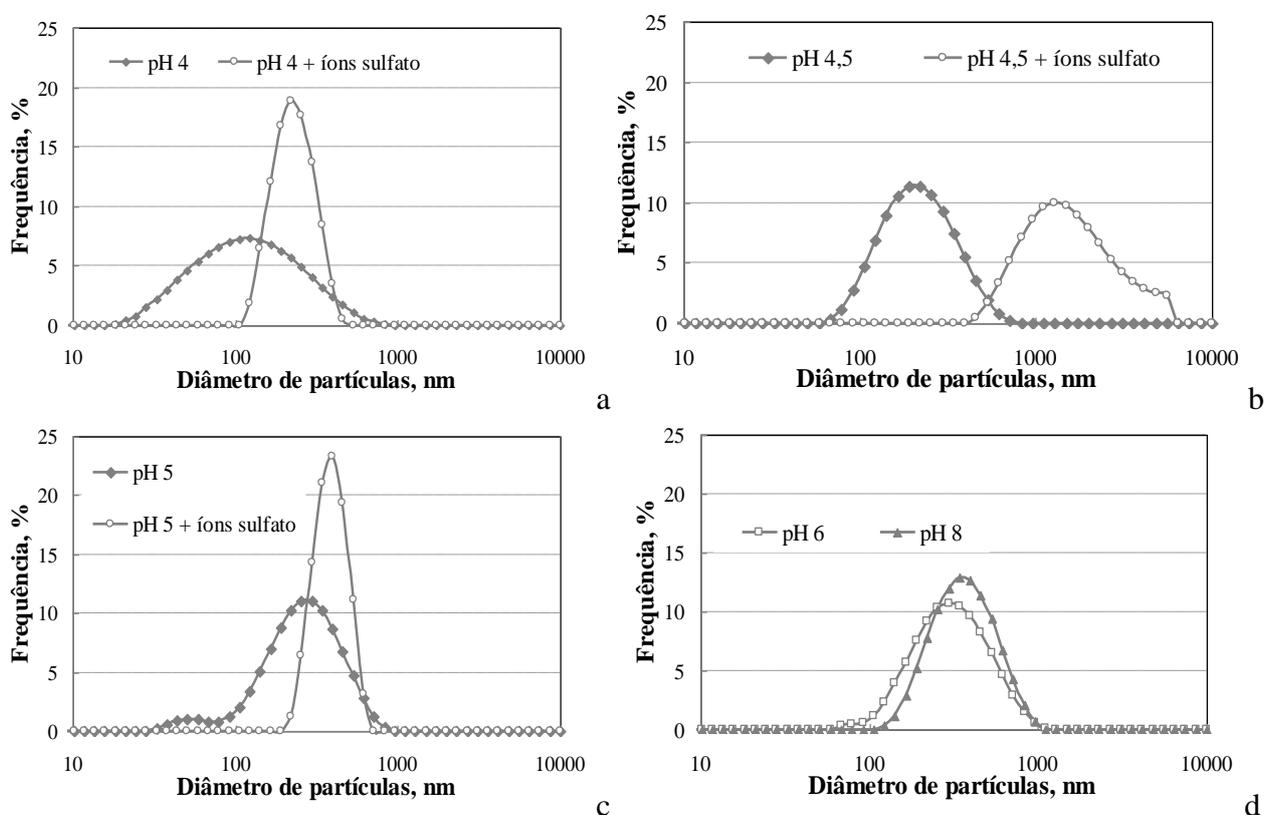


Figura 25. Distribuição de tamanho de espécies de alumínio nanométricas (passantes em membrana de $1,2 \mu\text{m}$) obtidas por espalhamento dinâmico de luz (Zetasizer Nano-Malvern) nos pHs 4, 4,5, 5, 6 e 8. Solução 1 de AlCl_3 : $\text{Al}_t = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$; Solução 2 de $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$: $\text{Al}_t = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{-2} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os resultados obtidos para o pH 4 e 5 (Figura 25a e c) mostraram que a distribuição de tamanho dos colóides de alumínio nas soluções contendo íons sulfato foi estreita, ou seja, os colóides apresentaram dimensões distribuídas em uma curta faixa de tamanho na presença de íons sulfato. Esse resultado indicou que os colóides de alumínio

de tamanhos periféricos menores reagiram com os íons sulfato disponíveis em solução pelo mecanismo de co-precipitação. No entanto, a média de tamanho se manteve a mesma dos colóides gerados em água deionizada.

Em contraste, a Figura 25b mostra agregação dos colóides de alumínio gerados na presença de íons sulfato em pH 4,5. A distribuição de tamanho desses agregados indicou a presença de precipitados maiores que 1000 nm, enquanto os agregados gerados em água deionizada, no mesmo pH, apresentaram tamanhos entre 100 e 500 nm. Esse efeito explica a co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio e neutralização das cargas iônicas dessas espécies em pH 4,5, ocasionando a agregação das unidades nanométricas, especificamente nesse pH. Esse fato pode ainda ser justificado pelo excesso de espécies bivalentes (AlOH^{+2}) no pH 4,5 (Bratby, 2006). O mesmo fenômeno foi observado usando CPA comercial em pH 4,5 (Figura 26).

Ainda, a presença de unidades com dimensões de até 5 μm (5000 nm) após filtração da solução em membranas de 1,2 μm pode ser justificada por dois fatores: presença de poros com abertura maiores na membrana usada na filtração, ou formação de co-precipitados alumínio-sulfato após a etapa de filtração.

As espécies poliméricas de alumínio geradas em água deionizada no pH 6 e 8 apresentaram tamanhos similares às espécies geradas em soluções mais ácidas (Figura 25d). Porém, menores concentrações de alumínio total foram identificadas nas alíquotas filtradas a pH 6 e 8 devido à alta concentração de OH^- adicionado (NaOH) ocasionando a formação de hidróxidos de alumínio. Ainda, a distribuição de tamanho das espécies de alumínio geradas em solução de sulfato no pH 6 e 8 não foi identificada devido a ausência de colóides na amostra filtrada. Isso pode ser explicado pela forte atividade das espécies de alumínio na presença de íons sulfato e hidroxilas no pH 6 e 8 gerando precipitados maiores que 1,2 μm , os quais ficaram retidos na membrana de filtração.

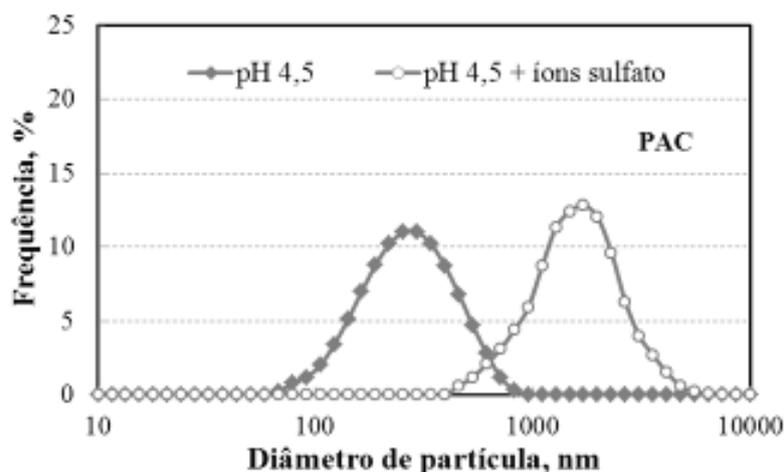


Figura 26. Distribuição de tamanho de espécies de alumínio nanométricas (passantes em membrana de 1,2 μm) obtidas por espalhamento dinâmico de luz (Zetasizer Nano-Malvern) no pH 4,5. Solução 1 de CPA: $\text{Al}_t = 1760 \text{ mg.L}^{-1}$; Solução 2 de CPA + Na_2SO_4 : $\text{Al}_t = 1760 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{-2} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$.

5.3. Mecanismos de adsorção (física e química) dos íons sulfato por espécies de alumínio

5.3.1. Caracterização da interface água-precipitados de alumínio

Estudo da caracterização da interface água-precipitados de alumínio na presença de ânions sulfato em solução foram desenvolvidos neste trabalho. Os valores médios do potencial zeta (PZ) dos precipitados de alumínio em função do pH do meio são mostrados nas Figura 27 e 28, assim como as suas respectivas curvas polinomiais de terceiro grau ajustadas aos dados ($R^2 > 0,92$). A Figura 27 mostra o fenômeno de aumento do PZ dos precipitados de alumínio gerados com CPA entre os níveis de pH 3,0 e 4,5, onde alcança o nível mais alto: + 39,2 mV (área em destaque na Figura). Esse fenômeno está vinculado com a formação de espécies Al_b , fortemente eletropositivas ($\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$, $\text{AlO}_4[\text{Al}(\text{OH})_2]_{12}^{+7}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$ e $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{+7}$, dentre outras) em função de reações de polimerização e hidrólise que ocorreram na solução.

Um aumento menos acentuado do PZ no pH 4,5 foi observado em soluções de AlCl_3 (Figura 28), devido ao menor grau de polimerização das espécies de alumínio geradas pelo uso desse sal. Após o pH 4,5, o decréscimo natural do PZ foi observado na presença de CPA ou AlCl_3 .

Os valores de potencial zeta apresentaram um decréscimo aproximadamente constante ($\Delta mV \sim 8-15 \text{ mV}$) para precipitados gerados nas soluções com íons sulfato, comparando com soluções sem o ânion. Esses resultados revelam que, de fato, os precipitados de alumínio com cargas iônicas fortemente positivas adsorvem os íons sulfato compensando em algum nível a eletropositividade dessas espécies.

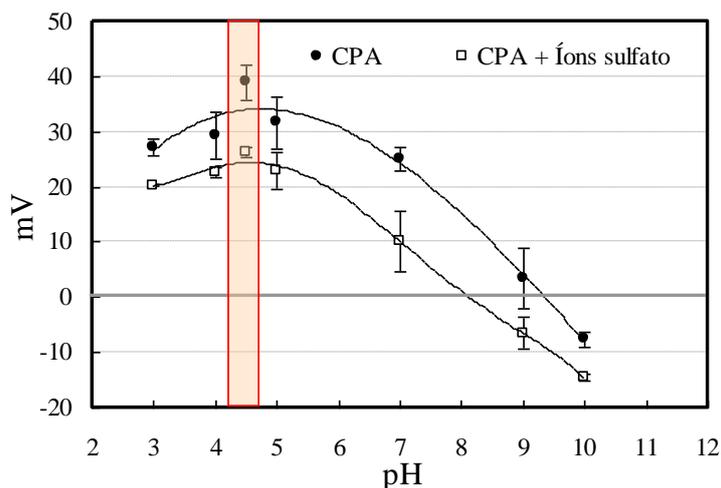


Figura 27. Potencial zeta dos precipitados de alumínio gerados em água deionizada e na presença de íons sulfato (1800 mg.L^{-1}) em função do pH. Soluções de CPA comercial, 1760 mg.L^{-1} de Al.

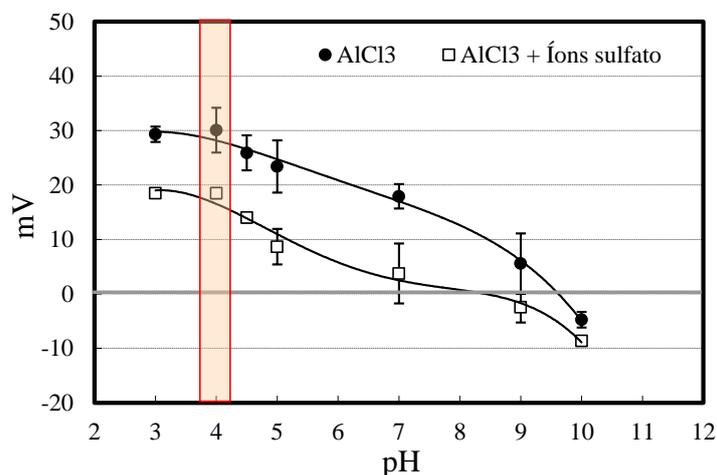


Figura 28. Potencial zeta dos precipitados de alumínio gerados em água deionizada e na presença de íons sulfato ($1800 \text{ mg de SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$) em função do pH. Soluções de AlCl_3 comercial, 1800 mg.L^{-1} de Al.

Os pontos isoeletricos ($0,0 \text{ mV}$) dos precipitados de alumínio com o uso de ambos os sais de alumínio, foram obtidos em aproximadamente pH 9,5 e 8,3, em água

deionizada e nas soluções de sulfato, respectivamente. Enquanto o ponto isoelétrico dos hidróxidos de alumínio variam normalmente entre pH 7 e 9, especialmente pH 8 (Stumm e Morgan, 1981). Esta similaridade entre o p.i.e. das espécies de alumínio e os dados teóricos para os hidróxidos de alumínio podem ser explicados pois as espécies poliméricas de alumínio (Alb) são transformadas em $\text{Al}(\text{OH})_3$ em níveis de pH superior a 6,5 (vide Equação 19).

A alteração no ponto isoelétrico (pie) das espécies de alumínio em função da adsorção de íons sulfato revela que a adsorção do ânion foi parcialmente específica, no plano interno de Helmholtz, de natureza química. Em contraste, a presença de íons nitrato em solução não causou modificação no ponto isoelétrico dos precipitados de alumínio (Figura 29) justificando a sua fraca interação (física) com esses precipitados e sua atividade no plano externo de Helmholtz que recobre o colóide (eletrólito inerte).

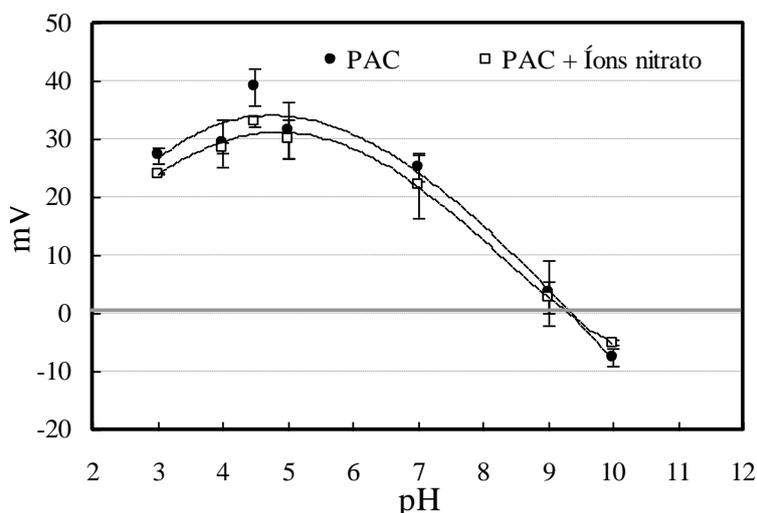


Figura 29. Potencial zeta dos colóides de alumínio precipitados em água deionizada e soluções de nitrato (600 mg.L^{-1}) em função do pH. Soluções de CPA comercial, 1760 mg.L^{-1} de Al.

Os valores médios do PZ dos precipitados de alumínio gerados pelo condicionamento de diferentes concentrações de CPA são mostrados na Tabela 14. Os resultados indicaram que sob diferentes concentrações iniciais de alumínio total, entre 700 e 3000 mg.L^{-1} do cátion, o potencial zeta dos precipitados gerados em pH 4,5 manteve-se aproximadamente constante. Desse modo, as espécies de alumínio geradas sob diferentes concentrações iniciais do íon metálico mantiveram-se com as mesmas características superficiais. Todavia, a maior concentração inicial de alumínio resultou

na maior quantidade dessas espécies disponíveis para co-precipitação e adsorção dos íons sulfato da solução.

Tabela 14. Potencial zeta dos precipitados de alumínio em pH 4,5 em função da concentração inicial de alumínio total.

Concentração inicial de Al_t , $mg.L^{-1}$	Potencial zeta, mV
700	+36
1600	+38
3000	+32

Após a co-precipitação e adsorção dos íons sulfato por espécies de alumínio em pH 4,5, a solução contendo o precipitado alumínio-sulfato foi condicionada com NaOH 1M para aumento do pH e os resultados são mostrados na Tabela 15. A solução foi condicionada por um período de uma hora em pH 4,5 para garantir a completa formação do complexo Al-sulfato. Uma alíquota foi coletada para filtração e posterior determinação da concentração de SO_4^{-2} . O pH foi elevado para 5,0 com adição de NaOH e condicionado por 10 minutos. Uma nova alíquota foi coletada e o experimento se repetiu em diferentes valores de pH até se alcançar o pH 10. Os resultados mostrados na Tabela 15 indicaram que houve uma lixiviação dos ânions do complexo sólido com o aumento do pH. Essa lixiviação resultou em um progressivo aumento da concentração de íons sulfato nas soluções condicionadas em níveis de pH mais altos. Isto pode indicar a adsorção física do ânion sulfato na superfície dos precipitados de alumínio com a quebra do complexo Al-sulfato, co-precipitado.

Tabela 15. Extração/lixiviação dos íons sulfato da fase sólida em função do aumento do pH. Sólidos precipitados pela adição de 1800 mg de $Al_t.L^{-1}$ provenientes de sais de $AlCl_3$ ou cloreto de polialumínio (CPA) comercial.

pH	Tempo de condicionamento, min	SO_4^{-2} final após filtração, $mg.L^{-1}$	
		CPA	$AlCl_3$
4,5	60	259	339
5	10	357	360
6	10	477	460
7	10	609	594
8	10	732	707
9	10	824	795
10	10	915	880

A partir dos dados observados, foi possível identificar que os mecanismos de adsorção química (deslocamento do P.I.E. dos precipitados de alumínio) e física (lixiviação do ânion pelo aumento do pH), co-existem com o mecanismo de co-precipitação química. A Figura 30 ilustra os mecanismos de adsorção do ânion sulfato na superfície de precipitados de alumínio. A adsorção física do SO_4^{2-} ocorre no plano externo de Helmholtz, juntamente com outros ânions provenientes de eletrólitos inertes, enquanto a adsorção química ocorre no plano interno de Helmholtz, na camada de atuação dos íons determinantes de potencial.

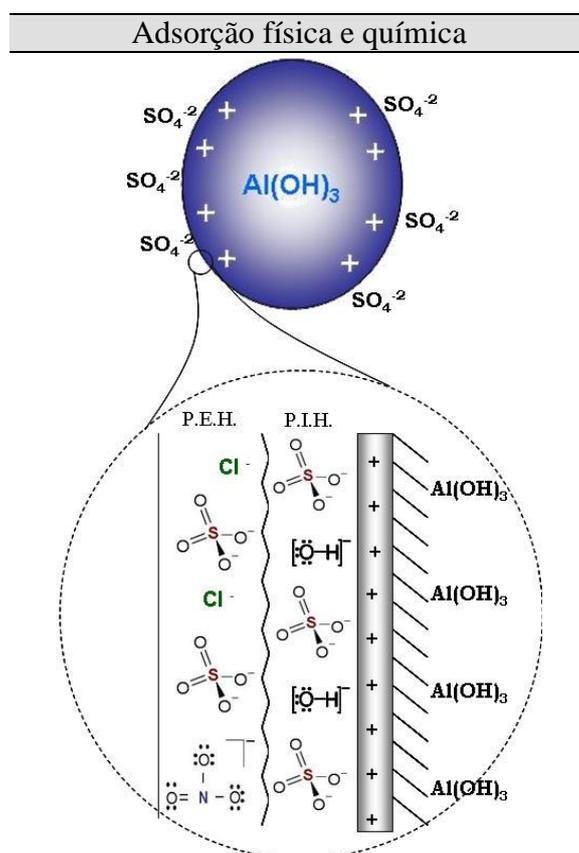


Figura 30. Mecanismos de adsorção química e física dos íons sulfato na superfície de precipitados de alumínio em pH 4,5.

A Figura 31 mostra os resultados do PZ dos colóides de alumínio passantes em membranas de 1,2 μm em função do pH. Similarmente aos precipitados maiores, hidróxidos metálicos – Alc, o PZ foi mais positivo no pH 4,5 (+37,8 mV). Porém, um decréscimo superior do PZ para os colóides nanométricos foi observado na presença de íons sulfato nesse pH. Esse efeito indicou que a interação de íons sulfato ocorreu mais

fortemente com espécies nanométricas (poliméricas) de alumínio, que com os precipitados mais grossos ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

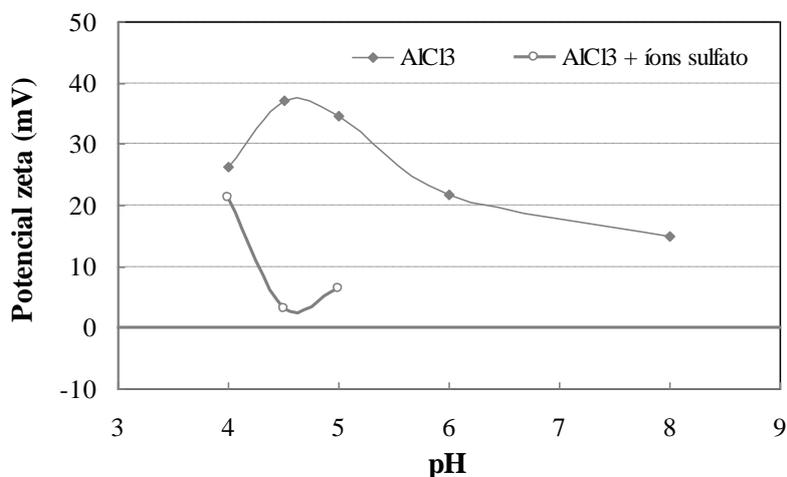


Figura 31. Potencial zeta dos colóides de alumínio passantes em membrana de $1,2 \mu\text{m}$ gerados em água deionizada e soluções de sulfato ($1800 \text{ mg de SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$) em função do pH. Solução de AlCl_3 , $[\text{Al}] = 1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Os valores de potencial zeta dos colóides de alumínio (com diâmetro abaixo de $1,2 \mu\text{m}$) em função do pH do meio é mostrada na Figura 32. As Figura 32 a, b, c e d mostram que para o pH 4 e 5, o potencial zeta não sofreu modificações, comparando os precipitados gerados em soluções de água deionizada com outros gerados em soluções contendo íons sulfato. Os íons sulfato não foram determinantes na alteração do PZ das espécies poliméricas de alumínio nesses valores de pH. Em contrapartida, os resultados obtidos em pH 4,5 indicaram que o potencial zeta dos colóides de alumínio tornou-se mais próximo da neutralidade, média igual a $+5 \text{ mV}$, pela incorporação dos ânions sulfato nas espécies catiônicas presentes em solução. As mesmas alterações das propriedades dos colóides de alumínio em pH 4,5 foram observadas usando cloreto de polialumínio (CPA) comercial (Figura 33), fato que revela a similaridade das espécies geradas com uso desse reagente e o $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A.

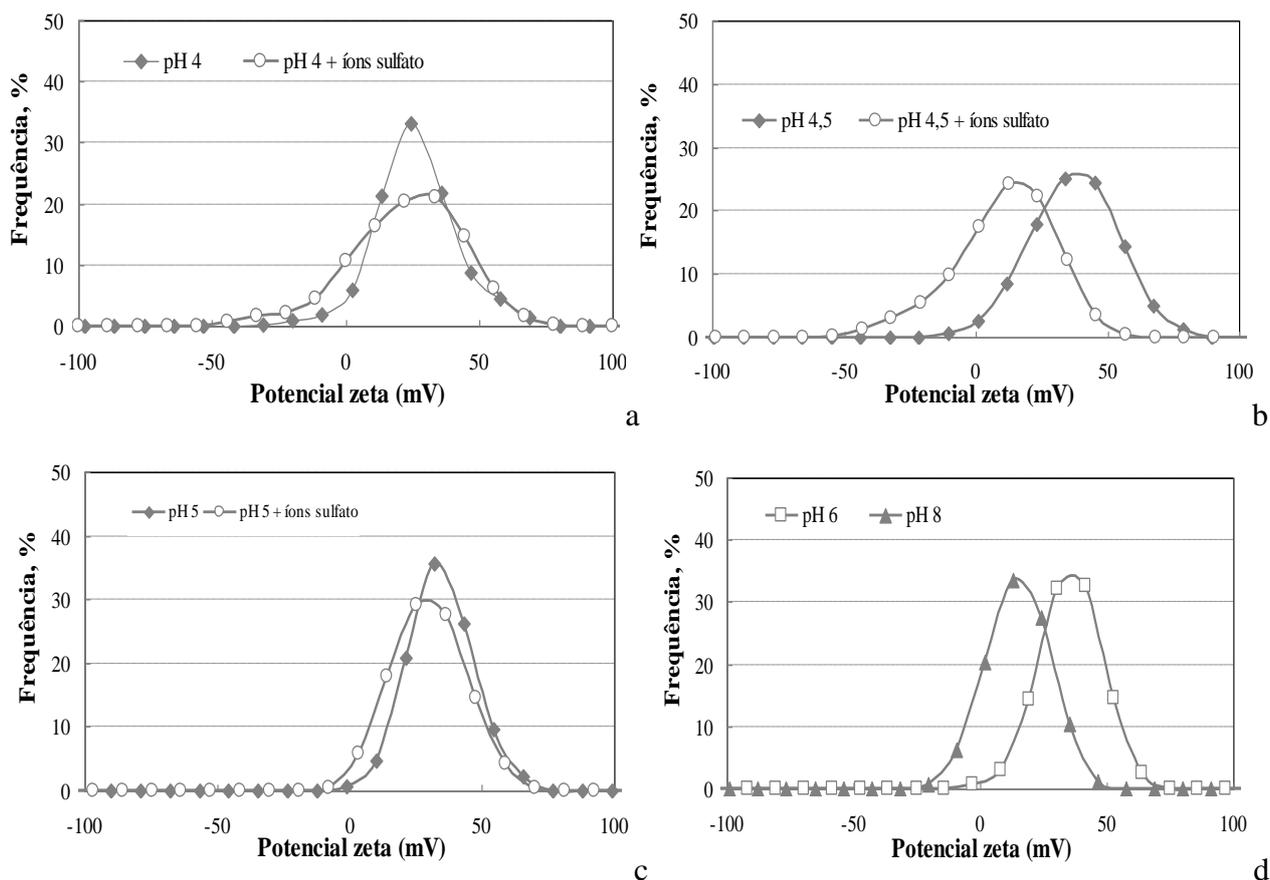


Figura 32. Potencial zeta dos colóides de alumínio passantes em membrana de 1,2 μm gerados em água deionizada e soluções de sulfato (1800 mg.L^{-1}) em função do pH. Solução de AlCl_3 , $[\text{Alt}] = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$.

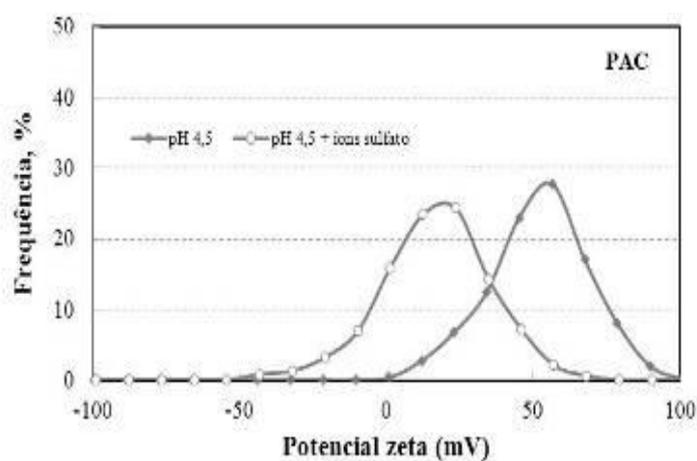


Figura 33. Potencial zeta dos colóides de alumínio passantes em membrana de 1,2 μm gerados em água deionizada e soluções de sulfato (1800 mg.L^{-1}) em função do pH. Solução de CPA, $[\text{Alt}] = 1760 \text{ mg.L}^{-1}$.

5.3.2. Titulação potenciométrica de sais de alumínio em soluções de sulfato

A complexometria de espécies poliméricas de alumínio pelo equilíbrio estequiométrico com NaOH foi investigada. Curvas de titulação potenciométrica usando soluções de hidróxido de sódio (1 M) como titulante e soluções de cloreto de alumínio (AlCl_3) contendo 1760 mg de Al.L^{-1} ($\sim 0,065$ M) são mostradas na Figura 34. Os resultados mostraram que 9,2 milimols de NaOH foram consumidos para alcançar o pH 4,5 em 100 mL de solução de AlCl_3 (66,6 mmols de Al.L^{-1}) em água deionizada. Na presença de íons sulfato (18,75 mmols de $\text{SO}_4^{-2}.\text{L}^{-1}$), apenas 7,4 mmols de NaOH foram consumidos para alcançar o mesmo pH. Este resultado revelou que 1,8 mmols de NaOH foram substituídos por íons sulfato em solução.

A partir dos resultados mostrados na curva de titulação potenciométrica foi possível calcular que 1,8 mmols de OH^- que seriam consumidos na formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ foram substituídos por 0,9 mmols de SO_4^{-2} na formação de complexos Al-sulfato. Dessa maneira, os resultados mostraram que 86,4 mg de SO_4^{-2} seriam consumidos no pH 4,5 para formação desses precipitados, que resultaria num consumo de 864 mg.L^{-1} desse ânion. No entanto, os resultados práticos mostraram que soluções de 1800 mg.L^{-1} de sulfato (18,75 mM) condicionadas com Al a 1800 mg.L^{-1} (66,6 mM) em pH 4,5 resultaram em concentração final de íons sulfato inferior a 400 mg.L^{-1} o que resultaria na imobilização superior a 1400 mg.L^{-1} do ânion. Estes dados revelam que outros mecanismos ocorrem na interação Al- SO_4 em incremento à adsorção de íons sulfato por espécies de alumínio. Em especial o mecanismo de co-precipitação do ânion sulfato com espécies poliméricas (nano-coloidais) de alumínio em pH 4,5.

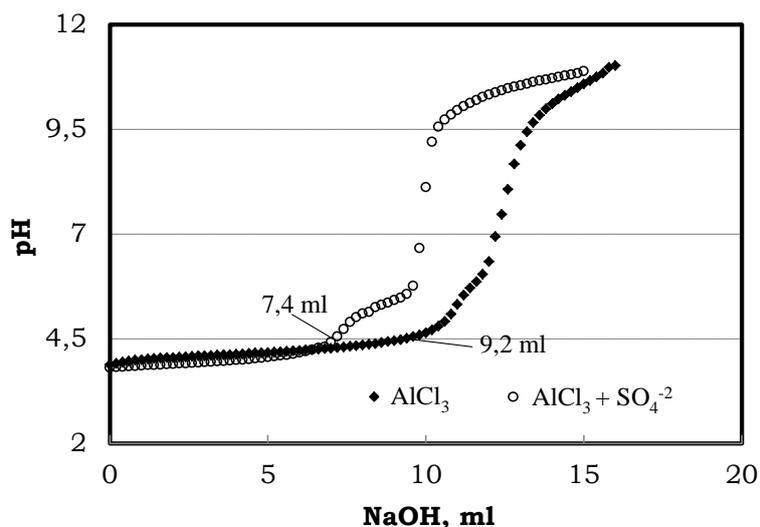


Figura 34. Curvas de titulação potenciométrica de soluções de AlCl₃ (66,6 mmols de Al) e AlCl₃ + SO₄⁻² (66,6 e 18,75 mmols de Al e SO₄⁻², respectivamente). NaOH = 1 M; 100 mL das soluções.

5.4. Mecanismos de co-precipitação química de íons sulfato com precipitados de alumínio

5.4.1. Efeito do pH

O diagrama de solubilidade dos hidróxidos de alumínio em função do pH do meio é mostrado na Figura 35. A precipitação do Al(OH)₃ ocorre a partir do pH 4,0 mas a precipitação apenas é completa no pH 6,3. Entretanto, complexas reações de hidrólise e polimerização de íons alumínio ocorrem em águas sob condições naturais formando diversos complexos mononucleares e polinucleares de alumínio. Dessa maneira, a co-precipitação de íons sulfato em soluções contendo precipitados coloidais de alumínio foram avaliadas em diferentes níveis de pH.

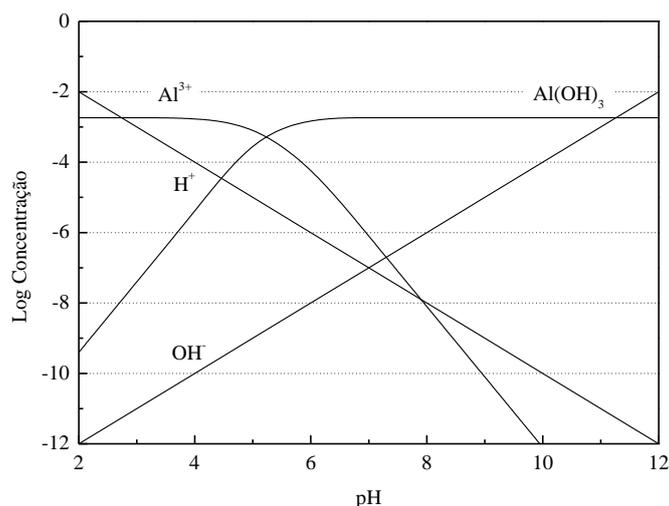


Figura 35. Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH do meio.

A Figura 36 mostra o efeito do pH na co-precipitação dos íons sulfato com espécies de alumínio geradas usando cloreto de polialumínio (CPA). O nível de maior co-precipitação dos ânions foi observado no pH 4,5 e uma tendência gradual de decréscimo na remoção foi obtida com o aumento do pH. Também, um decréscimo na co-precipitação dos íons sulfato em pH muito ácido (menor que 4) foi observado pela dificuldade de formação de precipitados metálicos capazes de co-precipitar o ânion da solução.

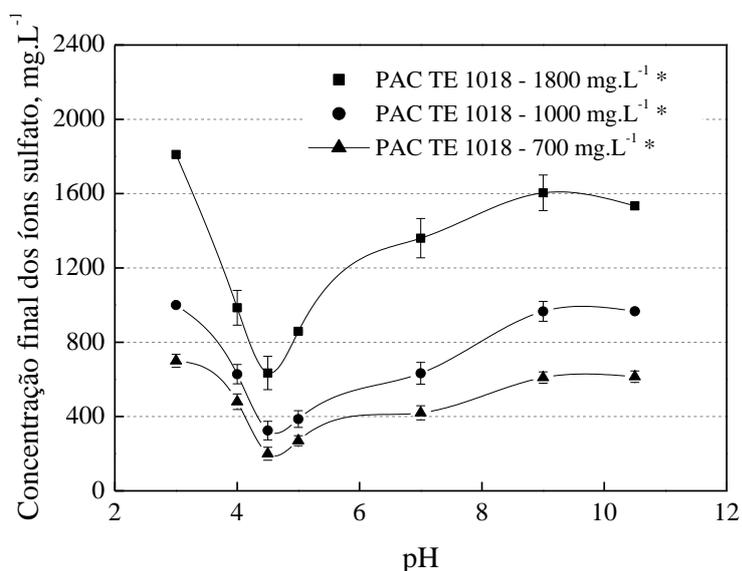


Figura 36. Efeito do pH na co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de polialumínio (CPA) e separação por filtração em solução artificialmente contaminada com sulfato usando Na₂SO₄. Razão molar Al:SO₄⁻² igual a 2:1. [SO₄⁻²]_{inicial} = 1800, 1000 e 700 mg.L⁻¹.

A Figura 37 mostra o mesmo efeito do pH na co-precipitação de íons sulfato usando cloreto de alumínio como coagulante, após etapa de filtração. Relacionando o potencial zeta dos precipitados de alumínio determinados anteriormente, com o efeito do pH na imobilização de íons sulfato, foi possível identificar que a interação dos ânions com os precipitados foi maior quanto mais positivo o potencial zeta desses precipitados, pH 4,5.

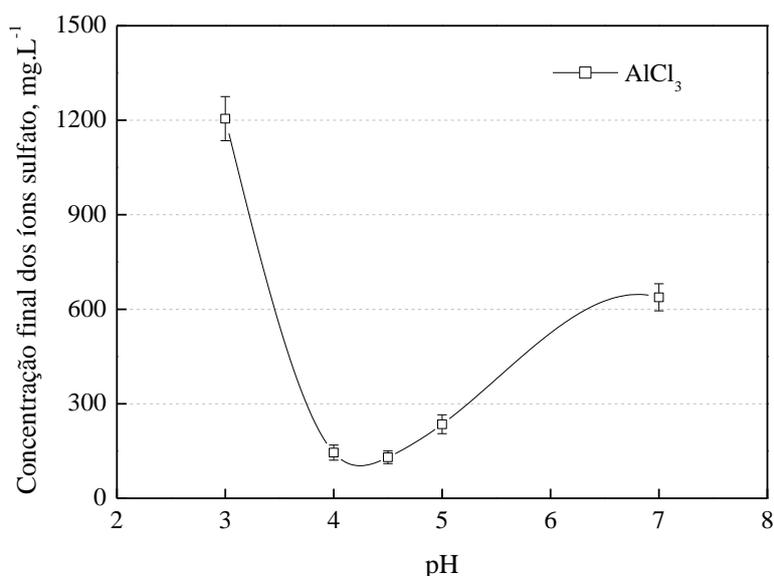


Figura 37. Efeito do pH na co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio pelo uso de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e separação por filtração em solução artificialmente contaminada com sulfato usando Na_2SO_4 . Razão molar $\text{Al}:\text{SO}_4^{-2}$ igual a 5,3:1. $[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{inicial}} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$.

Ainda, o mecanismo de co-precipitação de íons sulfato em pH 4,5 foi estudado a partir da precipitação de espécies de alumínio em soluções de íons sulfato e em água deionizada. No segundo caso, o sal Na_2SO_4 (sólido) foi dosado na solução após a formação dos precipitados de alumínio em pH 4,5 – mecanismo de adsorção. A Tabela 16 mostra que após a formação dos precipitados de alumínio em água deionizada, a adsorção dos íons sulfato (adicionados posteriormente) foi inferior a 15%. Em contraste, pelo mecanismo de co-precipitação do ânion com espécies coloidais de alumínio, quando os precipitados de alumínio foram gerados na presença de íons SO_4^{-2} , a remoção do ânion foi superior a 75%. Os íons sulfato co-precipitaram com as espécies de alumínio, exclusivamente, durante a formação dos precipitados do cátion metálico.

Tabela 16. Co-precipitação de íons sulfato com precipitados de alumínio em pH 4,5.

Comparação entre a precipitação de espécies de alumínio em soluções de sulfato e formação em água deionizada seguida por adição de sal Na_2SO_4 . Al_t : 1200 mg.L^{-1} , SO_4^{-2} inicial: 1800 mg.L^{-1} .

Concentração final de íons sulfato em pH 4,5, mg.L^{-1}	
Precipitados de alumínio gerados em solução de íons sulfato	Adição de Na_2SO_4 após a formação dos precipitados de alumínio em água
417	1545

Desse modo, foi comprovado que o complexo amorfo gerado pela interação alumínio-sulfato foi formado via interações de íons sulfato durante a formação de espécies poliméricas de alumínio. A Figura 38 mostra o esquema de co-precipitação proposto para justificar a incorporação dos íons sulfato na estrutura das espécies poliméricas de alumínio em pH 4,5. Estes resultados comprovam que o mecanismo de co-precipitação dos ânions sulfato por espécies de alumínio co-existem aos mecanismos de adsorção do ânion.

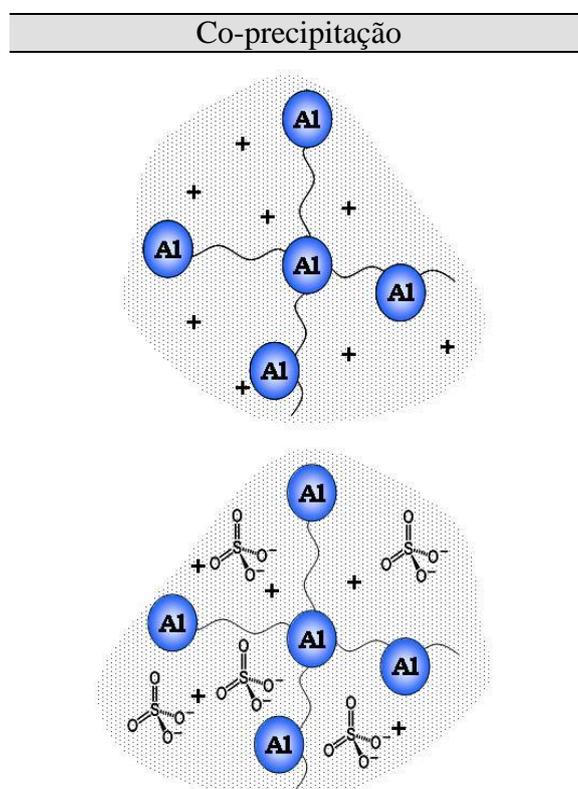


Figura 38. Modelo de co-precipitação de íons sulfato por espécies poliméricas de alumínio em pH 4,5.

5.4.2. Interferência de outros ânions na interação Alumínio-Sulfato

A Tabela 17 mostra o efeito de ânions monovalentes, Cl^- e NO_3^- , na interação dos íons sulfato com espécies de alumínio. Na presença de íons nitrato em solução, a co-precipitação dos íons sulfato foi reduzida em níveis inferiores ao desvio padrão (100 mg.L^{-1}) dos experimentos, justificando que a adsorção desses ânions não foi expressiva e ocorre no plano externo de Helmholtz, vide Figura 30. Do mesmo modo, nas soluções contendo íons cloreto, a co-precipitação dos íons SO_4^{-2} não foi comprometida. O aumento da dosagem de Cl^- nos níveis estudados não incrementou o efeito desses ânions na formação do complexo Al-sulfato. Este fenômeno revela que os íons Cl^- e NO_3^- agem apenas como compensador das cargas dos precipitados de alumínio (eletrólitos inertes) e não são capazes de formar complexos insolúveis – co-precipitar – com as espécies do cátion metálico e, desse modo, não interferem na interação alumínio-sulfato.

Tabela 17. Efeito dos ânions cloreto e nitrato na interação sulfato-alumínio. Estudos realizados em pH 4,5, 8 minutos de condicionamento e filtração em membranas de $1,2 \mu\text{m}$. Dosagem de $\text{AlCl}_3 = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al_t . SO_4^{-2} inicial = 1830 mg.L^{-1} .

NO_3^- inicial, mg.L^{-1}	Cl^- inicial, mg.L^{-1}	NO_3^- final, mg.L^{-1}	Cl^- final*, mg.L^{-1}	SO_4^{-2} final, mg.L^{-1}
0	0	0	≈ 1200	305
200	---	184	≈ 1200	385
500	---	495	≈ 1200	382
1000	---	967	≈ 1200	422
2000	---	1893	≈ 1200	397
---	200	0	≈ 1500	435
---	500	0	≈ 2000	436
---	1000	0	> 2500	427
---	2000	0	> 2500	418

* altas concentrações residuais de cloreto em função dosagem de cloreto de alumínio

A análise isolada da interação dos ânions nitrato com espécies de alumínio, em soluções sem íons sulfato, permite observar que apenas 2 a 3% desses ânions foram adsorvidos pelos precipitados de alumínio. Os estudos foram feitos em diferentes níveis de pH, entre 4 e 8, e os resultados mostrados na Figura 39 indicaram que a adsorção desses ânions manteve-se aproximadamente constante em toda faixa de pH. Entretanto

esses resultados estiveram dentro do desvio padrão das médias para cada nível de pH, indicando que a adsorção não foi significativa.

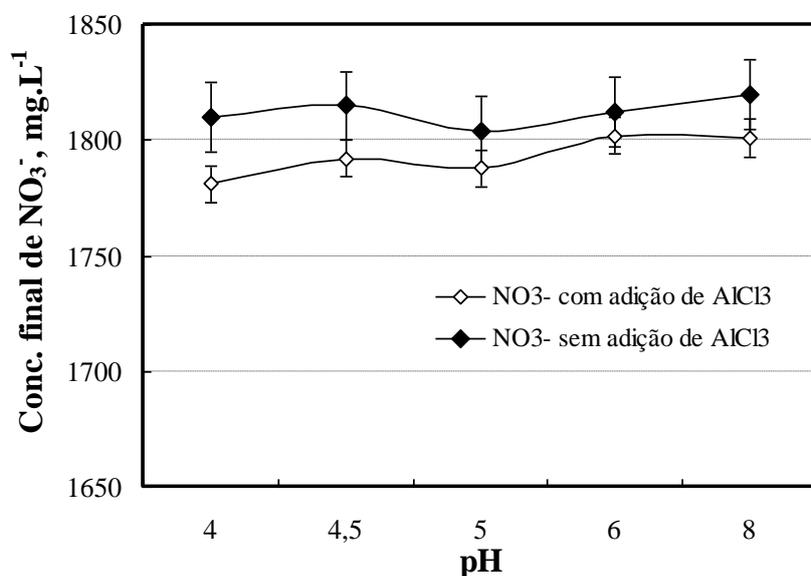


Figura 39. Efeito do pH na remoção de íons nitrato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de alumínio (AlCl_3) e separação por filtração em membrana de $1,2 \mu\text{m}$. Dosagem de $\text{AlCl}_3 = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al_t . NO_3^- inicial = 1810 mg.L^{-1} .

O ânion cromato. O efeito do pH na interação entre espécies de alumínio e ânions cromato, seguidos por filtração com membranas de $1,2 \mu\text{m}$, foi investigado e os resultados são mostrados na Figura 40. Os dados são discutidos em termos da quantidade de cromo total (Cr_t) remanescente na solução e determinados por absorção atômica. Os resultados indicaram que o ânion bivalente CrO_4^{2-} apresentou forte interação com as espécies de alumínio especialmente a partir do pH 4,5 onde espécies poliméricas e hidróxidos de alumínio são gerados.

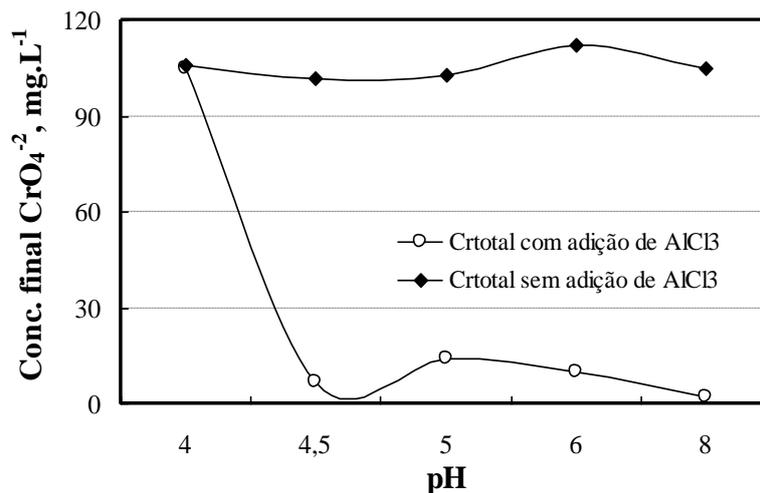


Figura 40. Efeito do pH na remoção de íons cromato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de alumínio (AlCl_3) e separação por filtração em membrana de 1,2 μm . Dosagem de $\text{AlCl}_3 = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al_t . Cr_{total} inicial = 117 mg.L^{-1} .

O ânion molibdato. Costa e Rubio (2004, em arquivo) realizaram estudos investigatórios para caracterizar a interação do ânion molibdato (MoO_4^{-2}) e espécies de alumínio em função do pH. Soluções contendo aproximadamente 5 mg.L^{-1} de MoO_4^{-2} foram condicionadas com $1,3 \text{ g.L}^{-1}$ de cloreto de polialumínio comercial em diferentes níveis de pH, a separação entre os sólidos precipitados e a solução foi realizada via flotação por ar dissolvido. Os resultados (com permissão) são mostrados na Figura 41. Similarmente, estudos de co-precipitação do ânion com espécies de alumínio, seguidos por filtração foram desenvolvidos neste trabalho e os resultados são apresentados na Figura 41. Os resultados indicam que os ânions molibdatos (MoO_4^{-2}) também apresentaram forte interação com espécies de alumínio em pH 4,5 em função das propriedades dos precipitados de alumínio nesse pH, potencial zeta.

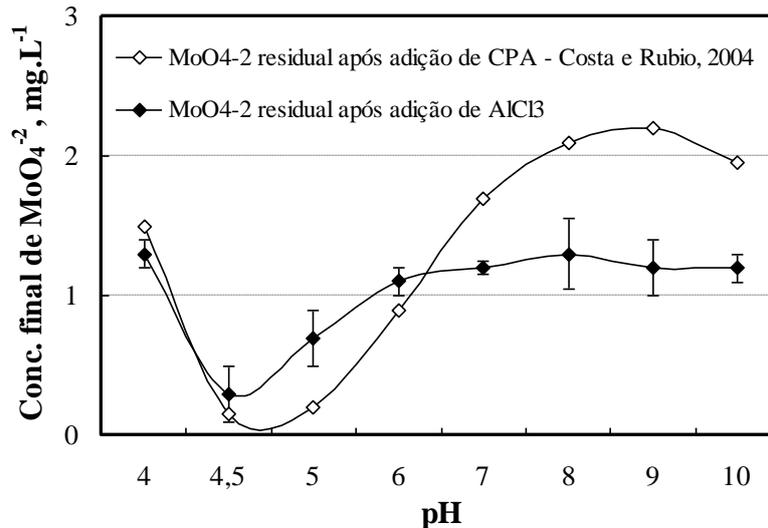


Figura 41. Efeito do pH na remoção de íons molibdato com espécies de alumínio pelo uso de: a) cloreto de polialumínio (CPA) e flotação por ar dissolvido Arquivo Costa e Rubio, 2004 (com permissão); b) cloreto de alumínio e filtração à vácuo, 1,2 μm . Dosagem de Al^3+ = 1300 mg.L^{-1} . MoO_4^{-2} inicial = 5 mg.L^{-1} .

O ânion fosfato. A Figura 42 mostra o efeito do pH na interação entre íons fosfato (trivalentes) e espécies de alumínio. A partir do pH 4,5, elevados valores de remoção do ânion trivalente foram obtidos pela interação com precipitados de alumínio. Em contraste aos resultados obtidos para íons bivalentes (molibdatos e cromatos) quando a imobilização dos ânion foi favorecida no pH 4,5, a imobilização do ânion PO_4^{-3} foi maior com o aumento do pH. Esse fenômeno pode ser justificado por mecanismos de precipitação química dos elementos Al-P. Desse modo, mecanismos de co-precipitação dos ânions trivalentes por espécies de alumínio em pH 4,5 podem ocorrer simultaneamente a mecanismos de precipitação química em solução.

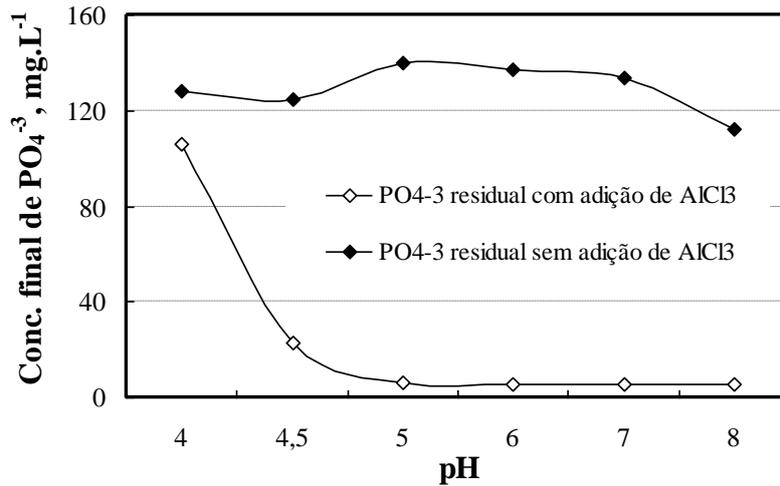


Figura 42. Efeito do pH na remoção de íons fosfato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de alumínio (AlCl_3) e separação por filtração em membrana de 1,2 μm . Dosagem de $\text{Al}_t = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$. $\text{PO}_{4\text{total}}$ inicial = 188 mg.L^{-1} .

Todos os resultados de interação entre os ânions estudados e espécies de alumínio permitem discutir que espécies de alumínio geradas em pH 4,5 apresentaram alta reatividade com os íons bivalentes e trivalentes (sulfato, molibdato e fosfato). A afinidade entre esses ânions e espécies de alumínio pode ser justificada pela presença de espécies poliméricas de alumínio de dimensões nanométricas, caracterizadas neste trabalho, formando uma cadeia complexa. Dessa forma, os colóides nanométricos apresentaram sítios positivamente carregados que foram eletricamente compensados na presença de ânions sulfato, resultando na sua agregação em pH 4,5.

5.4.3. Efeito da razão molar $\text{Al}_t:\text{SO}_4^{-2}$ na co-precipitação de SO_4^{-2} por espécies de alumínio

A Figura 43 mostra a remoção de íons sulfato pela dosagem de CPA comercial e filtração. Níveis de íons sulfato em 250 mg.L^{-1} , limite de potabilidade adotado no Brasil, foram alcançados quando usada razão molar entre os íons de alumínio e sulfato em 3,8:1, em soluções contendo inicialmente 1800 mg.L^{-1} de sulfato. A Figura 44 mostra que, pelo uso de cloreto de alumínio, esse mesmo nível de potabilidade apenas foi alcançado na razão molar $\text{Al}_t:\text{SO}_4^{-2}$ em 4,1:1.

Os estudos de complexiometria das espécies de alumínio usando o Ferron já haviam indicado maiores teores de espécies poliméricas de alumínio (Al_b), responsáveis pela co-precipitação dos íons sulfato, em soluções ácidas com CPA. Esses resultados

contribuíram para confirmar a interação entre espécies poliméricas e íons sulfato, formando complexo sólido amorfo, tese proposta neste trabalho.

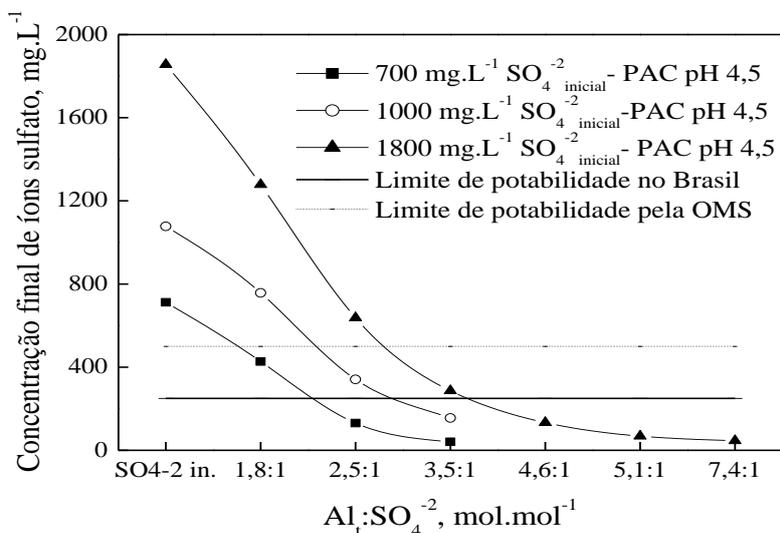


Figura 43. Efeito da razão $Al_t:SO_4^{-2}$, usando CPA, na interação entre íons sulfato e espécies de alumínio em pH 4,5. Precipitados filtrados em membranas de 1,2 μ m. Tempo de condicionamento = 10 min.

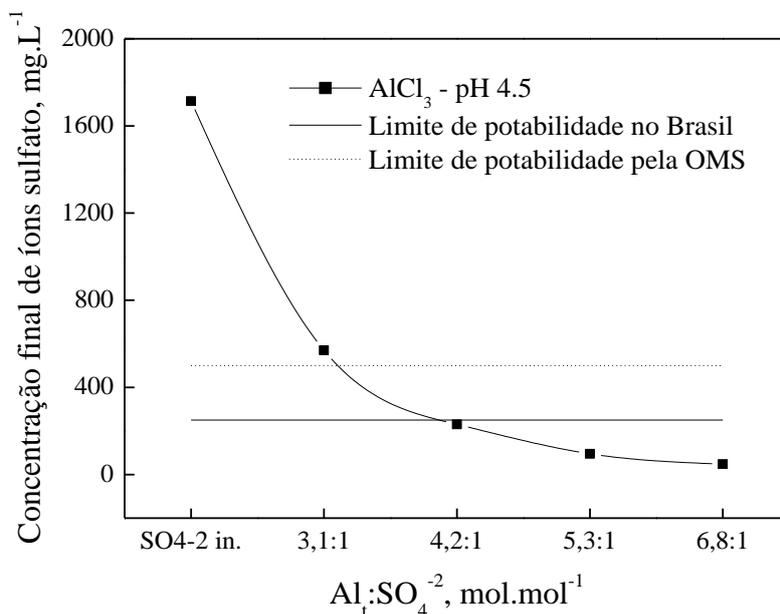


Figura 44. Efeito da razão $Al_t:SO_4^{-2}$, usando cloreto de alumínio, na remoção de íons sulfato e espécies de alumínio em pH 4,5. Precipitados filtrados em membranas de 1,2 μ m. Tempo de condicionamento = 10 min.

5.4.4. Estudos cinéticos

A Figura 45 mostra que após um período de 8 minutos a imobilização dos íons sulfato alcançou o equilíbrio. A partir dos dados obtidos nestes estudos, o tempo de 8 a

10 minutos foi adotado em todos os experimentos de precipitação das espécies de alumínio com íons sulfato para garantir o equilíbrio da imobilização. A Tabela 18 ilustra as constantes cinéticas das reações de interação entre íons sulfato e espécies de alumínio. O modelo de primeira ordem apresentou maior adequação aos dados experimentais identificando que a imobilização dos ânions dependeu fundamentalmente pela formação das espécies poliméricas. A variação da concentração inicial de íons sulfato não afetou a velocidade de reação da interação química estudada.

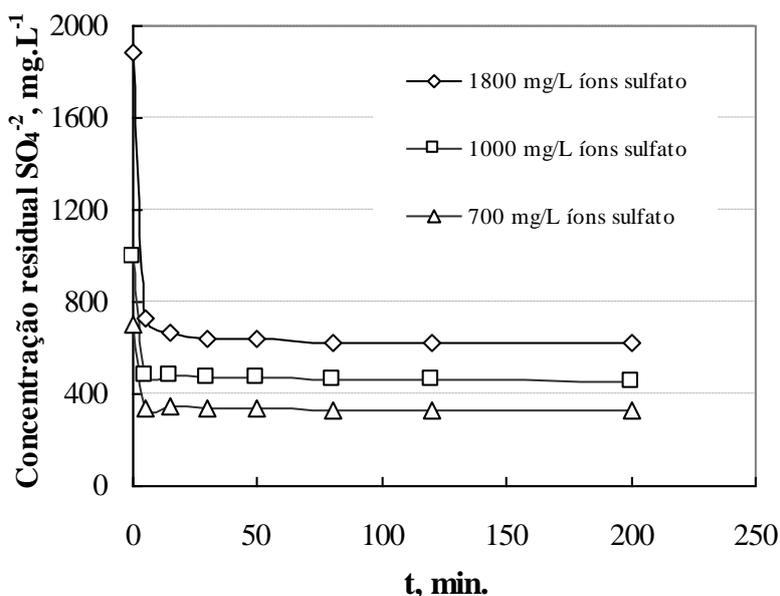


Figura 45. Cinética de imobilização de íons sulfato por espécies de alumínio geradas em pH 4,5 pelo uso de CPA. Razão Al:SO₄⁻²: 3,5:1. Filtração das amostras em membranas de 1,2 µm para determinação de íons sulfato.

Tabela 18. Constantes cinéticas da reação entre íons sulfato e espécies de alumínio em pH 4,5

	Ordem zero	Primeira Ordem	Segunda ordem
r ²	0,19	0,97	0,55
k (min ⁻¹)	0,03	0,48	0,02
Q	0,44	1,43	0,19

5.4.5. Equilíbrio estequiométrico entre espécies de alumínio e íons sulfato.

A Tabela 19 ilustra o efeito da dosagem de diferentes concentrações de CPA e cloreto de alumínio na imobilização de íons sulfato. O resultados indicam que a

precipitação de espécies de alumínio foi fortemente favorecida em soluções de 1800 mg.L⁻¹ de íons sulfato. Desse modo, as interações entre os íons sulfato e espécies de Al permitiram obter elevada remoção do cátion metálico, após filtração.

Tabela 19. Remoção de íons de alumínio a pH 4,5 pela precipitação/filtração de PAC e AlCl₃ em soluções de íons sulfato e água deionizada.

Alumínio inicial, mg.L ⁻¹	Água deionizada + AlCl ₃		Solução de SO ₄ ⁻² (1800 mg.L ⁻¹) + AlCl ₃	
	Al final, mg.L ⁻¹		Al final (Al _a), mg.L ⁻¹	SO ₄ ⁻² final, mg.L ⁻¹
358	305		112	989
680	293		42	590
851	432		96	482
1143	340		88	412
1420	500		89	345
1603	521		40	263
1952	545		82	198
2322	579		41	100
2862	637		77	75

A concentração final de alumínio total nos experimentos com água isenta de íons sulfato foi fortemente variável em função da solubilidade do hidróxido de alumínio, que depende da concentração inicial de alumínio total e é sensível a pequenas variações do pH do meio aquoso. De outro modo, após o condicionamento das espécies de alumínio na presença dos ânions sulfato ocorreu um incremento significativo, superior a 25%, na precipitação das espécies metálicas. A concentração residual de íons de alumínio após condicionamento com íons sulfato foi da ordem de 40 a 100 mg.L⁻¹., enquanto a concentração residual do cátion após precipitação dos metais em água deionizada foi de até 640 mg.L⁻¹ (até 14 vezes superior).

A Figura 46 mostra que a concentração residual de íons sulfato após condicionamento com espécies de alumínio em pH 4,5 foi diretamente dependente da dosagem de alumínio total inicial. Da mesma maneira, a quantidade de espécies de alumínio complexadas na presença de íons sulfato (Al_b) foi crescente em função do aumento da dosagem inicial de coagulante. Assim, a razão entre espécies de alumínio e íons sulfato complexados foi variável. Esses resultados comprovam que diversas espécies de alumínio interagem com os ânions, sendo difícil a determinação específica do complexo polimérico responsável pela imobilização dos ânions em cada situação.

Também, as complexas reações de polimerização das espécies de alumínio foram muito sensíveis ao pH da solução, o que compromete a precipitação do alumínio em taxas constantes.

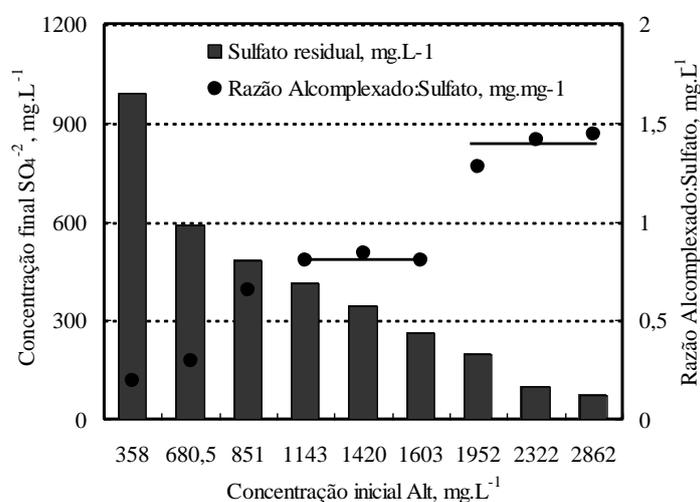


Figura 46. Efeito da dosagem dos sais de alumínio na concentração final de íons sulfato e na razão entre espécies de alumínio complexado com íons sulfato co-precipitados em pH 4,5. SO_4^{2-} inicial: 1660 mg.L⁻¹.

5.4.6. Efeito da basicidade na co-precipitação de SO_4^{2-} por espécies de alumínio

A distribuição das espécies de alumínio de acordo com a basicidade (razão OH/Al) do reagente usado foi estudada por Xu et al. (2004). Os autores mostraram que a polimerização do alumínio com adição de OH⁻ favorece a formação das espécies Al_b e Al_c, enquanto as espécies Al_a são suprimidas gradualmente. Os resultados obtidos por Xu et al. (2004) podem ser observados na Figura 47.

Os resultados da concentração final de íons sulfato nas soluções filtradas são mostrados na Figura 48. A remoção de íons sulfato após filtração de precipitados alumínio-sulfato foi maior quando usado razão [OH]/[Al] igual a 2,2, onde, a formação de espécies Al_b foi favorecida. Os resultados tornam evidentes que a presença de espécies poliméricas de alumínio favorece a co-precipitação de íons sulfato de soluções aquosas em pH 4,5. Entretanto, mecanismos de adsorção dos íons sulfato na superfície de hidróxidos de alumínio Al(OH)₃ não podem ser desprezados.

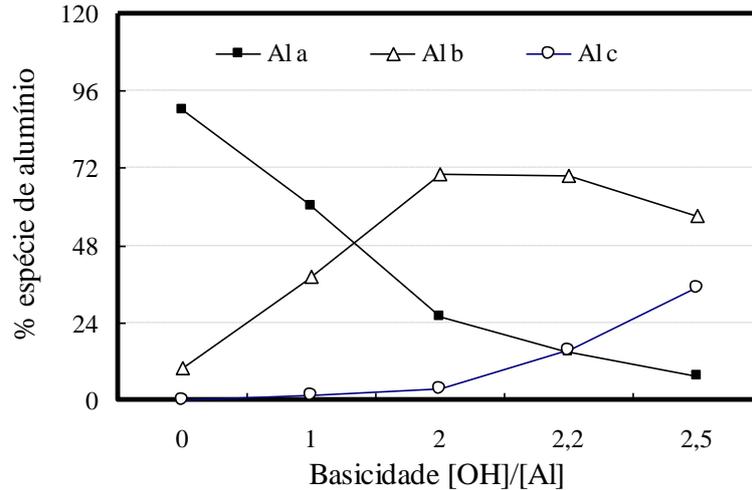


Figura 47. Distribuição das espécies de alumínio em função da basicidade ($B = [\text{OH}]/[\text{Al}]$) de acordo com Xu et al. (2004).

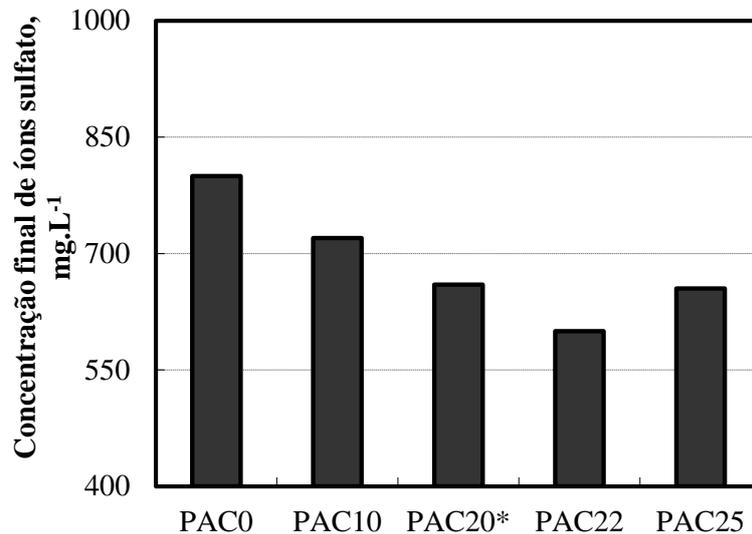


Figura 48. Efeito da basicidade do CPA na remoção de íons sulfato de soluções aquosas após filtração em membranas. $[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{inicial}} = 1900 \text{ mg.L}^{-1}$. Razão molar $\text{Al}_t:\text{SO}_4^{-2}$ igual a 2,5:1. pH 4,5. *valor de imobilização similar ao obtido pelo uso de CPA comercial.

A identificação de um método analítico capaz de determinar pontualmente e com exatidão a distribuição das espécies de alumínio em solução concentrada contribuiria para o completo entendimento dos mecanismos envolvidos na interação com íons sulfato, visto que o método de complexometria com reagente Ferron se limita a caracterização de soluções com limite de 10 mg.L^{-1} de Al_t .

Os resultados do uso de hidróxidos de alumínio e aluminato de sódio em soluções de sulfato em pH 4,5 são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20. Efeito da dosagem de hidróxido de alumínio e aluminato de sódio na co-precipitação de íons sulfato em pH 4,5. SO_4^{-2} inicial: 1780 mg.L^{-1} .

Sal de alumínio	Concentração de Al ³⁺ após dosagem do sal de alumínio, mg.L^{-1}	Íons cloreto residual após filtração, mg.L^{-1}	Íons sulfato residual após filtração, mg.L^{-1}
Al(OH) ₃	500	< 5	1520
	1000	< 5	1430
	2000	< 5	1385
Aluminato	700	< 5	1612
	1400	10	1734
	2100	< 5	1475
Aluminato + AlCl ₃	700 + 500	720	950
	1400 + 500	654	1023
	2100 + 500	670	857

Os experimentos conduzidos com uso de hidróxido de alumínio e aluminato de sódio apresentaram bons resultados quanto à ausência dos íons cloreto residuais na solução. Entretanto, a imobilização de íons sulfato não foi eficiente com o uso desses sais. Esses resultados podem ser justificados pela baixa concentração de espécies poliméricas de alumínio geradas com uso desses sais. O elevado pH da solução, em função da alcalinidade dos sais, resultou na formação de hidróxidos de alumínio que não foram eficientes na imobilização dos ânions. Cloreto de alumínio foi usado em conjunto com aluminato de sódio e, do mesmo modo, a imobilização de íons sulfato não foi eficiente pela sinergia dos reagentes.

5.4.7. Sinergia dos sistemas AlCl₃ e Cloreto de polialumínio (CPA) na co-precipitação de SO_4^{-2}

A Tabela 21 mostra os estudos de avaliação da sinergia entre os sistemas CPA comercial e cloreto de alumínio na co-precipitação e adsorção de íons sulfato em pH

4,5. Em função de fenômenos já discutidos neste trabalho, o uso do CPA comercial apresentou maior taxa de remoção dos ânions sulfato após filtração. A sinergia entre os sistemas CPA-AlCl₃, assumindo a mesma dosagem de alumínio total na solução-1800 mg Al_t.L⁻¹, permitiu imobilizar os ânions de maneira similar aos experimentos conduzidos com uso apenas de CPA. De modo geral, estes resultados evidenciaram que a etapa de pré-polimerização de espécies de alumínio no preparo do reagente CPA comercial contribuíram claramente na interação do alumínio com íons sulfato. Entretanto, o uso de cloreto de alumínio (Basicidade 0,0, sem etapa de polimerização) possibilitou co-precipitação de íons sulfato da solução aquosa a níveis de 76%, valores próximos aos obtidos com uso exclusivo de CPA (82%).

Tabela 21. Efeito da sinergia entre os sistemas CPA e AlCl₃ na remoção de íons sulfato de soluções aquosas por filtração (1,2 µm) em pH 4,5. Tempo de condicionamento: 10 min. [SO₄²⁻]_{inicial}: 1800 mg.L⁻¹.

Experimento	Dosagem de CPA, mg Al.L ⁻¹	Dosagem de AlCl ₃ , mg Al.L ⁻¹	Sulfato final, mg.L ⁻¹	Razão Al:SO ₄ ²⁻ , mol.mol ⁻¹
1	1754	---	327	3,7
2	---	1800	432	3,8
3	877	900	336	3,76
4	1754	1800	48	7,5

5.5. Aplicação da técnica de co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio no tratamento de efluentes da indústria de carvão

A Tabela 22 mostra as principais características físico-químicas dos efluentes da mineração de carvão usados para validação da técnica de co-precipitação de íons sulfato. Durante anos, a empresa Copelmi adotou como prática de gestão de seus efluentes na Mina do Recreio, a dosagem de solução de cal calcítica na corrente de efluentes despejados na bacia de contenção. Em função dos elevados teores de óxidos de cálcio depositados nos sedimentos da bacia, a água (DNM) apresentou, ainda, elevada alcalinidade o que justificou, obviamente, pH neutro, baixa acidez e reduzidos teores de elementos como ferro e alumínio em solução, em função da precipitação de hidróxidos desses metais no pH 7. Ainda, a dureza total da DNM revelou que altos teores de íons cálcio ou magnésio estão presentes, sendo responsáveis pelo consumo da acidez gerada pela oxidação do rejeito de carvão mineral, rico em sulfetos metálicos.

Apesar do pH neutro na DNM, a concentração de íons sulfato manteve-se elevada, provavelmente controlada pela solubilidade do mineral gipso CaSO_4 . Em contraste, a DAM Capão da Roça apresentou elevada acidez, pH abaixo de 3 e altos níveis de íons ferro e alumínio.

Tabela 22. Características físico-químicas (valores médios) dos efluentes da mineração de carvão estudados para validação da técnica de co-precipitação de íons sulfato. DAM-Capão da Roça e DNM-Mina do Recreio. Amostras coletadas entre os meses de outubro de 2009 e agosto de 2010.

Parâmetro	DAM-Capão da Roça	DNM-Mina do Recreio
pH	3	7
SO_4^{-2} , mg.L^{-1}	1764	1670
Mn, mg.L^{-1}	3	4,2
Fe, mg.L^{-1}	57	0,6
Al, mg.L^{-1}	21	1
Acidez, $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$	900	70
Condutividade, $\mu\text{S.cm}^{-1}$	2200	900
Dureza total, $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$	5	60
Sólidos dissolvidos totais, mg.L^{-1}	2750	1920

5.5.1. Levantamento de parâmetros operacionais (consumo de cal e floculação)

A Figura 49 mostra a curva de neutralização (*titulação*) da DAM pela adição de dois tipos de cal comercial (Cal Oeste e Qualical). Foi possível observar que a Cal Oeste apresentou maior atividade alcalina, comparada com a marca Qualical. A Figura 50 mostra que a cinética da reação de neutralização também foi superior com o uso da Cal Oeste. Diante das vantagens apresentadas, os estudos a nível piloto foram desenvolvidos com aplicação da Cal Oeste como reagente de neutralização.

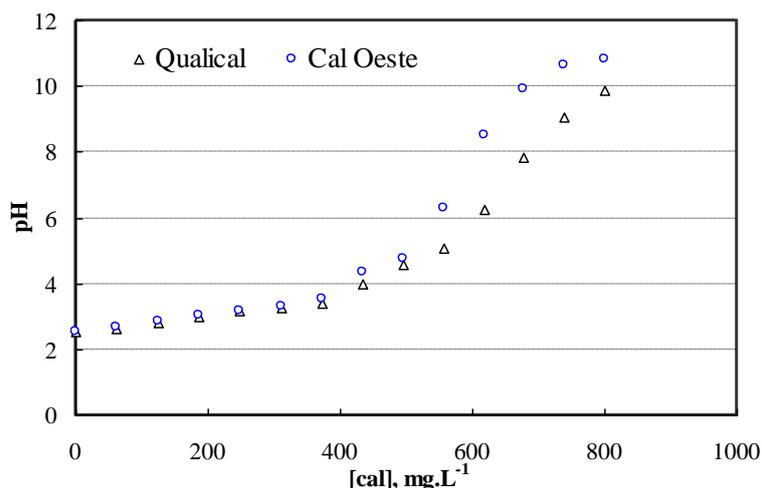


Figura 49. Curvas de neutralização da DAM-Copelmi (Capão da roça/RS) para diferentes tipos de Cal (*Qualical* e *Oeste*). Condição: [cal] solução mãe = 50 g.L⁻¹; volume de DAM = 100 mL; pH inicial = 2,54.

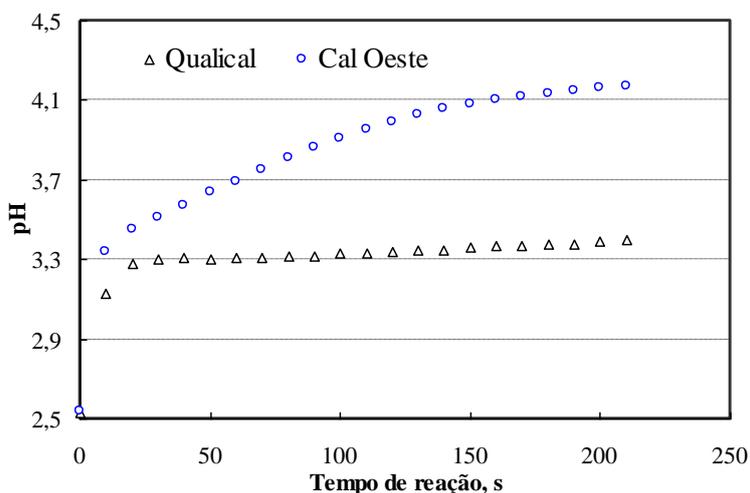


Figura 50. Variação do pH (neutralização) em função do tempo, da DAM-Copelmi (Capão da roça/RS), para diferentes tipos de cal (Qualical e Oeste). Condições: [cal] solução mãe = 50 g.L⁻¹; volume de cal = 1 mL; volume de DAM = 100 mL; pH inicial = 2,5.

Os resultados dos estudos de floculação em testes de jarros realizados pelo uso de quatro polímeros floculantes com a DAM e DNM são mostrados na Tabela 23. A poliacrilamida catiônica FO 4115 SH de 1,5 % de cationicidade apresentou a melhor eficiência de floculação em pH 4,5 para os dois efluentes. A turbidez nas alíquotas sobrenadantes nos jarros foi inferior a 1,0 NTU e velocidade de sedimentação dos flocos gerados superior a 50 m.h⁻¹, quando usado uma concentração de 10 mg.L⁻¹ de FO 4115 e tempo de sedimentação igual a 5 min. As demais poliacrilamidas apresentaram

turbidez sempre superior a 5 NTU na alíquota sobrenadante do jarro. Para obtenção de valores de turbidez mais baixos foram necessários tempos muito longos (maior que 40 minutos). Desse modo, os estudos piloto seguiram com uso do polímero Flonex 4115 SH.

Tabela 23. Eficiência de diferentes poliacrilamidas na floculação de co-precipitados Al-sulfato em teste de jarros (vide experimental). SO_4^{2-} inicial: 1470 mg.L^{-1} . pH final de floculação: 4,5. Polímeros floculante: 10 mg.L^{-1} . CPA: 1 ml/100 ml de efluente. Alt: 1700 mg.L^{-1} .

Parâmetros de controle		Faxon AN	Flonex 9045	Flonex 905 SH	Flonex 4115 SH
DAM	Turbidez final da DAM, NTU	5-2,2*	6,8-3,3*	4,9-3,1*	0,7
	Velocidade de sedimentação dos flocos, m.h^{-1}	34	35	46	51
	Sulfato residual, mg.L^{-1}	612	667	650	577
DNM	Turbidez final da DNM, NTU	5,6-1,4*	6,2-2,7*	5,4-1,6*	1
	Velocidade de sedimentação dos flocos, m.h^{-1}	39	42	61	56
	Sulfato residual, mg.L^{-1}	823	778	795	805

*alíquotas coletadas após 40 minutos de sedimentação dos flocos nos jarros

5.5.2. Aplicação do processo de co-precipitação de ânions sulfato, floculação e sedimentação lamelar (PF-SL)

A Tabela 24 mostra o efeito do pH no tratamento, em nível piloto, de efluentes (DAM e DNM) da indústria de carvão mineral no RS. Em concordância com os estudos em escala de bancada, os melhores resultados de remoção de íons sulfato foram obtidos em pH 4,5, validando a técnica de co-precipitação desse ânion, com sais de alumínio, proposta nesta tese. Os valores de remoção dos íons metálicos presentes na DAM e DNM foram, como esperado, superiores no pH 5 em função da precipitação dos hidróxidos correspondentes. A dureza total da água tratada apresentou um incremento

em relação aos valores determinados na DAM e DNM, em função da dosagem de cal calcítica para correção do pH em 4,5.

Tabela 24. Efeito do pH no tratamento de efluentes da indústria de carvão em nível piloto ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) pelo uso da técnica de co-precipitação de íons sulfato, floculação e sedimentação lamelar (PF-SL). CPA, Al_t dosado: $640 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Flonex 4114 SH: $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Efluentes	Parâmetros	Água tratada pelo processo PF-SL em função do pH		
		pH 4	pH 4,5	pH 5
DAM	SO_4^{-2} , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	932	715	812
	Fe, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	9,3	1,3	0,3
	Mn, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2,2	2,3	2,1
	Al, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	133	34	5,8
	Cloreto, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	920	897	888
	Condutividade, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	1850	2520	2850
	Dureza total, $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	20	70	100
	DNM	SO_4^{-2} , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1066	861
Fe, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		0,2	0,2	0,2
Mn, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		3,7	3,8	4,1
Al, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		189	22	2,4
Cloreto, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		765	1050	890
Condutividade, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$		1200	920	1260
Dureza total, $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$		80	85	120

A Tabela 25 mostra o efeito do aumento da dosagem de CPA no tratamento de DAM e DNM em pH 4,5. As concentrações finais de íons sulfato, nas águas tratadas, foram gradualmente inferiores quando usadas razões maiores de $\text{Al}_t : \text{SO}_4^{-2}$. Esses resultados validaram os fenômenos observados em laboratório e comprovam que a co-precipitação de ânions sulfato é favorecida pelo aumento de precipitados de alumínio disponíveis em solução. A concentração de íons de alumínio total na água tratada por esse processo a pH 4,5 foi gradualmente decrescendo com o aumento da concentração

de CPA no condicionamento da DAM e DNM. A concentração residual desse elemento foi reduzida por fenômenos de equilíbrio químico e a precipitação dos hidróxidos de alumínio foi favorecida em concentrações maiores do íon metálico.

A condutividade elétrica da água tratada manteve-se próxima aos valores dos efluentes naturais, antes do tratamento. Esses resultados podem ser justificados pela compensação dos íons removidos da água, especialmente íons sulfato e alguns íons de metais, por elementos como cloreto e cálcio, provenientes dos sais de alumínio e da cal usada durante as etapas de tratamento.

Tabela 25. Efeito da taxa de CPA no tratamento de DAM e DNM em nível piloto (1 m³.h⁻¹) pelo uso da técnica de co-precipitação de íons sulfato com sais de alumínio, floculação e sedimentação lamelar (PF-SL). pH 4,5. [SO₄⁻²]_{inicial}-DAM: 1487 mg.L⁻¹. [SO₄⁻²]_{inicial}-DNM: 1664 mg.L⁻¹. Flonex 4114 SH: 10 mg.L⁻¹.

Efluentes	Parâmetros	Concentração de Alt a partir da dosagem de CPA (mg.L ⁻¹)-razão molar Alt:SO ₄ ⁻²		
		320-0,7:1	640-1,4:1	1280-2,8:1
DAM	SO ₄ ⁻² , mg.L ⁻¹	1166	661	412
	Fe, mg.L ⁻¹	0,7	1,1	0,5
	Mn, mg.L ⁻¹	2,9	2,9	2,1
	Al, mg.L ⁻¹	95	16,2	15,5
	Cloreto, mg.L ⁻¹	428	857	1588
	Condutividade, µS.cm ⁻¹	1780	2040	2300
DNM	SO ₄ ⁻² , mg.L ⁻¹	1312	830	527
	Fe, mg.L ⁻¹	0,1	0,1	0,2
	Mn, mg.L ⁻¹	1,8	2,4	1,1
	Al, mg.L ⁻¹	123	44	58
	Cloreto, mg.L ⁻¹	323	612	1132
	Condutividade, µS.cm ⁻¹	1540	2310	1900

Os resultados apresentados na Tabela 25 demonstraram que a remoção dos ânions sulfato pelo processo PF-SL foi de 72 e 68%, para os efluentes DAM e DNM, respectivamente, quando usadas razões molares de 3:1 e 2,7:1. Esses resultados apresentaram eficiência de remoção de íons sulfato em efluentes naturais discretamente inferiores aos resultados obtidos com efluente sintético, 80% de remoção via co-precipitação - filtração pela razão molar Al:sulfato igual a 3,1:1. Essa redução da remoção de ânions sulfato pode ser justificada pela competição entre os íons em condições naturais (*efeito matriz*).

Como etapa complementar aos estudos contínuos, um procedimento de projeto para unidade de tratamento de DNM-Mina do Recreio via PF-SL foi elaborado. A vazão de tratamento usada para determinações de parâmetros desse procedimento foi de $45 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Os detalhes do procedimento de projeto são descritos no APÊNDICE I.

Ainda, o overflow (água tratada) da célula de sedimentação lamelar, DAM tratada pelo processo PF-SL, foi tratado em um segundo estágio em laboratório a pH 9,0 via floculação-filtração. Os resultados mostrados na Tabela 26 confirmam a eficiência do tratamento em dois estágios na remoção conjunta de íons metálicos e íons sulfato de DAM, primeiramente em pH 4,5 e depois em pH 9,0. Porém, a concentração de íons cloreto mostrou-se ainda superior a $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ indicando um fator limitante ao processo. Todavia, frente aos menores riscos humanos discutidos na literatura quanto à presença de íons cloreto em águas naturais, acredita-se que a qualidade da água obtida permite aplicação em diversas atividades de reúso e essa técnica configura-se como uma eficiente alternativa para solucionar o problema dos impactos causados pelos íons metálicos e SO_4^{-2} em efluentes da mineração de carvão (e em outros efluentes industriais) de diversos ambientes no mundo inteiro. Por outro lado, a aplicação de reagentes alternativos que evitem a eliminação de íons cloreto em solução pode ser investigada em estudos futuros.

Tabela 26. Características químicas das amostras provenientes do tratamento piloto usando a razão Al:SO₄⁻² (1,2:1) tratadas em segundo estágio a pH 9,0 por filtração em membrana (1,2 µm). [SO₄⁻²]_{inicial} = 630 mg.L⁻¹.

Parâmetros	Tratamento em pH 9 (Estágio 2)
pH	9,0
Fe, mg.L ⁻¹	0,3
Mn, mg.L ⁻¹	0,3
Al, mg.L ⁻¹	<0,06
Cl, mg.L ⁻¹	1267
SO ₄ ⁻² , mg.L ⁻¹	570

Entre os problemas discutíveis da alternativa técnica proposta, o volume de lodo gerado constitui um dos principais desafios do estudo contínuo. Entretanto, o lodo gerado em pH 4,5 apresentou elevados teores de alumínio que poderiam ser recuperados (lixiviados) e usados como elemento para outras finalidades (produção de coagulantes, incorporação em materiais cerâmicos etc.). Este fato permitiria reduzir o custo global de tratamento e possibilitaria a aplicação dessa técnica em unidades de tratamento nas indústrias de carvão dentro dos próximos anos.

A Figura 51 mostra o aspecto visual da água na alimentação, underflow e overflow do sedimentador de lamelas. A Tabela 27 apresenta, ainda, a caracterização dos sólidos em cada corrente do SL. O lodo do tanque de sedimentação lamelar (*underflow*) apresentou teor de sólidos de aproximadamente 0,6% (w/w), característica comum em unidades de tratamento de efluentes industriais.



Figura 51. Fotografias das correntes de alimentação, overflow, underflow do sedimentador de lamelas e detalhe do fundo do SL com acúmulo de lodo.

Tabela 27. Sólidos presentes na: a) drenagem neutra de minas; b) água com precipitados de alumínio-sulfato gerados em pH 4,5 após floculação em linha com Flonex 4115 10 ppm; c) água clarificada-overflow do sedimentador de Lamelas; d) lodo coletado na base do SL-underflow.

	Drenagem neutra de minas	Água após floculação	Água tratada (overflow SL)	Lodo (underflow SL)
Sólidos dissolvidos, mg.L ⁻¹	2495	3032	3007	3354
Sólidos suspensos, mg.L ⁻¹	12	320	8	6200
Sólidos totais, mg.L ⁻¹	2507	3352	3015	9554

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A restrição da lei Brasileira quanto ao limite de íons sulfato em águas doces (250 mg.L^{-1}) é baseada em estudos que comprovam modificações nas propriedades organolépticas da água provocadas pela presença de sais de sulfato de sódio. Entretanto, sais de sulfato de cálcio, típicos de sistemas de tratamento de efluentes da mineração de carvão, alteram o sabor da água somente em concentrações a partir de $525 \text{ mg SO}_4^{-2}.\text{L}^{-1}$. Neste sentido, uma discussão direcionada precisa ser conduzida pelas autoridades públicas e comunidade científica, pois situações específicas se apresentam em cada setor industrial. Medidas arbitrárias e absolutas podem condenar ao fracasso o desenvolvimento econômico, ambiental e social de determinados setores, se estudos fundamentados nas condições de segurança ambiental e humana não forem corretamente conduzidos.

Embora os limites de emissão de íons sulfato em efluentes industriais não sejam regulamentados no Brasil, a legislação é clara quanto ao impedimento de que o descarte de efluentes industriais possa alterar a classe do corpo hídrico receptor, uma prática irregular freqüente na indústria de carvão no sul do Brasil. Ainda, de acordo com a legislação nacional, o limite de salinidade de corpos hídricos de classe doce é de 500 mg.L^{-1} ($0,5 \text{ ‰}$ – CONAMA, 357). Portanto, o limite de íons sulfato em corpos hídricos classificados como águas doces não deveria ultrapassar esse valor. Desse modo, a presente tese pode contribuir se aplicada como ferramenta e informação para preservação da qualidade dos rios e corpos hídricos no território nacional.

Os estudos de aplicação da técnica de co-precipitação de íons sulfato com sais de Al, em águas tratadas em pH 4,5, deixaram concentrações residuais de sulfato e cloreto de aproximadamente 500 e 1000 mg.L^{-1} , respectivamente. Concentrações inferiores de íons sulfato foram obtidas pelo aumento da dosagem de sais de alumínio, resultando, porém, em uma maior concentração residual de íons cloreto na água tratada. Assim, o enquadramento da concentração final de íons sulfato em 250 mg.L^{-1} , valor exigido pela legislação brasileira para águas doces (CONAMA, 2005), resultou em teores elevados de íons cloreto em solução. Entretanto, recomendações internacionais (OMS) indicam que a concentração de íons sulfato em águas consumidas por humanos é permitida até 500 mg.L^{-1} , valor alcançado pela técnica proposta nesta Tese.

Ainda, resultados desenvolvidos nesse trabalho podem servir de base para que estudos posteriores sejam conduzidos no intuito de se aprimorar a aplicação da técnica proposta, inclusive usando outros reagentes como fonte de alumínio. Os custos de tratamento de efluentes contaminados com íons sulfato em sistemas conhecidos, membranas de filtração, adsorção, precipitação em meio alcalino-formação da etringita, dentre outros, ainda representam uma barreira ao setor industrial e custos mais reduzidos podem ser alcançados pela aplicação da técnica PF-SL em pH 4,5.

Um procedimento de projeto foi elaborado em função dos resultados obtidos neste trabalho para subsidiar tecnicamente a construção de uma unidade de tratamento de efluentes DNM na Mina do Recreio, município de Minas do Leão-RS, com capacidade de tratamento de $45 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Os detalhes técnicos e econômicos do procedimento desenvolvido estão no Apêndice I. A implantação da unidade pela empresa Copelmi Mineração, com custos operacionais estimados em 2,45 R\$ para tratar 1 m^3 de DNM com $1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de íons sulfato, está sendo estudada como meio de evitar a contaminação cumulativa de bacias hidrográficas da região. Essa prática pioneira é resultado da boa relação e do desenvolvimento tecnológico obtido de interações entre o setor produtivo e centros de pesquisa universitária. A antecipação da indústria mineral as exigências legais quanto à emissão de efluentes contendo íons sulfato é importante e deve ser estimulada para outros setores.

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

1. A interação entre íons sulfato e espécies de alumínio ocorreu preferencialmente no pH 4,5 em função da geração e das características interfaciais dos precipitados de alumínio. Os mecanismos de co-precipitação química do ânion e adsorção (química e física) co-existiram nessa interação em meio ácido. Os ânions sulfato co-precipitaram com precipitados de alumínio durante a formação de espécies Alb por reações de hidrólise e polimerização em meio moderadamente ácido, resultando na formação de um sólido amorfo;

2. A formação de produtos poliméricos (Alb) resultantes de reações de hidrólise e polimerização das espécies $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^{+3}$ no pH 4,5 resultou em incremento pontual do potencial eletrocinético no plano zeta dos precipitados de alumínio. Na presença de íons sulfato, o potencial zeta desses precipitados, com diâmetro de até 50 μm , foi fortemente reduzido de +35 mV para até +24 mV, em função da adsorção química e física do ânion na superfície dos precipitados. Esta compensação das cargas eletropositivas foi, ainda, superior quando estudado os precipitados de alumínio de dimensões nanométricas, espécies poliméricas de diâmetro médio de 290 nm, em função da forte interação química dessas espécies do cátion com os ânions sulfato, o que justificou o efeito de agregação. O ponto isoelétrico dos precipitados de alumínio foi alterado pela deposição de íons sulfato justificando a adsorção específica do ânion no plano interno de Helmholtz (PIH). Entretanto, os íons sulfato foram parcialmente extraídos do precipitado Al-Sulfato com o aumento do pH da solução, justificando que mecanismos de adsorção física co-existem (PEH);

3. Estudos de especiação de alumínio em solução mostraram que elevados teores de espécies Alb e Alc foram gerados em soluções moderadamente ácidas, pH entre 4,5 e 5,0. Espécies de alumínio Alb, com dimensões inferiores a 5 μm foram agregadas na presença de íons sulfato, exclusivamente no pH 4,5, em função do mecanismo de co-precipitação desses ânions. Ainda, análises de MEV mostraram que os elementos S e Al foram distribuídos uniformemente por toda a área da figura enquanto os elementos Cl e

Na se concentraram nos maiores grãos, provando a forte interação das espécies de alumínio com ânions sulfato, no pH 4,5;

4. A maior disponibilidade de espécies totais de alumínio (maior razão molar Al-Sulfato - α) resultou na imobilização de maiores teores de íons sulfato e contribuiu para formação de precipitados de características amorfas. Todavia, espécies de alumínio geradas em pH 4,5 sob diferentes concentrações iniciais de alumínio total na solução, variando entre 500 e 3000 mg.L⁻¹, apresentaram as mesmas características de potencial zeta. Desse modo, a concentração inicial de alumínio total, nos valores estudados, não influenciou as características superficiais das espécies formadas;

5. A distribuição das espécies de alumínio em água dependeu fortemente da quantidade de OH⁻ (basicidade) adicionada na etapa de pré-polimerização (formação de Al_b). O uso de CPA comercial nesse estudo apresentou resultados de imobilização de íons sulfato melhores que o uso de cloreto de alumínio (basicidade 0,0) e similares ao uso de CPA artificialmente preparados (polimerizados) com basicidade igual a 2,0. Esses resultados foram justificados pelo maior grau de polimerização das espécies de alumínio;

6. As espécies de alumínio em meio ácido apresentaram seletividade de interação com os íons bi- e trivalentes, a saber: sulfatos, cromatos, molibdatos e fosfatos, provavelmente em função de interações químicas (co-precipitação e adsorção). Por outro lado, íons nitrato e cloreto não foram extraídos da solução aquosa na presença de espécies de alumínio. Esse fenômeno é justificado pela não interação química desses ânions monovalentes (eletrólitos inertes) com os precipitados de alumínio;

7. A técnica proposta (co-precipitação de íons sulfato por espécies de alumínio em pH 4,5, seguida por filtração ou floculação-sedimentação lamelar) foi validada via projeto e manutenção de uma estação piloto, PF-SL, que permitiu a remoção contínua (ensaios piloto) de íons sulfato em níveis de aproximadamente 80%, 72% e 68% para soluções sinteticamente contaminadas, DAM e DNM, respectivamente, quando usadas razões molares de 3:1 Al:SO₄⁻². Nos estudos de validação com efluentes da mineração

de carvão, a remoção de SO_4^{-2} foi aproximadamente 8 a 12% inferior aos dados obtidos em laboratório via filtração devido à competição entre os íons em condições naturais (*efeito matriz*);

8. A presença de íons cloreto superior a 1000 mg.L^{-1} na água tratada em pH 4,5 foi um fator limitante ao processo e pode comprometer o reúso da água em determinadas atividades pelo efeito corrosivo e salinização do solo causada pelo cloreto em água. Novos reagentes isentos de cloreto devem ser investigados. O $\text{Al}(\text{OH})_3$, uma base fraca, foi usada nesse intuito e a adição de ácido (HNO_3) na solução para correção do pH a 4,5 resultou na completa solubilização desse sal e impossibilidade de imobilização de íons sulfato. Aluminatos de sódio e potássio também foram investigados, mas em função da alcalinidade desses reagentes os precipitados gerados não apresentaram características ideais para imobilização dos ânions sulfato;

9. A proposta PF-SL apresentou um bom potencial na remoção de íons sulfato, validada no tratamento de águas ácidas e neutras efluentes de atividades da indústria do carvão. Estudos mais amplos de aplicação precisam ser conduzidos nos próximos anos, sobretudo pela necessidade de se reduzir os teores de cloreto na água tratada e viabilizar o uso de outros reagentes a base de alumínio para o tratamento de efluentes ricos em SO_4^{-2} .

10. O elevado volume de lodo gerado pelo processo PF-SL, observado nos estudos piloto, representou um aspecto ambiental importante a ser estudado em outras etapas. Em função dos elevados teores de hidróxidos de alumínio, estudos podem ser conduzidos no intuito de reaproveitar o lodo como fonte de matéria-prima para indústrias química e da construção civil.

8. ESTUDOS FUTUROS

Estudos posteriores podem ser investigados com base neste trabalho no intuito de enriquecer a discussão sobre a remoção de íons sulfato de soluções contaminadas e compreender de modo mais amplo as espécies de alumínio geradas em meio ácido. Dentre estes estudos, ficam sugeridos neste trabalho os seguintes:

1. Avaliar curvas de titulação potenciométrica geradas pela correção do pH de soluções contendo diferentes concentrações iniciais de alumínio total, no intuito de determinar de modo mais específico as quantidades de íons OH^- substituídos por íons sulfato. Estes estudos podem contribuir para a determinação estequiométrica da espécie de alumínio que interage com íons sulfato.
2. O uso de sais de bário como etapa posterior ao processo PF-SL no tratamento de efluentes contaminados com íons sulfato é uma alternativa complementar a ser estudada posteriormente. Esta etapa, que seria de “polimento”, poderia apresentar vantagens em termos de redução no consumo de sais de bário e conseqüente redução nos custos e na concentração residual desse perigoso íon metálico. O diagrama a seguir constitui a base das alternativas possíveis para tratamento de efluentes contaminados com íons sulfato:

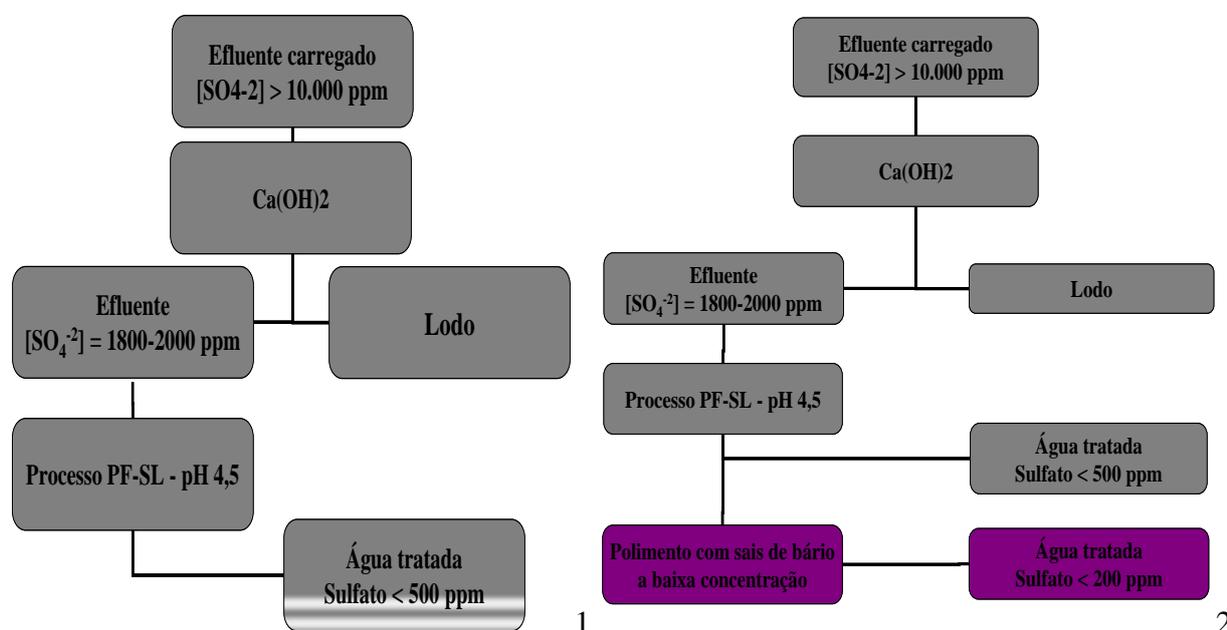


Figura 52. Alternativas (futuro) para o tratamento de efluentes contaminados com íons sulfato a partir do processo PF-SL (1) e associação com uso de baixa dosagem de sais de bário (2).

O manejo do lodo gerado nas alternativas 1 e 2 ainda representa um desafio ao setor ambiental. Entretanto, especialmente o lodo gerado no processo PF-SL, em função do elevado volume de espécies hidrolisadas de alumínio (hidróxidos), pode ser estudado de modo a se encontrar rotas tecnológicas para recuperação desses cátions metálicos em forma de soluções ácidas (coagulantes) ou óxidos estáveis (matéria-prima para a indústria da construção civil e outras).

3. Ainda, como foi descoberto neste trabalho, a co-precipitação de outros ânions bivalentes e trivalentes por espécies de alumínio pôde ser obtida em pH 4,5. Este fato permite a difusão desta técnica para tratamento de outros efluentes da indústria mineral, química, metalúrgica, têxtil e outras. Dentre esse efluentes estão àqueles contaminados com íons arseniato, molibdato, cromatos, fosfatos etc.

REFERÊNCIAS

- Anthony, J. W.; McLean, W. J. Jurbanite, a new post-mine aluminum sulfate mineral from San Manuel, Arizona. *American Mineralogist*, v. 61, 1-4, 1976.
- Bailey, S.E.; Olin, T.J.; Bricka, R.M.; Adrian, D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33 (11), 2469-2479, 1999.
- Bansal, B.; Steinhagen, H. M.; Chen, X. D. Performance of plate heat exchangers during calcium sulphate fouling – investigation with an in-line filter. *Chemical Engineering and Processing* 39, 507–519, 2000.
- Bratby, J. 2006. *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. International Water Association (IWA). Outubro de 2006.
- Cadorin, L. M. "Desenvolvimento de Técnicas para o tratamento de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido". Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre-Brasil, 2007.
- Cadorin L.M.; Rubio, J. Avances en el tratamiento de aguas ácidas de minas. In: IV Congreso Internacional de Materiales, Pereira, Colombia. Edición Especial del IV Congreso Internacional de Materiales, 36, 849-854, 2007.
- Chien, L., Robertson, H., Gerrard, J. W. Infantile gastroenteritis due to water with high sulfate content. *Canadian Medical Association Journal*, 99,102–104, 1968.
- CNRH, Conselho Nacional de Recursos hídricos. Resolução nº 54. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e dá outras providências. Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH, 3p., em vigor desde 9 de março de 2006.
- Cocchetto, D. M.; Levy, G. Absorption of orally administered sodium sulfate in humans. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 70, 331–333, 1981.
- CONAMA 357. Classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente, 23 p., em vigor desde 17 de março de 2005, 2005.
- Costa, C. A.; Rubio, J. Estudos de remoção de íons molibdato via flotação por ar dissolvido. 2004. (em arquivo – Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da UFRGS – LTM).
- Dehwah, H. A. F.; Maslehuddin, M. S.; Austin, A. Long-term effect of sulfate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes. *Cement Concrete Composites*, 24, 17-25, 2002.
- DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2008 - Carvão Mineral, <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/carvaomineral.pdf> , acesso em 20/11/2008.
- Esper, J. A. M. M.; Scherer, D. F.; Bissacot, L. C. G. O desafio do tratamento conjunto de sulfatos e metais produtos de Drenagem Ácida de Mina. Em: Anais do XXII Encontro Nacional de Tecnologia Mineral e Metalurgia Extrativa, ENTMMME – Ouro Preto/MG, nov. 2007.
- Esteban, E., Rubin, C. H., McGeehin, M. A., Flanders, W. D., Baker, M. J., Sinks, T. H. Evaluation of infant diarrhoea associated with elevated levels of sulfate in drinking

- water: a case control investigation in South Dakota. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 3 (3), 171–176, 1997.
- Feng, D.; Aldrich, C.; Tan, H. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. *Minerals Engineering*, vol. 13, p. 623-642, 2000.
- Fernandes, H. M., Veiga, L. H. S., Franklin, M. R., Prado, V. C. S., Taddei, J. F. Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities: A study case at the Poços de Caldas uranium mining and milling site, Brasil. *Journal of geochemical exploration*, 52, 161-173, 1995.
- Fungaro, D. A. Tratamento de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. *Revista Meio Filtrante*, São Paulo, p. 5-9, Jan. 2006.
- Galatto, S. L., Back, A. J., Lopes, R. P., Bif, D. Z., Santo, E. L. Emprego de coberturas secas no controle da drenagem ácida de mina – estudos em campo. Em: *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 2, p. 229-236, 2007.
- Gao, B., Zhou, W., Yue, Q., Liu, L., Wang, Y. Al-Ferron kinetics and quantitative calculation of Al(III) species in polyaluminum chloride coagulants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 278, 235–240, 2006.
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. 2nd edition. Oxford, Pergamon Press., 1997.
- Handbook of Chemistry and Physics, *CRC press*. 89^a edição, 2736 p., 2008.
- Hespanhol, I.; Potencial de reúso de água no Brasil – Agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos; *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 7 (4), 75-95, 2002.
- Hespanhol, I. Curso sobre reúso e redução do consumo de água. ABES-RS – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre – FGV, 2007.
- Hsu, P. H.; Cao, D. Effect of acidity and hydroxylamine on the determination of aluminum with Ferron. *Soil Science*, 152, 210-219, 1991.
- INAP, International Network for Acid Prevention. Treatment of Sulphate in Mine Effluents. Technical report. October. Available in http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf, disponível em 12 de março de 2010, 2003.
- Johnson, D. B., Hallberg, K. B. The microbiology of acidic mine waters. In: *Research in Microbiology*. v. 154, n. 7, p. 466-473, 2003.
- Jong, T.; Parry, D. L. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research*. V. 30 (14), 3379-3389, 2003.
- Júnior, A. L.; Vieira, L. S.; Masson, I. O. C.; Nascimento, M.; Lemos, F. A.; Camara, E. G. Processo para produção de policloreto de alumínio. PI 0600232-3 A. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual-Brasil. Data de publicação: 23/10/2007.
- Kim, B. H.; Chang, I. S.; Shin, P. K. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water Research*. Vol. 34, n. 4, pp. 1269-1277, 2000.
- Kolics, A.; Polkinghorne, J. C.; Wieckowski, A. Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum. *Electrochimica Acta*. 43 (18), 2605-2618, 1998.

- Kontopoulos, A. Acid mine drainage control. In: Effluent Treatment in the Mining Industry – VI International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry. S.H.Castro, F. Vergara and M. Sanchez, Eds, University of Concepción-Chile, Capítulo 2, 57-118, 1998.
- Kurita Handbook. Kurita Handbook of Water Treatment. 2ª Ed. Japão, 1999.
- Lopez, O. La tecnología de reducción de sulfato Sulf-IX permite la recuperación o disposición de aguas industriales cumpliendo la normativa vigente. InduAmbiente. n. 98-17, May-June, Chile, 2009.
- Machado, L. A., Schneider, I. A. H. Ensaios estáticos e cinéticos para a prevenção da geração de drenagem ácida de minas da mineração de carvão com escória de aciaria. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 61 (3), 329-335, 2008.
- Maree, J.P., Strydom, W. F. Biological sulphate removal in a upflow packed bed reactor. Water Research 19, (9), 1101-1106, 1985.
- Maree, J.P., Strydom, W. F. Biological sulphate removal from industrial effluent in a upflow packed bed reactor. Water Research. 21, (2), 141-146, 1987.
- McCauley, C. A.; O'Sullivan, A. D.; Milke, M. W.; Weber, P. A. Sulfate and metal removal in bioreactors treating acid mine drainage dominated with iron and aluminum. Water Research. Vol. 43, pp. 961-970, 2009.
- Menezes, C. T. B.; Santos, E. L.; Rubio, J.; Rosa, J. J.; Leal Fº, L. S.; Galato, S. L.; Izidoro, G. Tratamento de drenagem ácida de mina: Experiência da Carbonífera Metropolitana. XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, SC, 15-18 de junho 2004, v. 1. p. 599-608, 2004.
- Metcalf & Eddy. Wastewater engineering: treatment and reuse. Editores: Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. Metcalf e Eddy, Inc., McGraw Hill, 4th Edition, 1819 p., 2003.
- Ministério da Saúde do Brasil. Portaria do Ministério da Saúde, número 518 de 2004. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2004.
- Mohan, D., Chander, S. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite – A low cost sorbent. Journal of Hazardous Materials. 137B, (3), 1545-1553, 2006.
- Moret, A. Utilização do resíduo do processamento do camarão na adsorção de ânions. Dissertação de Mestrado – PPGEM/UFRGS, 2003.
- Moret, A.; Rubio, J. Sulphate and molybdate ions uptake by chitin-based shrimp shells. Minerals Engineering J. 16, (8), 715-722, 2003.
- Morris, M. E.; Levy, G. Absorption of sulphate from orally administered magnesium sulfate in man. Journal of Toxicology — Clinical Toxicology, 20, 107–114, 1983.
- Nordstrom, D. K. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al_2O_3 - SO_3 - H_2O at 298K. Geochimica and Cosmochimica Acta. v. 46, 681-692. 1982.
- Oliveira, C. Adsorção-Remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólitas naturais funcionalizadas. Dissertação de Mestrado – PPGEM/UFRGS. 2006.

- Oliveira, C.; Rubio, J. New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Minerals Engineering*. v. 20, n. 6, p. 552-558, 2007.
- OMS, Organização Mundial da Saúde. *Guidelines for drinking water quality* (2ª ed.). Organização Mundial da Saúde, Geneva, 1996.
- OMS, Organização Mundial da Saúde. *Sulfate in Drinking Water. Background document for development of WHO guidelines for drinking water quality*, 2004.
- Ortiz, L.; Teixeira, E. C. *Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização*, FEPAM: Porto Alegre, 497 p. 2002.
- Parker, D. R., Bertsch, P.M. Identification and quantification of the “Al₁₃” tridecameric polycation using Ferron, *Environ. Sci. Technol.* 26 (5), 908–914, 1992.
- Rubio, J. Aspectos ambientais no setor minero-metalúrgico. Em: *Tratamento de Minérios*; A.B. da Luz, M.V. Possa e S. L. de Almeida (Eds), CETEM-CNPq-MCT, capítulo 13, p.537-570, 1998a.
- Rubio, J. Environmental applications of the flotation process. In: *Effluent Treatment in the Mining Industry – VI International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry*. S.H.Castro, F. Vergara and M. Sanchez, Eds, University of Concepción-Chile, Capítulo 9, 335-364, 1998b.
- Rubio, J.; Silva, R.; Silveira, A. Técnicas para tratamento e alternativas de reúso de águas ácidas de minas de carvão. VI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - ABES-RS e PUCRS/FENG. Porto Alegre, 2008.
- Santos, L. R. G.; Barbosa, A. F.; Souza, A. D.; Leão, V. A. Oxidação de sulfetos de níquel com microorganismos mesófilos. *Revista Escola de Minas*. 61 (1), 39-46, 2008.
- Singh, G.; Song, L. Influence of sodium dodecyl sulfate on colloidal fouling potential during ultrafiltration. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 281, 138–146, 2006.
- Silva, R. D. R. “Tratamento de drenagens ácidas de minas de carvão pelo processo nfls – neutralização, floculação e sedimentação lamelar”. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre-Brasil, 2009.
- Silva, R. D. R., Rubio, J. Cadorin, L. Sulphate ions removal from an aqueous solution: I. Co-precipitation with hydrolysed aluminum-bearing salts. *Minerals Engineering* 23, 1220–1226. 2010.
- Smit, J.; Sibilski, U. E. Pilot plant study to treat typical gold mine minewater using the SAVMIN process. *Water in Mining Conference*, p. 355-362. Outubro, 2003.
- Stumm, W.; Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry*, John Wiley and Sons. New York, 1981.
- Tang, D.; Wang, H.; Gregory, J. Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of Kaolin with PAC: effect of sulfate ion. *Environmental Science Technology*. 36, 1815-1820, 2002.
- Tin, N. T.; Wilander, A. Chemical conditions in acidic water in the Plain of Reeds, Viet Nam. *Water Research*. v. 29 (5), 1401-1408, 1995.
- Truchlaeff, C. Processo de fabricação do policloreto de alumínio – PAC, tendo como matérias-primas o ácido clorídrico, alumínio metálico e alumina. PI 0601081-4 A. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual-Brasil. Data de publicação: 27/11/2007.

- US DHEW. Drinking water standards – 1962. Washington, DC, US Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service; US Government Printing Office (Publication No. 956), 1962.
- USEPA. Health effects from exposure to sulfate in drinking water workshop. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Water (EPA 815-R-99-002), 1998.
- USEPA. Health effects from exposure to high levels of sulfate in drinking water study. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Water (EPA 815-R-99-001), 1999.
- USEPA. Economic analysis of the implementation of permeable reactive barriers for remediation of contaminated ground water. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2002.
- USEPA. Guidelines for water reuse. U. S. Environmental Protection Agency, Municipal Support Division, Washington, DC, EPA/625/R-04/108, 449p., 2004.
- Visser, T.J.K., Modise, S.J., Krieg, H.M., Keizer, K. The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration. *Desalination*, 140, pp. 79-86, 2001.
- Wang, W. Z.; Hsu, P. H. The nature of polynuclear OH-Al complexes in laboratory-hydrolyzed and commercial hydroxyaluminum solutions. *Clays and Clay Mineral*, 42, 356-368, 1994.
- Water Online, <http://www.wateronline.com/article.mvc/A-New-Process-For-Sulfate-Removal-From-Indust-0001?VNETCOOKIE=NO>. acesso em 23 de outubro de 2009.
- Weber, E. J.; Stickney, V. C. Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone. *Water Research*, 27, 63-67, 1993.
- Xu, Y.; Wang, D.; Tang, H. Interaction of PACls with sulfate. *Journal of environmental science* 16 (3), 420-422, 2004.
- Zagury, G. J; Kulnieks, V. I; Neculita, C. M. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere*, v. 64, p. 944-954, 2006.
- Zhao, H. Z.; Liu, C.; Xu, Y.; Ni, J. R. High-concentration polyaluminum chloride: Preparation and effects of the Al concentration on the distribution and transformation of Al species. *Chemical Engineering Journal*, 155, 528-533, 2009.
- Zoeteman, B. C. J. Sensory assessment of water quality. New York, NY, Pergamon Press, 1980.

APÊNDICE

APÊNDICE I – PROCEDIMENTO DE PROJETO

Ref.: Procedimento de projeto da planta de tratamento de efluentes para remoção de íons sulfato de DNM-Mina do Recreio.

De: LTM/UFRGS (Projeto parceria LTM/Copelmi)

A prática de gestão de água dentro das indústrias, sobretudo as indústrias com alto potencial de contaminação, é uma excelente forma de preservar os recursos naturais e de gerenciar águas e efluentes, porém, deve ocorrer simultaneamente com outras medidas de racionalização do uso da água. Com o estudo realizado mostra-se que é possível a adequação de situações extremas de contaminação às exigências da legislação e ao suporte dos recursos hídricos da região. A contribuição desse trabalho se dá pela divulgação das inovações técnicas e a constante busca de técnicas compactas e com custos reduzidos objetivando a minimização dos impactos causados pela emissão da Drenagem Ácida de Minas nos recursos hídricos.

Aspectos operacionais

Em função dos resultados obtidos nos estudos de remoção de íons sulfato sugerem-se as seguintes condições ideais para operação da estação de tratamento de DNM operada em $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (Mina do Recreio/COPELMI) (Tabela I).

Tabela I. Descrição da condição ideal para os parâmetros estudados (vazão, tipo e concentração de floculante, tipo de coleta e pH de precipitação). Para planta de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Parâmetro	Faixa ideal sugerida
Vazão, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	1
Vazão do underflow, %	10
Tipo de Floculante	Flonex 4115 SSH (polímero catiônico de alto peso molecular e baixa carga)
Concentração de Floculante, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	10
Tipo de coleta (amostragem para controle do processo)	Simplex em cada hora
pH de precipitação	4,5

Um procedimento de projeto para uma unidade de tratamento de DNM-Mina do Recreio via PF-SL foi realizado. A vazão de tratamento usada para determinações de parâmetros desse procedimento foi de $45 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Os dados gerais da planta projetada são mostrados na Tabela II. Esses dados são aplicáveis à situação atual da bacia de efluentes Mina do Recreio e contribuiria para a redução do despejo de efluentes contaminados com íons sulfato nos recursos hídricos da região.

Tabela II. Procedimento de projeto para uma unidade contínua de tratamento da DNM, remoção de íons sulfato - Mina do Recreio ($45 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) pelo processo PF-SL

Vazão	$45 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Tempo de residência	15 min.
Taxa de aplicação	$5,5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	R\$ operação	$\sim 2,45 \text{ R\$} \cdot \text{m}^{-3}$
Área da planta	23 m^2	R\$ instalação	$\sim 100.000 \text{ R\$}$
Área do SL	9 m^2	Área do leito de secagem	60 m^2
pH de precipitação	4,5	Velocidade superficial	$5,5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$
SO_4^{-2} inicial	$1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SO_4^{-2} final	$600-700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Componentes da unidade de tratamento contínuo:

- 2 Tanques de preparo de polímeros
- 2 Tanques de preparo de leite de cal
- 1 Tanque de condicionamento de DNM
- 1 Sedimentador Lamelar
- 2 Reatores de floculação em linha
- 2 Leitos de secagem $5 \times 6 \times 1,5$ (LxCxH)

Procedimento de Projeto de um Sedimentador de Lamelas

O sedimentador lamelar é um clarificador gravitacional constituído de um conjunto de superfícies inclinadas, de forma a possibilitar a formação de canais de fluxo laminar entre elas. A grande vantagem desse desenho de sedimentação se dá pela redução da área de projeto devido ao equipamento representar uma área efetiva de sedimentação igual à área projetada, na horizontal, de cada lamela ou placa ativa inclinada multiplicada pelo número de lamelas do sistema (Figura I), possibilitando a confecção de unidades compactas. Além disso, o tempo requerido para a sedimentação dos sólidos é reduzido pelos curtos espessamentos entre as placas caracterizando os reduzidos tempos de detenção para esse tipo de equipamento.

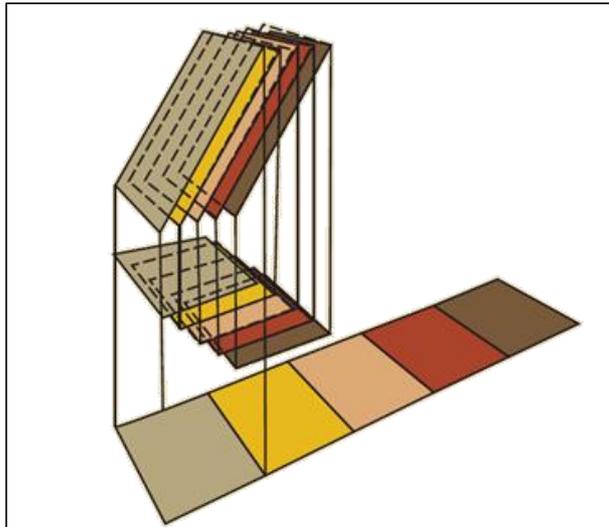


Figura I. Esquema das áreas projetadas de cada lamela.

Para fins de cálculos de dimensionamento de um sedimentador de lamelas existem duas grandezas básicas que necessitam atenção: velocidade de sedimentação dos flocos e vazão na corrente de alimentação.

Em linhas gerais os passos envolvidos no dimensionamento de um sedimentador de lamelas são resumidos em:

1. Definir a velocidade de sedimentação crítica dos flocos
2. Estimar a vazão na corrente de alimentação do efluente
3. Definir uma inclinação ideal para as lamelas do sistema

Exemplo: para dimensionar um sedimentador com vazão de $2\text{m}^3.\text{h}^{-1}$, velocidade de sedimentação dos flocos de $10\text{m}.\text{h}^{-1}$ e inclinação das placas (lamelas) de 60° têm-se,

$$Q = A \cdot V_s$$

$$A = Q/V_s = 2\text{m}^3.\text{h}^{-1}/10\text{m}.\text{h}^{-1} = 0,2\text{m}^2 = 2000\text{cm}^2$$

Para uma placa com largura de 10 cm, altura de 100 cm (20 vezes o espessamento entre as lamelas, 5 cm, para alcançar um regime laminar dentro das placas) e inclinação 60° têm-se a área projetada de uma lamela igual a (Figura II)

$$\cos 60^\circ = B/100$$

$$B = 50\text{ cm}$$

$$A_p = 50 \cdot 10 = 500\text{cm}^2$$

$$\text{N}^\circ \text{ de lamelas} = A/A_p = 4 \text{ lamelas sobrepostas}$$

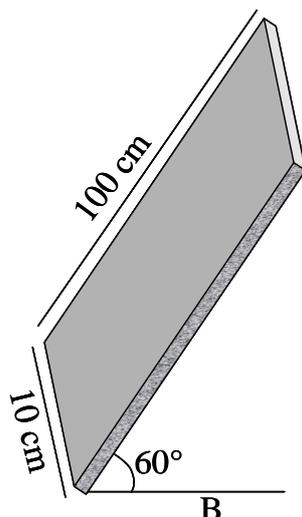


Figura II. Detalhe de uma placa inclinada usada no sedimentador de lamelas.

Em 1970 Yao apresentou um estudo teórico pioneiro sobre a sedimentação que ocorre no interior de dutos com diversas configurações: tubos circulares, planos paralelos, canais abertos e dutos retangulares e definiu um fator de forma S que representa a relação entre espessamento e comprimento das lamelas. O valor S crítico para tubos circulares é 4/3, igual à 1 para canaletas e placas paralelas e 11/8 para condutos de seção quadrada. Esse fator pode ser obtido pela equação

$$\frac{v_s}{v_0}(\text{sen}\theta - L\cos\theta) = S$$

Onde v_s = velocidade de sedimentação das partículas, v_0 = velocidade média do fluido e θ = ângulo de inclinação em relação a horizontal, L = relação entre comprimento e espessamento da lamela e S = fator de forma das lamelas.

REFERÊNCIAS

YAO, K. M.; Theoretical study of high-rate sedimentation. *Journal WPCF*. v. 42, n. 2, p. 218-228. 1970.

SANTOS, R. C. O.; FILHO, O. B.; GIORDANO, G. *Proposta de um método de cálculo do tempo de sedimentação no tratamento de esgotos por lodos ativados em bateladas*. v. 10, n. 3, p. 185-193. 2005.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C.A. *Tratamento de esgotos domésticos*. 3 ed. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental-ABES, p. 720 . 1995.