

## O PROBLEMA DA REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO NO REUSO DE ÁGUAS TRATADAS DE DAM'S NO BRASIL

R. D. R. SILVA<sup>1</sup>, J. RUBIO<sup>1</sup> e M. A. BAUER<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGE3M  
Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental – LTM  
Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91501-970. renato.dantas@ufrgs.br e jrubio@ufrgs.br

Artigo submetido em outubro/2011 e aceito em dezembro/2011

### RESUMO

Uma série de estudos de tratamento de efluentes ácidos da mineração de carvão (DAMs) no sul do Brasil tem sido publicada nos últimos anos e operações industriais (ETE's) já existem desde 2006. Entretanto, o destino da água tratada continua a ser discutido e o reuso para fins mais nobres é dificultada pela remoção ineficiente dos íons sulfato. O principal problema é diminuir a concentração de 1800 mg.L<sup>-1</sup>, (solubilidade das espécies tipo CaSO<sub>4</sub>), para valores limites de potabilidade e de qualidade de águas doces, de 250 mg.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub>-2. Frente a este desafio técnico, que é mundial, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e discussão de uma nova alternativa técnica de precipitação de íons sulfato presentes em DAM de carvão, via interação desses ânions com espécies de alumínio em pH 4,5. A pesquisa incluiu estudos de caracterização dos precipitados coloidais em função do pH e da razão Al:SO<sub>4</sub>-2 (tamanho, MEV-EDS, DRX, FRX, potencial

zeta) e estudos experimentais de remoção pelo processo PF-SL-precipitação-floculação e sedimentação lamelar em nível de bancada e piloto. A distribuição do tamanho dos precipitados Al- SO<sub>4</sub>-2 em pH 4,5 variou entre partículas finas (<5 µm) e agregados mais grossos com diâmetro médio de 30 µm. O potencial zeta das espécies de alumínio em pH 4,5 foi reduzida de +35 mV para +23 mV na presença de íons sulfato em solução. Remoção dos íons SO<sub>4</sub>-2 maior que 70% foi obtida, em escala de bancada, em condições otimizadas e com uma concentração inicial de 1800 mg.L<sup>-1</sup>. Estudos de validação foram realizados no tratamento de efluentes da lavagem de carvão em uma unidade piloto PF-SL, com capacidade de tratamento de 1 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> (5m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>). Os resultados são discutidos em termos de parâmetros físico-químicos envolvidos e mostram que a alternativa PF-SL apresenta um grande potencial no reuso de águas sulfatadas na mineração.

**PALAVRAS-CHAVE:** DAMs de carvão, íons sulfato, espécies de alumínio, pH 4,5, co-precipitação.

### THE PROBLEM OF SULPHATE IONS REMOTION AT REUSADE WATER OF BRAZILIAM AMDS

#### ABSTRACT

This work is a part of a study series of treatment of coal acid mine drainage (AMD) carried out in southern Brazil since 2006. Though, the water reuse still is kept on discussion due to inefficient systems to remove anions from water, like sulphate. The main problem of AMD is decrease sulphate ions concentration from 1800 mg.L<sup>-1</sup> (solubility of CaSO<sub>4</sub> salt) to limits of drinking water and quality of raw water in the environment, 250 mg.L<sup>-1</sup> of SO<sub>4</sub>-2. Given this technical challenge, which is worldwide, this

study aims to develop and to discuss an innovative alternative of sulphate ions precipitation from AMD, by interaction between SO<sub>4</sub>-2 and aluminium species at pH 4.5. This research includes an extensive characterisation of aluminium precipitates as a function of pH 4.5 and Al:SO<sub>4</sub>-2 ratio (size, SEM-EDS, XRD, XRF, zeta potential). Pilot experiments using a 1 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> flocculation-lamella settling unit were carried out. Size distribution of aluminium precipitates was determined into the range of 5 to 30 µm. Zeta

potential of these species at pH 4.5 decreased from +35 mV to +23 mV in the presence of sulphate ions. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> removal greater than 70% was reached at bench experiments after optimization of some parameters and using 1800 mg.L<sup>-1</sup> of initial sulphate ions concentration in solution. Validation experiments were carried out to treat the effluent

generated from coal processing unit by a Precipitation F-LS (5m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) plant. All results were discussed in terms of physical-chemical parameters of solution and they shows that PF-LS presents a great potential in water reuse enriched with sulphate.

**PALAVRAS-CHAVE:** Coal's AMD, sulphate ions, aluminium species, pH 4,5, co-precipitation.

## O PROBLEMA DA REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO NO REUSO DE ÁGUAS TRATADAS DE DAM'S NO BRASIL

### INTRODUÇÃO

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

A exposição de sulfetos metálicos a ação da água e oxigênio, resulta na oxidação dos minerais e a geração de drenagem ácida de minas (DAM). A DAM assim gerada nos sulfetos metálicos associados ao carvão mineral é caracterizada pela elevada acidez,  $\text{pH} < 3,5$  e altas concentrações de íons sulfato e metais, tais como Al, Fe e Mn e constitui um dos principais problemas ambientais na indústria mineral no Brasil (Silva, 2009). Em ambientes alcalinos a DAM pode sofrer neutralização natural resultando na precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos e  $\text{pH}$  próximo do neutro, esse efluente é conhecido como Drenagem Neutra de Minas (DNM).

No tratamento de DAM e DNM, pouca atenção tem sido dispensada à remoção de íons sulfato, os quais ocorrem em concentrações que variam entre 600 a 15000  $\text{mg.L}^{-1}$  (Silva, 2009). Este fato pode ser atribuído às dificuldades técnico-econômicas que envolve sua remoção, pela falta de limites legais de emissão de efluentes e pelos menores riscos ambientais e de toxicidade quando comparado a parâmetros como acidez e íons metálicos. No Brasil, o limite de concentração desses ânions em águas para abastecimento público é padronizado em 250  $\text{mg.L}^{-1}$  (Ministério da Saúde, 2004), porém não é listado entre os elementos com padrões de emissão de efluentes industriais ou urbanos, definidos no Brasil.

Os íons sulfato apresentam problemas (entre outros) de saúde (distúrbios gastrointestinais), de corrosão e de acidificação de solos. Diversas técnicas vêm sendo utilizadas para a remoção dos íons sulfato baseadas em processos biológicos de redução, de adsorção, troca-iônica, precipitação química de sais de cálcio e bário 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. Das tecnologias desenvolvidas, uma das que vem apresentando boas possibilidades de aplicação nas indústrias são aquelas baseadas na precipitação química, 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  $\text{pH}$  para níveis maiores que 11,5 (Cadorin, 2007; INAP, 2003; Smit e Sibilski, 2003). Entretanto, os custos envolvidos com reagentes para correção do  $\text{pH}$  da DAM para níveis fortemente alcalinos são elevados.

Nesse contexto, a imobilização de íons sulfato em meio ácido pela adição de sais a base de alumínio tem se mostrado uma linha de pesquisa promissora (Silva et al., 2010). Muitos autores têm

estudado (química de soluções) o desempenho de coagulantes a base de alumínio, nomeados cloretos de poli-alumínio ou PACs (Gao et al., 2006; Parker e Bertsch, 1992; Tang et al., 2002) e relacionado o desempenho à distribuição das espécies de alumínio. Essas espécies em solução são classificadas como monoméricas ( $Al_a$ ), poliméricas (ou oligoméricas) ( $Al_b$ ) e espécies coloidais (hidróxidos)  $Al_c$  (Metcalf e Eddy, 2003). Ainda, Bratby (2006) mostrou que espécies monoméricas bivalentes de alumínio ( $AlOH^{+2}$ ) prevalecem em pH 4,5 e podem se associar as cadeias poliméricas do alumínio resultando na distribuição de sítios positivamente carregados ao longo das cadeias. A presença de íons sulfato tem um significativo efeito na coagulação de PACs via interação com essas espécies. Tang et al. (2002) mostraram que o aumento da razão  $SO_4^{-2}/Al^{+3}$  favorece a coagulação e a conseqüente complexação dos íons sulfato da solução.

Neste trabalho, as interações entre íons  $SO_4^{-2}$  e espécies poliméricas de alumínio foram investigadas, em detalhe no pH 4,5. Os mecanismos envolvidos foram investigados no intuito de maximizar a eficiência de insolubilizar e separar os íons sulfato da água. O estudo representa um avanço nesta linha de pesquisa e conclui com estudos aplicados em nível de bancada e piloto, visando aprimorar a técnica PF-SL: precipitação-floculação e sedimentação lamelar e aplicar essa técnica em sistemas modelos definidos (tratamento de DAM), com ênfase nos aspectos operacionais envolvidos.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

Soluções de sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) de 700, 1000 e 1800  $mg.L^{-1}$  de  $SO_4^{-2}$  foram usadas para simular efluentes contaminados com íons sulfato. Essas soluções contaminadas foram usadas nos estudos de precipitação de colóides de alumínio associados a íons sulfato em escala de bancada. Soluções de NaOH 1 M e  $HNO_3$  1 M foram usadas na correção do pH das soluções.

Cloreto de polialumínio comercial (PAC TE 1018 - Panamericana) e cloreto de alumínio de pureza analítica ( $AlCl_3.6H_2O$  - Vetec) foram usados como agentes coagulantes. O policloreto de alumínio usado apresenta na 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, concentração aproximada de 160 – 176  $g.L^{-1}$  de íons de alumínio total (absorção atômica). Soluções de cloreto de alumínio foram preparadas a 60  $g.L^{-1}$  de  $AlCl_3$ , 12 g de  $Al.L^{-1}$  e usadas como reagente para formação de colóides de alumínio em meio ácido capazes de imobilizar íons sulfato da solução.

### 2.2 Análises

As concentrações de íons sulfato e cloreto nas soluções de todos os experimentos foram analisadas por cromatografia iônica (Advanced Compact IC - Metrohm®). Medidas de condutividade foram realizadas em condutivímetro Digimed (Modelo DM-3P). As concentrações dos íons de metais nos experimentos com drenagem ácida de minas, usadas em estudos contínuos-piloto, foram determinadas por absorção atômica (SpectrAA 110, Varian®) e os resultados expressos em  $mg$  do íon metálico. $L^{-1}$ .

O potencial zeta dos precipitados de alumínio gerados pelo uso de PAC ou  $\text{AlCl}_3$  em soluções de sulfato a  $1800 \text{ mg.L}^{-1}$  e água deionizada foi medido em função do pH do meio em equipamento de micro eletroforese (modelo Zeta Plus<sup>TM</sup> - Brookhaven Instruments) com cubetas de acrílico. A distribuição de tamanho dos precipitados de alumínio foi determinada por difração a laser pelo equipamento CILAS 1064. A caracterização qualitativa e semi-quantitativa dos sólidos de alumínio precipitados em água deionizada e soluções de sulfato ( $1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a pH 4,5 foi realizada via técnicas de difração de raio-X.

### 2.3 Metodologia

Estudos de precipitação de espécies de alumínio e filtração em membranas. 100 mL das soluções artificialmente contaminadas com íons sulfato foram condicionados com o reagente PAC ou  $\text{AlCl}_3$  em razões molares desejadas. O pH foi corrigido com NaOH ou  $\text{HNO}_3$ , a solução foi mantida sob agitação por 8 minutos, tempo de equilíbrio determinado previamente em estudos cinéticos. Alíquotas do sobrenadante foram filtradas a vácuo através de filtro de  $1,2 \mu\text{m}$  de abertura antes da análise química da solução.

Sistema contínuo. precipitação, floculação e sedimentação lamelar (Estudos contínuos). Os estudos de precipitação/floculação/sedimentação foram realizados com a Drenagem Ácida de Minas (DAM) da bacia de rejeitos de carvão Capão da Roça no município de Charqueadas-RS. Uma unidade piloto para remoção de íons sulfato da DAM com capacidade de tratar  $1 \text{ m}^3$  do efluente por hora foi instalada como mostra a Figura 1. O efluente foi condicionado no tanque de precipitação juntamente com o PAC em pH 4,5 (ajuste com cal). A mistura, sob agitação por 8-10 minutos foi bombeada (alimentação) aos reatores de floculação, onde foi adicionado floculante polimérico ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) com uma “solução mãe” preparada a  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  e alimentada na corrente de alimentação do tanque de sedimentação lamelar. Os flocos sedimentaram a uma velocidade de aproximadamente  $60 \text{ m.h}^{-1}$  e o lodo acumulado na base do tanque foi coletado (underflow) por um dispositivo de válvulas gavetas a vazão variadas (média de  $0,1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ ). Alíquotas de água tratada foram coletadas (overflow) em frascos de polietileno e conservadas para determinação dos parâmetros físico-químicos em laboratório.

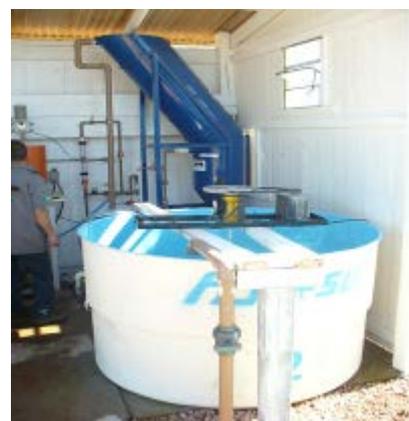
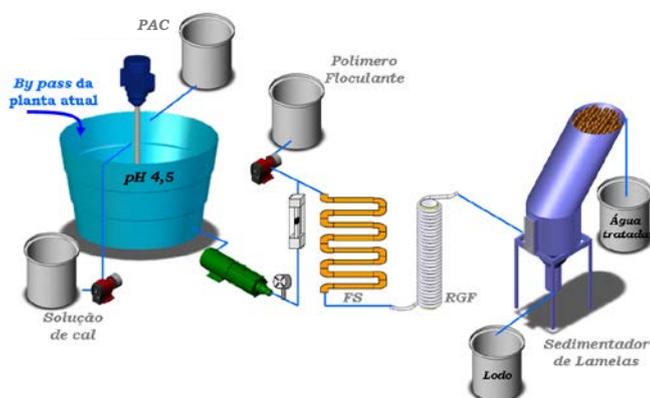


Figura 1. Processo PF-SL. Planta piloto para remoção de íons sulfato de DAM- $1,0 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  (COPELMI) instalada na localidade Capão da Roça, município de Charqueadas/R.S. FS – Floculador Serpentinado; RGF – Reator Gerador de Flocos

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Caracterização dos sólidos gerados

A Figura 2 mostra as espécies de alumínio precipitadas em água deionizada (figuras à esquerda) e em solução íons sulfato ( $1800 \text{ mg.L}^{-1}$  - figuras à direita) a pH 4,5. A Figura mostra que as espécies solúveis de alumínio (uma fração) foi precipitadas na presença de íons sulfato. Os precipitados maiores sedimentam totalmente após um período de 120 minutos. A agregação das espécies de alumínio em soluções contendo íons sulfato em pH 4,5 pode ser observada também na Figura 3. Esses agregados apresentaram tamanhos superiores a  $10 \mu\text{m}$  enquanto espécies de alumínio com tamanho inferior a  $1 \mu\text{m}$  foram geradas em água deionizada.

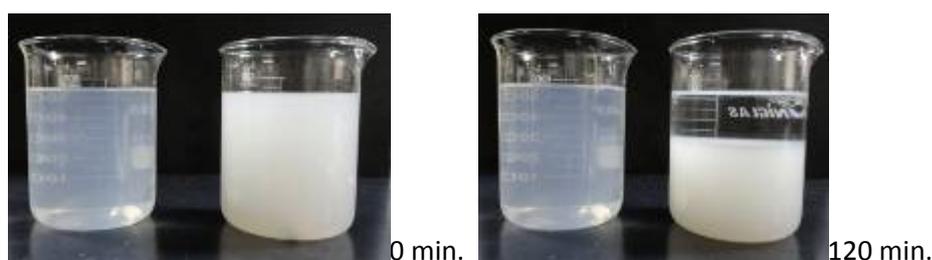


Figura 2. Fotografia dos precipitados de alumínio gerados a pH 4,5 em água deionizada (esquerda) e solução com íons sulfato (direita). Tempo de sedimentação 120 minutos.

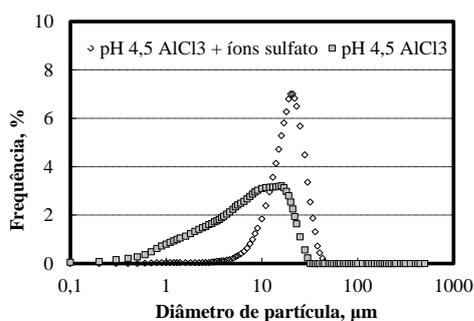


Figura 3. Distribuição do tamanho de precipitados de alumínio gerados em água deionizada e solução de íons sulfato ( $1800 \text{ mg SO}_4^{-2}.\text{L}^{-1}$ ) no pH 4,5.

A imobilização dos íons sulfatos pelas espécies poliméricas de alumínio justifica a agregação dessas espécies, especialmente pela neutralização das cargas positivas. A Figura 4 mostra que ocorre um fenômeno de aumento do PZ dos precipitados de alumínio gerados com PAC entre os níveis de pH 3,0 e 4,5, onde alcança o nível mais alto:  $+39,2 \text{ mV}$  (área em destaque da figura). Esse fenômeno está vinculado com a formação de complexas espécies catiônicas fortemente eletropositivas ( $+2$ ,  $+4$ ,  $+5$  e  $+7$ , dentre outras) em função de reações de polimerização e hidrólise que ocorrem na solução. Um aumento menos acentuado do PZ no pH 4,5 foi observado em soluções de  $\text{AlCl}_3$  (Figura 4b), devido ao menor grau de polimerização das espécies dissolvidas desse sal. Após o pH 4,5, o decréscimo natural do PZ foi observado quando usado PAC ou  $\text{AlCl}_3$ . Os pontos isoelétricos ( $0,0 \text{ mV}$ ) com o uso de ambos os reagentes, foram obtidos em aproximadamente pH 9,5 e 8,3 para os colóides gerados em água deionizada e nas soluções de sulfato, respectivamente.

O PZ dos colóides formados apresentou um decréscimo aproximadamente constante ( $\Delta mV \sim 8-15$  mV), na presença de íons sulfato, em toda a faixa de pH estudada. Esses resultados revelam que, de fato, espécies poliméricas de alumínio com cargas iônicas fortemente positivas complexam os íons sulfato compensando em algum nível a eletropositividade dessas espécies. Ainda, a alteração no ponto isoelétrico (pie) das espécies de alumínio geradas em água deionizada e nas soluções contendo íons sulfato revela uma adsorção de natureza química, forte.

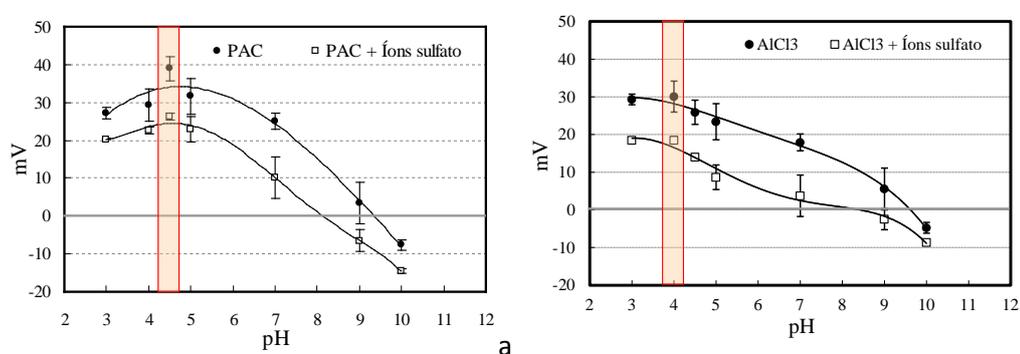


Figura 4. Potencial zeta dos colóides de alumínio precipitados em água deionizada e soluções de sulfato ( $1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em função do pH. a) Soluções de PAC comercial,  $1760 \text{ mg.L}^{-1}$  de Al. b) Soluções de  $\text{AlCl}_3$  comercial,  $1800 \text{ mg.L}^{-1}$  de Al.

A Figura 5 mostra os resultados de DRX dos colóides gerados em pH 4,5. Os resultados mostram que uma fase amorfa é formada quando os precipitados são gerados na solução de íons sulfato, diferente dos precipitados gerados em água deionizada. A presença desta fase amorfa (Figura 5) confirma a forte interação entre os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e espécies poliméricas de alumínio no pH 4,5 resultando na formação de um complexo insolúvel. Por outro lado, as espécies poliméricas do cátion metálico geradas em água deionizada são naturalmente solúveis na ausência do ânion sulfato e nenhum material com característica amorfa foi observado na superfície dos precipitados maiores (hidróxidos).

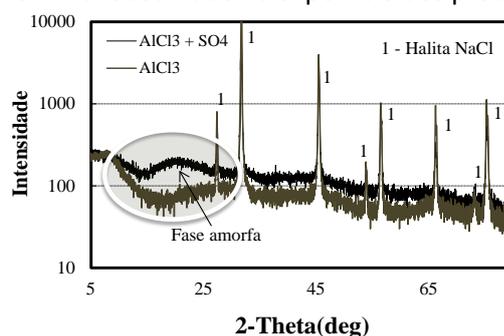


Figura 5. Difração de Raio-X dos precipitados gerados após condicionamento do sal de  $\text{AlCl}_3$  em: a) água deionizada e b) solução contendo  $1800 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  em pH 4,5. Destaque para fase amorfa presente nos sólidos gerados na presença de íons sulfato (complexação das espécies poliméricas de alumínio e íons sulfato).

### 3.2 Efeito do pH na interação alumínio-sulfato

A Figura 6a mostra o efeito do pH na imobilização dos íons sulfato de soluções ácidas usando policloreto de alumínio (PAC). Os precipitados foram filtrados e a concentração de sulfato remanescente em solução foi determinada. Foi possível observar um decréscimo na remoção dos íons sulfato em pH muito ácido devido a dificuldade de formação de colóides metálicos. O ponto de maior

complexação dos ânions foi observado no pH 4,5 e uma tendência gradual de decréscimo na remoção foi obtida com o aumento do pH.

A Figura 6b mostra o mesmo efeito do pH na imobilização de íons sulfato usando  $\text{AlCl}_3$  seguida por filtração. A Figura 4 mostra que as remoções de íons sulfato é máxima no pH 4,5 onde os colóides de alumínio gerados apresentam cargas elétricas mais positivas no plano zeta. Esses resultados são explicados via mecanismos de adsorção por interações eletrostáticas (compressão da dupla camada elétrica) ou complexação íons sulfato-espécies coloidais de alumínio.

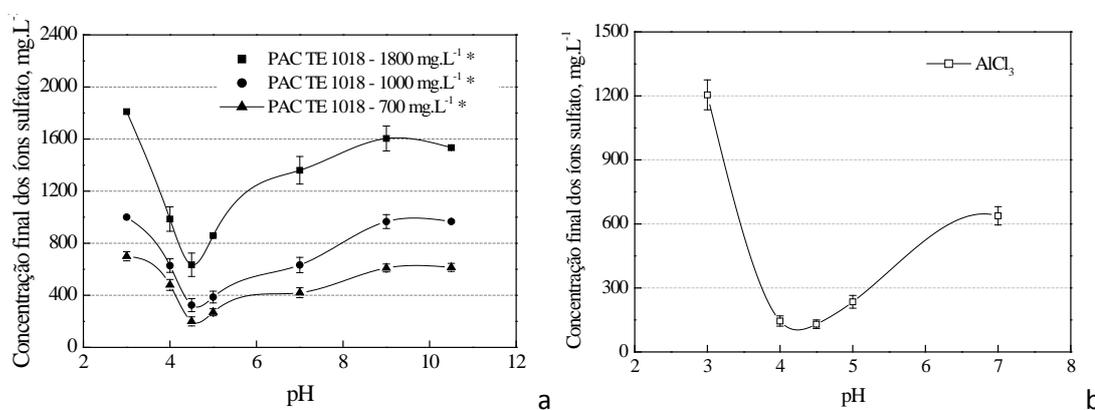


Figura 6. Efeito do pH na imobilização de íons sulfato com espécies de alumínio e separação por filtração em solução artificialmente contaminada com sulfato usando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . a) pelo uso de policloreto de alumínio (PAC) - Razão molar  $\text{Al}:\text{SO}_4^{2-}$  igual a 1,7:1.  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 1800, 1000 \text{ e } 700 \text{ mg.L}^{-1}$ ; b) pelo uso de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Razão molar  $\text{Al}:\text{SO}_4^{2-}$  igual a 5,3:1.  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### 3.3 Estudos contínuos de validação

A técnica de imobilização de íons sulfato por espécies de alumínio foi aplicada em um sistema contínuo de tratamento de DAM na Bacia Capão da Roça, Charqueadas, RS. As principais características da DAM estudada são pH 3, concentração de íons sulfato aproximadamente  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ , concentração dos íons manganês, ferro e alumínio iguais a 3, 57 e  $21 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente e condutividade de  $1750 \mu\text{S.cm}^{-1}$ . A DAM apresentou ainda cor de 600 Hz, especialmente devido ao ferro na forma oxidada (+3) presente em solução.

#### Processo PF-SL. Drenagem Ácida de Minas

A Tabela 1 mostra que as concentrações finais de íons sulfato diminuem em função das relações crescentes de  $\text{Al}:\text{Sulfato}$  ( $\text{mg.mg}^{-1}$ ). Isto revela a importância dessa relação para a incorporação do ânion na estrutura dos precipitados de alumínio. Similarmente, a concentração de alumínio na água tratada por esse processo a pH 4,5 foi gradualmente diminuindo com o aumento da concentração de PAC no condicionamento da DAM. Foi observado que apesar de adicionar um reagente à base de alumínio (PAC), a concentração residual desse elemento é reduzida por fenômenos de equilíbrio químico e a precipitação dos hidróxidos de alumínio.

Tabela 1. Características físico-químicas das amostras (DAM) tratadas pelo processo PF-SL - Efeito da relação  $\text{PAC}:\text{Sulfato}$ .  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 1364 \text{ mg.L}^{-1}$

Parâmetros	Concentrações Finais pela Razão alumínio:sulfato (mg.mg <sup>-1</sup> )		
	0,3:1	0,7:1	1,2:1
pH	4,5	4,5	4,5
Fe, mg.L <sup>-1</sup>	0,7	1,3	0,3
Mn, mg.L <sup>-1</sup>	2,9	2,9	2,1
Al, mg.L <sup>-1</sup>	133	34	5,8
Cl, mg.L <sup>-1</sup>	328	857	1288
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , mg.L <sup>-1</sup>	1266	811	612

O overflow (água tratada) pelo processo PF-SL foi tratado em um segundo estágio em laboratório a pH 9,0 via filtração. Os resultados (Tabela 2) confirmam a eficiência do tratamento estagiado, na remoção conjunta de íons metálicos e de sulfato de DAM. Porém a concentração de íons cloreto provenientes da solubilidade do PAC mostrou-se superior a 1000 mg.L<sup>-1</sup> indicando um fator limitante do processo. Todavia, frente aos menores riscos humanos discutidos na literatura quanto à presença de íons cloreto em águas de abastecimento aos níveis supracitados, acredita-se que a qualidade da água obtida permite aplicação em diversas atividades de reúso. Ainda, o dinamismo da indústria química em produzir novas classes de reagentes permite vislumbrar que reagentes isentos de cloro na sua composição possam ser usados em breve. Essa técnica configura-se como uma eficiente alternativa para solucionar o problema dos impactos causados pelos íons metálicos e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> em DAMs (e em outros efluentes industriais) de diversos ambientes no mundo inteiro.

Tabela 2. Características físico-químicas das amostras provenientes do tratamento piloto usando a razão Al:SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (1,2:1) tratadas em segundo estágio a pH 9,0. [SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>]<sub>inicial</sub> = 1922 mg.L<sup>-1</sup>

Parâmetros	Tratamento em pH 9 (Estágio 2)
pH	9,0
Fe, mg.L <sup>-1</sup>	0,3
Mn, mg.L <sup>-1</sup>	0,8
Al, mg.L <sup>-1</sup>	<0,06
Cl, mg.L <sup>-1</sup>	1267

---

 $\text{SO}_4^{-2}$ , mg.L<sup>-1</sup>570

---

O lodo gerado em pH 4,5 apresenta elevados teores de alumínio que podem ser recuperados (lixiviados) e usados como elemento para outras finalidades (produção de coagulantes, incorporação em materiais cerâmicos etc.), reduzindo o custo global de tratamento e possibilitando a aplicação dessa técnica em unidades de tratamento nas indústrias de carvão dentro dos próximos anos.

## CONCLUSÕES

A técnica proposta (imobilização de íons sulfato por co-precipitação dos íons sulfato com espécies de alumínio em pH 4,5), seguida por filtração ou sedimentação lamelar permitiu obter valores de remoção de íons sulfato em níveis superiores a 85% e 75% em soluções sintéticas e efluente real (DAM). Esses valores foram obtidos em razões molares de 3,5:1 Al:SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Espécies poliméricas de alumínio com dimensões inferiores a 5 µm foram agregadas na presença de íons sulfato formando agregados de características amorfas com dimensões superiores a 10 µm. Os estudos permitiram estabelecer que a imobilização dos íons sulfato na superfície dos colóides de alumínio ocorreu via interações eletrostáticas e pela complexação dos ânions na estrutura de espécies poliméricas de alumínio positivamente carregadas. Os resultados permitem concluir que a técnica possui um bom potencial na remoção de íons sulfato e que alguns fatores como a concentração de íons cloreto devem ainda ser resolvidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bratby, J. 2006. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment**. International Water Association (IWA). Outubro de 2006.
2. Cadorin, L. M. "Desenvolvimento de Técnicas para o tratamento de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido". MSc Thesis. Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre-Brasil, 2007.
3. 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.
4. Greenwood, N. N., Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. 2<sup>nd</sup> edition. Oxford, Pergamon Press., 1997.
5. 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](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.
6. Metcalf e Eddy. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Editores: Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. Metcalf e Eddy, Inc., McGraw Hill, 4<sup>th</sup> Edition, 1819 p., 2003.
7. 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.

8. Parker, D.R., Bertsch, P.M. Identification and quantification of the “Al<sub>13</sub>” tridecameric polycation using Ferron, Environ. Sci. Technol. 26 (5), 908–914, 1992.
9. Silva, R. D. R. “Tratamento de drenagens ácidas de minas de carvão pelo processo nfsI – neutralização, floculação e sedimentação lamelar”. MSc Thesis. Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre-Brasil, 2009.
10. 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.
11. 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.
12. 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.