

**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 – PPGEM**

**DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO  
DE EFLUENTES ÁCIDOS DE MINAS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E  
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

**Luciana Müller Cadorin**

**Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia**

**Porto Alegre**

**2008**

**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 – PPGEM**

**DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO  
DE EFLUENTES ÁCIDOS DE MINAS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E  
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

**Luciana Müller Cadorin**

**Engenheiro Químico**

**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 (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.**

**Área de concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral**

**Porto Alegre**

**2008**

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

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Banca Examinadora:

Dra. Cristina A. Costa – Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN)

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider – UFRGS – DEMET – PPGEM

Prof. Dr. Rafael Teixeira Rodrigues - UFRGS – DEMIN – PPGEM

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Coordenador do PPGEM

À minha família, sempre presente na minha vida.



## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação, dedicação, paciência, amizade, apoio técnico e por ter me proporcionado um grande aprendizado e amadurecimento. Além de ter sido um grande orientador, és um grande amigo.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura oferecida e qualidade de recursos, ao PPGEM e ao DEMIN.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos colegas Alexandre Englert e Vlândia Cristina de Souza no auxílio e obtenção das imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

Ao LACER (Laboratório de Materiais Cerâmicos) pela obtenção dos difratogramas de raio-X.

À SIECESC pela oportunidade de trabalho e fornecimentos de dados.

À Panamericana S.A. pelo fornecimento de materiais.

Aos colegas, professores e pesquisadores do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM-UFRGS), pelas sugestões, contribuições técnicas e excelente ambiente de trabalho. Em especial, aos grandes amigos que nesta grande escola (LTM) cultivei: Érico Tabosa, Meise Pricila, Elvis Carissimi e Angéli Colling.

À minha amiga do coração, incentivadora do meu desenvolvimento, Eng<sup>a</sup>. Ana Cristina Curia, que sem ela talvez eu não tivesse rumado para a Área Ambiental como opção profissional.

Às AmigasUrug, que mesmo longe, sempre estiveram presentes no meu dia-a-dia.

Ao Marcelo Romero pelo carinho e incentivo na maior parte da elaboração deste trabalho.

Aos meus pais (Vânia e Rui) e aos meus irmãos (Rodrigo e Junior). Em especial à minha mãe que me ensinou ter a força de vontade para superar os momentos mais difíceis que já passei.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1.	Efluentes aquosos do setor mineiro-metalúrgico.....	4
2.2.	A problemática ambiental associada à presença de íons sulfato .....	8
2.3.	Processos de tratamento de efluentes contendo íons sulfato e metais pesados .....	8
2.3.1	Precipitação química.....	9
2.3.2	Separação em Membranas .....	17
2.3.3	Troca iônica .....	18
2.3.4	Adsorção de ânions.....	18
2.3.5	Tratamento biológico.....	19
2.4.	Processos de separação sólido-líquido .....	21
2.4.1	Sedimentação.....	21
2.4.2	Flotação convencional .....	23
2.5.	Panorama atual das plantas de tratamento de efluentes mineiros.....	31
2.6.	Reúso de água.....	40
2.6.1	A problemática do reúso de águas contendo íons sulfato.....	43
3.	EXPERIMENTAL .....	46
3.1.	Materiais e Reagentes.....	46
3.2.	Métodos .....	48
3.2.1	Planejamento do estudo experimental .....	48
3.2.2	Análises químicas .....	48
3.2.3	Alternativa 1 – precipitação/co-precipitação em meio ácido .....	50
3.2.4	Alternativa 2 – precipitação/co-precipitação em meio alcalino .....	52
3.2.5	Caracterização do resíduo gerado em meio alcalino .....	52
3.2.6	Flotação por ar dissolvido (FAD).....	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
4.1.	Remoção de íons em meio ácido (pH 4,5) – Alternativa 1 .....	54
4.1.1	Fundamentos e mecanismos envolvidos .....	56
4.1.2	Influência dos parâmetros B (basicidade) e $\gamma$ (razão molar Al/SO <sub>4</sub> ).....	58
4.2.	Remoção de íons em meio alcalino (pH 12) – Alternativa 2.....	62
4.2.1	Fundamentos e mecanismos envolvidos .....	62
4.2.2	Co-precipitação/precipitação de íons.....	63
4.3.	Estudos de tratamento de drenagem ácida de mina de carvão (em escala de bancada).....	64

4.3.1	Caracterização do efluente DAM - Ponto SS-16.....	64
4.3.2	Co-precipitação/precipitação de íons em meio ácido (Alternativa 1) .....	66
4.3.3	Co-precipitação/precipitação de íons em meio alcalino (Alternativa 2) .....	67
4.3.4	Sistema de separação sólido-líquido via FAD (Flotação por ar dissolvido) ...	77
4.3.5	Caracterização do resíduo gerado na Alternativa 2.....	78
4.3.6	Aplicações no tratamento de um efluente ácido DAM SS-16.....	81
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	89
5.1.	Estimativa de custos com reagentes químicos das técnicas .....	89
5.2.	Estimativa de investimentos e custos operacionais de uma ETDAM (contemplando remoção de íons sulfato).....	90
5.3.	Disposição de resíduos gerados.....	91
5.3.1	Possíveis aplicações do resíduo sólido flotado como coagulante.....	91
5.3.2	Aplicação do resíduo sólido flotado como aditivo em cimentos.....	91
6.	CONCLUSÕES .....	93
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	96
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das águas residuais de circuitos de flotação. Concentração de íons mais frequentes em $\text{mg.L}^{-1}$ (Rubio e Tessele, 2004).....	5
Tabela 2 – Custos operacional e de capital dos processos de remoção de íons sulfato.....	21
Tabela 3 – Dimensionamento (área necessária) e taxas de aplicação de alternativas para espessamento de lodo.....	39
Tabela 4 – Dados dos processos de flotação e sedimentação lamelar para plantas com capacidade de tratamento de $250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ .....	39
Tabela 5 – Principais critérios e padrões de qualidade empregados em países da Europa (Bixio <i>et al</i> , 2006).....	42
Tabela 6 - Limites para íons sulfato conforme tipo de reúso utilizado.....	44
Tabela 7 – Eficiência de remoção e concentração residual de íons ( $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Condições: Efluente sintético, $\text{Ca(OH)}_2$ como reagente neutralizante, pH 4,5 e separação sólido-líquido por filtração.....	55
Tabela 8 – Influência da taxa de injeção básica na remoção de íons sulfato em efluente sintético. Condições: $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ; pH = 4.5; $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 7:1$ ; NaOH 20% (p/v); separação sólido-líquido por filtração.....	61
Tabela 9 – Eficiência de remoção e concentração residual de íons ( $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Condições: Efluente sintético, $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{Ca(OH)}_2$ , pH 12, $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de floculante (Qemifloc PWG-1020) e separação sólido-líquido por FAD (Flotação por Ar Dissolvido) com 30% de reciclo e $P_{\text{sat}}$ de 5 atm. 64	64
Tabela 10 - Caracterização do efluente bruto provido de uma boca de mina abandonada, localizada no Ponto SS-16, em Criciúma.....	65
Tabela 11 - Eficiência de remoção e concentração residual de íons metálicos (Al, Mn e Fe) e íons sulfato no tratamento de DAM SS-16 (Alternativa 1). Condições: $[\text{Mn}]_{\text{inicial}} = 2,6 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{Fe}]_{\text{inicial}} = 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{Al}]_{\text{inicial}} = 42,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 914 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $\text{Ca(OH)}_2$ como reagente neutralizante, pH 4,5 e separação sólido-líquido por filtração.....	67
Tabela 12 - Eficiência de remoção e concentração residual de íons metálicos (Al, Mn e Fe) e íons sulfato no tratamento de DAM SS-16 (Alternativa 2). Condições: $[\text{Mn}]_{\text{inicial}} = 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{Fe}]_{\text{inicial}} = 2,7 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{Al}]_{\text{inicial}} = 29 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 661 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{Ca(OH)}_2$ , pH 12; $[\text{Floculante}]_{12} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ (Qemifloc PWG-1020) e separação sólido-líquido por FAD (Flotação por Ar Dissolvido) com 30% de reciclo e $P_{\text{sat}}$ de 5 atm.....	68
Tabela 13 – Efeito da concentração de cal no pH do meio e concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 utilizando Alupan K. Condições: $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 870 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 3,2$ ; $[\text{Alupan K}] = 2781 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Tempo de residência = 15 min; $[\text{Qemifloc}] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $P_{\text{sat}} = 4,5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.....	70
Tabela 14 - Influência do pH e concentração de cal na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 por precipitação-floculação-flotação (FAD). Condições: $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 661 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 2$ ; $[\text{PAC TE}] = 1350 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 2,3$ $[\text{Alupan K}] = 1545 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Tempo de residência = 15 min; $[\text{Qemifloc}] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $P_{\text{sat}} = 4,5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.....	75
Tabela 15 - Comparação entre os parâmetros de separação sólido-líquido por sedimentação e flotação (Alternativa 2). Condições: $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 661 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{PAC}]: [\text{Alu}]: [\text{SO}_4^{2-}] = 2:1,2:1$ ;	

[PAC TE] = 1351 mg.L <sup>-1</sup> ; [Alupan K] = 722 mg.L <sup>-1</sup> ; [Ca(OH) <sub>2</sub> ] = 1500 mg.L <sup>-1</sup> ; pH = 12; [Qemifloc] = 3 mg.L <sup>-1</sup> ; P <sub>sat</sub> = 5 atm; 30% de reciclo.....	77
Tabela 16 – Concentração dos elementos presentes no lodo determinada por EDS. ....	81
Tabela 17 – Vantagens e desvantagens de cada técnica para tratamento de efluentes ácidos de minas	83
Tabela 18 - Detalhamento dos estudos realizados para verificação da eficiência de flotação e remoção (R) de íons de metais pesados (Fe, Al e Mn) e íons sulfato em pH 12. ....	86
Tabela 19 - Eficiência de remoção (R) e concentração residual (CR) de íons metálicos (Mn, Al e Fe) e íons sulfato. As concentrações iniciais desses elementos estão descritas na Tabela 9 e as condições experimentais estão detalhadas na Tabela 17. ....	87
Tabela 20 - Parâmetros do tratamento em melhor condição.....	88
Tabela 21 - Estimativa de custo com reagentes para a Alternativa 1 (Remoção de íons Fe, Al e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) da DAM SS-16 com PAC 1018 e Alupan K. ....	89
Tabela 22 - Estimativa de custo com reagentes para Alternativa 2 (Remoção de íons Fe, Al, Mn e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) da DAM SS-16 com PAC 1018 e Alupan K.....	89
Tabela 23 - Efeito da concentração de lodo na neutralização de efluentes mineiros ácidos, em conjunto com remoção de íons Fe e Mn. Condições iniciais: 5000 mg.L <sup>-1</sup> de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 50 mg.L <sup>-1</sup> de Fe, 7,2 mg.L <sup>-1</sup> de Mn e pH 2,3.....	91
Tabela 24 – Efeito da adição de lodo sob o tempo de pega na pasta de cimento .....	92

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Bacias de contenção e (b) rios contaminados por DAM.....	6
Figura 2 - Fluxograma do Processo de Neutralização por cal e calcário (INAP, 2003).....	10
Figura 3 - Fluxograma do Processo de Precipitação por BaS (INAP, 2003).....	12
Figura 4 - Fluxograma do Processo SAVMIN <sup>®</sup> (INAP, 2003) .....	13
Figura 5 - Fluxograma do Processo CESR <sup>®</sup> (INAP, 2003) .....	15
Figura 6 - (a) Fotomicrografias de MEV em amostras de cimento hidratado com o tempo de reação de 180 minutos (Sakai <i>et al.</i> , 2004); (b) Estrutura e tamanho do cristal da Etringita por fotomicrografias de MEV em sólidos secos (Baur <i>et al.</i> , 2004); (c) Fotomicrografia de MEV da etringita na deterioração de concretos (Lee <i>et al.</i> , 2005).....	16
Figura 7 - Estrutura cristalina da Etringita. (A) Estrutura da coluna da etringita. A estrutura é paralela ao eixo c. (B) Vista a-b do plano. Os círculos representam as colunas da etringita; regiões entre as colunas são camadas contendo água e sulfato (Cody <i>et al.</i> , 2004).....	16
Figura 8 – Decantador horizontal (decantador convencional em estações de tratamento de água e efluente) .....	22
Figura 9 – Sedimentador laminar – a) perspectiva, b) vista anterior .....	23
Figura 10 – Microbolhas em meio aquoso e imagem digital de microbolhas efetuadas no LTM-BSizer (Rodrigues e Rubio, 2007) .....	25
Figura 11 – Dispositivos de saturação de água – a) vaso saturador, b) bomba de microbolhas.....	27
Figura 12 – Bombas de microbolhas.....	27
Figura 13 – Modelos de tubo Venturi para geração das microbolhas.....	29
Figura 14 – Nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo recoberta por dodecilamina (coletor) (Rodrigues e Rubio, 2007). .....	30
Figura 15 – Vista aérea de uma mina de extração de carvão (Mina Esperança/Fontanela) .....	32
Figura 16 – Estação piloto de FAD na empresa Metropolitana – (a) local de coleta de DAM; (b) ETDAM piloto .....	33
Figura 17 – Tratamento de efluentes ácidos de minas via precipitação-floculação e flotação por ar dissolvido (ensaios na estação piloto de FAD na empresa Metropolitana) .....	33
Figura 18 – ETDAM Caixa de Embarque (capacidade para tratar 10 a 20 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> ) .....	34
Figura 19 – ETDAM-FAD da mina de Fontanela com capacidade para 250 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> .....	34
Figura 20 – ETDAM Mina Esperança-Fontanela. (a) vasos de saturação e (b) Tanques de neutralização e floculação.....	35
Figura 21 – Desenho do projeto de adequação da ETDAM-SL da Carbonífera Cooperminas .....	35
Figura 22 – Projeto inicial da ETDAM Cooperminas – (a) Vista geral da ETDAM, (b) Vista dos decantadores, (c) Vista superior dos decantadores (Piso superior da ETDAM) e (e) Vista do tanque de lodo e filtro prensa (Piso superior da ETDAM).....	36
Figura 23 – Tanques de adição de cal hidratada e floculante na ETDAM-SL Cooperminas .....	37
Figura 24 – Distribuição do fluxo nos seis decantadores existentes.....	37

Figura 25 – Alocação das lamelas nos decantadores existentes e detalhamento das lamelas tubulares	38
Figura 26 - Construção de leitos de secagem do lodo	38
Figura 27 – Ponto SS-16 do efluente DAM em estudo	46
Figura 28 - Curva de calibração para a análise de íons sulfato. Soluções padrões a partir de sulfato de sódio	49
Figura 29 – Esquema do tratamento de DAM em meio ácido. a) Ajuste em pH 4,5 no titulador automático: 1) Solução de NaOH 20%; 2) Eletrodo do medidor de pH; 3) Efluente a ser tratado (sintético ou amostra de DAM SS-16 ); 4) Adição de PAC pela micropipeta. b) Separação sólido-líquido via microfiltração: 5) Copo de acrílico para microfiltração; 6) Bomba de vácuo; 7) Filtrado (efluente tratado). c) Separação sólido-líquido via flotação por ar dissolvido em escala bancada: 8) Adição de floculante não-iônico (Qemifloc PWG 1020); 9) Adição de oleato de sódio; 10) Saída do efluente tratado	50
Figura 30 – Esquema do tratamento de DAM em meio alcalino. a) Ajuste em pH 12 e agitação do sistema: 1) Medidor de pH; 2) Adição de PAC pela micropipeta; 3) Adição de leite de cal 10%; 4) Efluente a ser tratado (sintético ou amostra de DAM SS-16 ). b) Separação sólido-líquido via microfiltração: 5) Copo de acrílico para microfiltração; 6) Bomba de vácuo; 7) Filtrado (efluente tratado). c) Separação sólido-líquido via flotação por ar dissolvido em escala bancada: 8) Adição de floculante não-iônico (Qemifloc PWG 1020); 9) Saída do efluente tratado	52
Figura 31 – Sistema utilizado para FAD em estudos de bancada	53
Figura 32 - Efeito do pH na concentração residual de íons sulfato em efluente sintético. Condições: $[SO_4^{2-}]_{inicial} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[PAC]:[SO_4^{2-}] = 5:1$ ; $Ca(OH)_2$ como reagente neutralizante; $[Floculante]_{4,5} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ (Qemifloc PWG-1020); $[Floculante]_{12} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ (Qemifloc PWG-1020) e separação sólido-líquido por FAD (Flotação por Ar Dissolvido) com 30% de reciclo e $P_{sat}$ de 5 atm	54
Figura 33 – Tratamento de efluente sintético por precipitação/co-precipitação e microfiltração. Efeito do pH na concentração residual de íons sulfato. Condições: $[SO_4^{2-}]_{inicial} = 750 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[PAC]:[SO_4^{2-}] = 7:1$ ; $Ca(OH)_2$ 4% (p/v)	55
Figura 34 - Tratamento de efluente sintético por precipitação/co-precipitação. Influência da taxa mássica $[PAC]:[SO_4^{2-}]$ na concentração residual de íons sulfato. Condições: pH = 4,5; separação sólido-líquido por filtração	56
Figura 35 – Diagrama esquemático sobre o mecanismo de interação PAC- $SO_4^{2-}$ (Adaptado de Xu <i>et al.</i> (2004))	58
Figura 36 - Influência do parâmetro $\gamma$ (razão molar Al/ $SO_4$ ) e do B (razão molar OH/Al) na concentração residual de íons sulfato no efluente sintético. Condições: Alternativa 1 (meio ácido), $[SO_4^{2-}]_{inicial} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Reagentes: PAC 1018 e NaOH 20%	59
Figura 37 – Especificação do alumínio pelo método Ferron nos experimentos com PAC, PAC + NaOH e PAC+ $SO_4^{2-}$ +NaOH. Condições: a) sistema PAC: água deionizada +5250 $\text{mg.L}^{-1}$ de PAC 1018; b) sistema PAC+NaOH: água deionizada+ 5250 $\text{mg.L}^{-1}$ de PAC 1018+ 100 $\text{mg.L}^{-1}$ de NaOH; c) sistema PAC+NaOH+Sulfato=efluente sintético ( $[SO_4^{2-}]_i = 750 \text{ mg.L}^{-1}$ ) + 5250 $\text{mg.L}^{-1}$ de PAC 1018+ 100 $\text{mg.L}^{-1}$ de NaOH; Reagentes: Ferron, PAC 1018 e NaOH 10% (p/v)	60
Figura 38 - Efeito da concentração de reagente na concentração residual de íons cloreto e sulfato em efluente sintético. Condições: $[SO_4^{2-}]_{inicial} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ; pH 4,5; Reagentes: PAC 1018 e NaOH 10% (p/v); separação sólido-líquido por filtração	61

- Figura 39 – Mecanismo de formação da etringita (Adaptado de Cody *et al.* (2004) e Baur *et al.* (2004))..... 63
- Figura 40 - Tratamento de efluente DAM SS-16 por precipitação/co-precipitação. Efeito da taxa mássica [PAC]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] na concentração residual de íons sulfato. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 836 mg.L<sup>-1</sup>; pH = 4,5; Ca(OH)<sub>2</sub> 5% p/v; separação sólido-líquido por filtração. .... 66
- Figura 41 - Influência do  $\gamma$  (razão molar Al/SO<sub>4</sub>) no B = 1(razão molar OH/Al) na concentração residual de íons sulfato em efluente DAM SS-16. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 914 mg.L<sup>-1</sup>; Reagentes: PAC e NaOH 20% (p/v); separação sólido-líquido por filtração. .... 67
- Figura 42 - Efeito do modo de agitação e tempo de residência na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 854 mg.L<sup>-1</sup>; [Alupan K] = 1320 mg.L<sup>-1</sup>; [Alu]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 1,5; pH: 12; Ca(OH)<sub>2</sub> = 2500 mg.L<sup>-1</sup>. .... 69
- Figura 43 – Efeito da concentração de cal na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 utilizando Alupan K. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 870 mg.L<sup>-1</sup>; [Alu]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 3,2; [Alupan K] = 2781 mg.L<sup>-1</sup>; Tempo de residência = 15 min; [Qemifloc] = 3 mg.L<sup>-1</sup>; Psat = 4,5 atm; 30% de reciclo..... 70
- Figura 44 – Efeito da concentração de cal e tempo de residência na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 utilizando PAC TE. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 914 mg.L<sup>-1</sup>; [PAC]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 4; [PAC TE] = 3648 mg.L<sup>-1</sup>; [Qemifloc] = 3 mg.L<sup>-1</sup>; Psat = 4,5 atm; 30% de reciclo..... 71
- Figura 45 – Efeito do tempo de residência e tipo de reagente (PAC TE e Alupan K) na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 914 mg.L<sup>-1</sup>; [PAC]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 4; [PAC TE] = 3648 mg.L<sup>-1</sup>; [Alu]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 3,4; [Alupan K] = 3090 mg.L<sup>-1</sup>; [Cal Alupan K] = 2000 mg.L<sup>-1</sup>; [Cal PAC] = 3500 mg.L<sup>-1</sup>; [Qemifloc] = 3 mg.L<sup>-1</sup>; Psat = 5 atm; 30% de reciclo..... 72
- Figura 46 – Flotação por ar dissolvido de precipitados (Etringita). Efeito da concentração de PAC TE 1018 e tempo de residência na concentração residual de íons sulfato. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 914 mg.L<sup>-1</sup>; pH = 12±0,3; [Ca(OH)<sub>2</sub>] = 3500 mg.L<sup>-1</sup>; [Qemifloc] = 3 mg.L<sup>-1</sup>; Psat = 4,5 atm; 30% de reciclo..... 73
- Figura 47 – Efeito da concentração de Alupan K na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 por precipitação-floculação-flotação. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>i</sub> = 661 mg.L<sup>-1</sup>; [PAC]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2; [PAC] = 1350 mg.L<sup>-1</sup>; [cal] = 800 mg.L<sup>-1</sup>; Tempo de residência = 15 min; [Qemifloc] = 3 mg.L<sup>-1</sup>; Psat = 4,5 atm; 30% de reciclo..... 74
- Figura 48 – Efeito da concentração de cal na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 por precipitação-floculação-flotação. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>i</sub> = 661 mg.L<sup>-1</sup>; [PAC]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2; [PAC] = 1350 mg.L<sup>-1</sup>; [Alu]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2,3; [Alupan K] = 1545 mg.L<sup>-1</sup>; Tempo de residência = 15 min; [Qemifloc] = 3 mg.L<sup>-1</sup>; Psat = 4,5 atm; 30% de reciclo. .... 75
- Figura 49 - Flotação por ar dissolvido de precipitados (etringita) obtidos com misturas PAC/Alupan K. Efeito do tempo de residência na concentração residual de íons sulfato. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 661 mg.L<sup>-1</sup>; [PAC]: [Alu]: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2:1,2:1; [PAC TE] = 1351 mg.L<sup>-1</sup>; [Alupan K] = 722 mg.L<sup>-1</sup>; [Ca(OH)<sub>2</sub>] = 1500 mg.L<sup>-1</sup>; pH = 12; [Qemifloc] = 3 mg.L<sup>-1</sup>; Psat = 5 atm; 30% de reciclo. .... 76
- Figura 50 – Flotação por ar dissolvido de precipitados (Etringita). Efeito do tempo de residência, após uma semana de repouso, na formação lenta de precipitados (etringita) devido às concentrações residuais de íons sulfato, alumínio e cálcio. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 661 mg.L<sup>-1</sup>; Taxa PAC:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 2; [PAC TE] = 1351 mg.L<sup>-1</sup>; Taxa Alupan:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1,2; [Alupan K] = 722 mg.L<sup>-1</sup>; [Ca(OH)<sub>2</sub>] = 1500 mg.L<sup>-1</sup>; [Qemifloc] = 3 mg.L<sup>-1</sup>; Psat = 5 atm; 30% de reciclo..... 77



Figura 51 – Difratoograma do resíduo (lodo) obtido no tratamento (Alternativa 2) da DAM SS-16.	79
Figura 52 – Fotomicrografia da etringita expandida (hidratada) obtida por MEV.	79
Figura 53 – a) Fotomicrografia da matriz do resíduo sólido gerado constituído de etringita e demais minerais (aluminatos de cálcio, silicatos de cálcio, etc) obtida por MEV. b) Fotomicrografia dos cristais de etringita com outros minerais co-precipitados em sua estrutura obtida por MEV.	80
Figura 54 – a) Fotomicrografia dos cristais de etringita obtida por MEV. Aumento de Xx. b) Imagem dos cristais de etringita em microscópico. Aumento de 1000 x.	80
Figura 55 – Estudos de bancada no tratamento de DAM SS-16 por precipitação/co-precipitação. Influência do pH e da taxa mássica [PAC]:[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] na concentração residual de íons sulfato. Condições: [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>inicial</sub> = 732 mgL <sup>-1</sup> ; Ca(OH) <sub>2</sub> 10% (p/v); [Floculante] <sub>4,5</sub> = 10 mg.L <sup>-1</sup> (Qemifloc PWG-1020); [Floculante] <sub>12</sub> = 5 mg.L <sup>-1</sup> (Qemifloc PWG-1020) e separação sólido-líquido por FAD (Flotação por Ar Dissolvido) com 30% de reciclo e P <sub>sat</sub> de 5 atm.).	82
Figura 56 – Estação piloto de tratamento de DAM SS-16 por neutralização-precipitação-floculação-flotação.	84
Figura 57 - Estação piloto de tratamento de DAM-SS-16-Criciúma-SC (~ 1 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> ). (1) Captação de DAM; (2) Bomba de captação da DAM; (3) Tanque de neutralização 1 (capacidade 2000 L); (4) Tanque de neutralização 2 (capacidade 2000 L); (5) Bomba de alimentação; (6) Serpentina (S); (7) Reatores geradores de flocos (RGF-F); (8) Célula de flotação por ar dissolvido de alta taxa (FADAT); (9) Tanque de armazenamento de água tratada; (10) BCMF; (11) Tanque de oleato de sódio; (12) Tanque de floculante; (13) Bomba dosadora de reagentes; (14) Saída de água tratada; (15) Válvula agulha; (16) Tanque de preparo de “leite de cal”; (17) Agitador mecânico; (18) Saída do lodo gerado;(19) Entrada de ar; (20) Bomba peristáltica para adição de cal.	85
Figura 58 - Sistema piloto de flotação por ar dissolvido de alta taxa (a); Detalhe da camada de lodo de etringita separado no processo de flotação (b).	86

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver técnicas alternativas para remoção de íons, principalmente ferro, alumínio e sulfato, encontrados em efluentes gerados pelas atividades de mineração de carvão. Alguns desses efluentes, também denominados de drenagens ácidas de minas (DAM), causam grandes problemas ambientais devido ao seu alto volume e potencial de contaminação de solos e mananciais, pelos seus baixos valores de pH e elevadas concentrações de íons inorgânicos tóxicos e poluentes. Este trabalho resume as alternativas para remover íons sulfato, molibdato e íons metálicos de efluentes mineiros incluindo a neutralização, precipitação química (ou co-precipitação) sob diferentes reagentes e condições de pH. Entre esses íons, destaca-se a remoção de íons sulfato que é um processo difícil e custoso e, por esta razão, a ênfase foi focada neste elemento. Neste trabalho, duas alternativas foram desenvolvidas, segundo os mecanismos de interação entre sais de Al e íons sulfato, e avaliadas comparativamente sob aspectos técnicos e de avaliação de custos. A primeira alternativa consistiu na remoção de íons em meio ácido (pH 4,5), onde foi empregado um policloreto de alumínio (PAC) em uma razão mássica de  $\text{PAC}:\text{SO}_4^{2-} = 7:1$ . Esta alternativa foi possível devido ao mecanismo de interação  $\text{PAC}-\text{SO}_4^{2-}$  desenvolvido e comprovado pelo MAF (método colorimétrico Ferron), onde as diversas espécies de Al reagem de forma diferenciada com os íons sulfato. Espécies do tipo hidróxido de alumínio coloidal ( $\text{Al}_c$ ) podem “coagular” rapidamente com o íon sulfato e espécies do tipo  $\text{Al}_a$  formam complexos solúveis, resultando no acréscimo de concentração residual de alumínio total. A cinética da reação entre  $\text{PAC}-\text{SO}_4^{2-}$  também depende das espécies  $\text{Al}_b$  - classificados como poliméricos - pois em sua ausência, a cinética reduz consideravelmente, devido à lenta polimerização do  $\text{Al}_{13}$ . Os demais íons ( $\text{Fe}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) foram co-precipitados na estrutura amorfa do hidróxido de alumínio gerado ou ainda como precipitados de hidróxidos. Esta alternativa permitiu uma remoção dos íons sulfato, da ordem de 66% ( $252 \text{ mg.L}^{-1}$ ), a de íons molibdênio foi de 98% ( $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$ ), íons de ferro e alumínio foram removidos parcialmente (86% e 82%, respectivamente) e os íons manganês não são removidos de forma significativa, devido a solubilidade deste íon a este valor de pH. A segunda alternativa, desenvolvida para a remoção de altas concentrações de íons sulfato ( $> 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e íons metálicos (ferro, alumínio e manganês), em um único processo, foi possível em pH 12. O mecanismo de co-precipitação/precipitação da maioria dos poluentes como hidróxidos ou co-precipitados, no caso dos íons sulfato via formação da etringita ( $3\text{CaO}.3\text{CaSO}_4.\text{Al}_2\text{O}_3.31\text{H}_2\text{O}$ ), pela adição de cal e sais de alumínio numa razão mássica de  $\text{Ca}:\text{Al}:\text{SO}_4^{2-} = 2:0.3:1$ . A estrutura deste mineral (etringita) apresenta uma vantagem na remoção de diversos íons pois é possível ocorrer modificações e agregar na sua formação íons como Pb, Sr, Cr, Si, Ti, Co, Mn, Fe,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,

$\text{IO}_3^{1-}$  e  $\text{BO}_3^{2-}$ , além de ocorrer em conjunto a precipitação de hidróxidos metálicos devido ao pH alcalino do meio (pH 12). Neste meio alcalino, a remoção de íons molibdato não é eficiente devido a alta solubilidade deste ânion. Estas técnicas foram aplicadas ao tratamento, em nível de bancada e piloto, de um efluente ácido (DAM), oriundo de uma mina de carvão extinta e que possui concentrações elevadas de acidez e íons Mn, Fe, Al e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Os sólidos produzidos em todos esses processos de precipitação foram eficientemente separados usando microbolhas (via depressurização de água saturada com ar e com uma bomba multifásica), empregando como floculante um polímero não-iônico e água saturada a 5 atm. A Flotação por Ar Dissolvido (FAD) foi aplicada por mostrar maiores vantagens sobre a sedimentação, em termos de melhor qualidade da água tratada e pela elevada cinética. Os melhores resultados em escala bancada de remoção conjunta de íons metálicos e sulfato em meio alcalino (pH 12) foram atingidos com os parâmetros de FAD com 30% de reciclo de água saturada a 5 atm de pressão e  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de floculante, apresentando uma turbidez residual de 0,5 NTU para uma taxa de aplicação de  $13 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Assim, a água produzida pela segunda alternativa em escala de laboratório mostrou-se tecnicamente mais eficiente, justificando a aplicação em escala piloto em um sistema inovador (processo-e-equipamento), composto por um Reator-Gerador-de-Flocos (RGF<sup>®</sup>), seguido de flotação em uma célula de Flotação-de-Alta-Taxa (FADAT) com capacidade de  $1-1,4 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ , no tratamento de um efluente ácido SS-16 (São-Simão em Criciúma), devido às concentrações de íons sulfato menores do que  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  e ausência de íons manganês e demais metais pesados. Os melhores resultados em escala piloto foram obtidos com  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de Qemifloc (polímero não-iônico),  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  de oleato de sódio, taxa de reciclo de 40% e pH 12. As concentrações residuais de íons sulfato foram menores que  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  e as remoções de metais e sólidos acima de 90%. A unidade RGF<sup>®</sup>-FADAT ocupa um reduzido espaço e uma capacidade de tratamento da ordem de  $13 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e mostrou um grande potencial para o tratamento da DAM e reúso da água na região. Outros íons constituintes nesta água (Cl<sup>-</sup>, etc) também ficaram dentro do limite permitido pelas legislações vigentes. Assim, se conclui que este último método de remoção demonstra ter um bom potencial no tratamento de DAM para reciclo de águas.

## ABSTRACT

The aim of this work was to develop alternative techniques to remove sulfate, iron and aluminum from coal mining acid water. Aqueous effluents generated in mining activities (coal and metal sulfides mainly), especially the acid mine drainage (AMD), cause great environmental problems due to its high contamination potential for surface or underground water resources. AMD is often characterized by low pH values and high concentrations of toxic inorganic ions. This work summarizes alternatives to remove sulfate ions, molybdate and metal ions from mining effluents including neutralization, precipitation (or co-precipitation) under different reagents and pH conditions. Sulfate removal, is one of the most difficult and onerous task. Accordingly, main focus was addressed to this element. Thus, two alternatives were developed, following interactions between Aluminum salts and sulfate ions, and compared technically and economically. The first alternative consisted of ions removal at pH 4.5, using polyaluminum chloride (PAC). at a  $\text{PAC}:\text{SO}_4^{2-} = 7:1$  mass ratio. This alternative was possible due to the interaction mechanism of  $\text{PAC}-\text{SO}_4^{2-}$ , confirmed in this work by the FAM (Ferron colorimetric method). Herein, the diverse Al species react differently with sulfate, namely the hydroxides type species such as colloidal aluminum ( $\text{Al}_c$ ), that lead to a quickly coagulation with sulfate. More,  $\text{Al}_a$  species form soluble complexes, responsible of the increase in residual total aluminum concentration. The reaction kinetic between  $\text{PAC}-\text{SO}_4^{2-}$  also depends on the  $\text{Al}_b$  species - classified as polymeric - hence in its absence, the process kinetic reduces considerably, due to slow polymerization of the  $\text{Al}_{13}$ . Also iron and  $\text{MoO}_4^{2-}$  ions were co-precipitated by the amorphous structure of aluminum hydroxide generated. This alternative allowed to sulfate removal values of the order of 66% ( $252 \text{ mg.L}^{-1}$ ), 98% molybdenum ions removal ( $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$ ) and iron and aluminum ions were partially removed (86% and 82%, respectively). Conversely, manganese ions were not removed efficiently, due to the high solubility at this pH value. The second alternative, developed for high sulfate concentrations removal ( $>1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) and metallic ions (iron, aluminum and manganese), in a single stage, was possible at pH 12. The co-precipitation/precipitation mechanism of the majority of the pollutants as hydroxides or co-precipitated, in the case of sulfate by ettringite formation ( $3\text{CaO}.3\text{CaSO}_4.\text{Al}_2\text{O}_3.31\text{H}_2\text{O}$ ), by lime and aluminum salts addition at a mass ratio of  $\text{Ca}:\text{Al}:\text{SO}_4^{2-} = 2:0.3:1$ . The structure of this mineral, ettringite, presents the advantage for the uptake of diverse ions, namely Pb, Sr, Cr, Si, Ti, Co, Mn, Fe,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^{1-}$  and  $\text{BO}_3^{2-}$ , this occurring independently on the metallic hydroxides precipitation at alkaline pH (pH 12). In this basic medium, the molybdate ions were not removed because the high solubility of this anion. These techniques were applied at bench and pilot scales, to an acid wastewater treatment (effluent from an

abandoned coal mine) which contain a high acidity and fairly high concentrations of Mn, Fe, Al and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions. The solids (sludge) produced in all these precipitation processes were efficiently separate using microbubbles (by depressurization of water saturated using a multiphase bomb), non-ionic polymer flocculant. Dissolved Air Flotation (DAF) was applied because showed higher advantages over settling, in terms of better quality of the treated water and a high kinetic. Best results at bench scale of both metallic ions and sulfate removal were obtained at pH 12, with 30% of recycle of the saturated water at 5atm and using  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  flocculant. The residual turbidity of the treated water was 0.5 NTU at  $13 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  throughput. Thus, the water produced with this second alternative at laboratory scale was found to be more efficient and for this reason was applied at a pilot scale treating an AMD, in an innovative system (process-and-equipment), constituted of a Floc Generator Reactor (FGR®), and coupled to a High Rate Flotation Cell (FADAT). This plant was constructed at São-Simão-Criciúma city to treat and best results were obtained with  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  of Qemifloc (no-ionic polymer),  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  of sodium oleate, recycle ratio of 40% and pH 12. Results showed residual concentrations of sulfate ions lower than  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  and removal of ions and solids reaching 90%. The unit FGR-FDAT presents a low footprint and a high throughput ( $13 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) and showed a great potential for the AMD treatment and the reuse of this water in the region. Others ions that constitute in this water ( $\text{Cl}^-$ , etc) also were within the emission levels. Finally, it is concluded that the technique here proposed has a good potential for AMD treatment and water reuse.

## 1. INTRODUÇÃO

O gerenciamento otimizado dos recursos hídricos, os problemas associados ao uso impróprio da água e sua escassez (em algumas regiões), tem impulsionado as atividades de tratamento e reúso de águas de processo, efluentes, esgotos domésticos e entre outras águas residuárias. Os destinos da água de reúso (diversos tipos) foram recentemente regulamentados, via Resolução Nº. 54/2005 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), e a pesquisa, desenvolvimento e inovação no gerenciamento de águas estão sendo bastante apoiados constituindo um tema estratégico, tanto no Brasil como em outros países. Neste contexto, estudos que minimizem os problemas ambientais causados pela maioria das indústrias têm sido incentivados, visando, principalmente, o tratamento e a reutilização e reúso de águas tratadas (Ciminelli *et al.*, 2006).

No caso das indústrias mineira e metalúrgica, especialmente de carvão ou de outros minerais de ocorrência natural associada à presença de sulfetos metálicos, tais como cobre, zinco, urânio, etc., são utilizadas grandes quantidades de água e, conseqüentemente, são produzidos efluentes líquidos em larga escala. Estes efluentes, sendo na sua maioria denominados de drenagens ácidas de minas (DAM), são gerados a partir da oxidação de minerais sulfetados, pela exposição à água, oxigênio e bactérias catalisadoras. A oxidação de sulfetos (em meio aquoso), principalmente a pirita e a marcassita, geram ácido sulfúrico que causa a lixiviação de compostos contendo metais pesados. Portanto, a DAM é gerada de forma contínua (processo autógeno) e é basicamente caracterizada por conter, entre outros, acidez variada (alta, média ou baixa), concentração de metais pesados e íons sulfato (Rubio e Tessele, 2004; Ciminelli *et al.*, 2006).

A problemática ambiental causada pela geração de DAM se torna ainda maior quando ocorre a disposição inadequada desses efluentes em recursos hídricos de regiões onde o abastecimento de água é limitado, pois esta contaminação pode impactar adversamente a qualidade da água, comprometendo o seu uso para fins industriais ou domésticos (Roberts *et al.*, 2000). Dessa forma, na tentativa de reduzir estas fontes de conflito, a indústria mineira tem promovido o uso de tecnologias que permitam o reúso de DAM tratada, reciclando esta água no próprio processo ou para outros fins.

Em função da crescente poluição hídrica, principalmente na região carbonífera de Santa Catarina, as legislações e normas que estabelecem controle sobre as emissões tornam-se mais restritivas. Assim, existem hoje estudos, projetos e pesquisas direcionados para o

tratamento e remoção de poluentes presentes na DAM, especialmente a de íons de metais pesados. Embora este tratamento seja de grande relevância, pois esses elementos apresentam toxicidade, existem outros contaminantes que precisam ser removidos e que estão na forma de ânions, tais como os íons sulfato, borato, molibdato, cloreto e arseniato. A solubilidade dos sais que possuem estes ânions é extremamente alta e a adsorção desses íons nas superfícies dos solos é tipicamente baixa. Por este motivo, torna-se de grande importância a remoção desses ânions nos efluentes (Zhang e Reardon, 2003).

Outros efluentes, oriundos de circuitos de flotação de sulfetos metálicos, após sedimentação em bacias (denominadas águas claras) contêm concentrações significativas de íons sulfato, molibdato, cobre, ferro, zinco e resíduos orgânicos com ácidos graxos e xantatos (entre outros). Em alguns casos, as vazões dessas águas são elevadas ( $2 - 4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) tornando os processos de controle altamente dispendiosos (Rubio *et al.*, 2002).

Apesar de o íon sulfato ser um dos ânions menos tóxicos, em concentrações acima de  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  apresenta, se ingerido, efeitos laxativos e sabor amargo à água (INAP, 2003; Borges, 2002). Além desses fatores, esse íon contribui para a acidificação dos solos e também para o aumento da condutividade dos efluentes, inviabilizando o seu uso para águas industriais por seu grande potencial de corrosão e incrustação (Mancuso e Santos, 2003).

Entre as técnicas mais antigas e de custo relativamente baixo, dependendo ainda dos reagentes químicos utilizados, para o tratamento de águas e efluentes se encontra a precipitação química. O processo de precipitação consiste na adição de um agente químico para a formação de precipitados, dos quais são facilmente separados por sedimentação, filtração ou flotação (Wang *et al.*, 2002). No caso específico de remediação de DAM, o processo amplamente utilizado é baseado na adição de cal, do qual neutraliza e remove eficientemente a maioria dos metais pesados na forma de hidróxidos ( $\text{Me}(\text{OH})_x$ ), porém é menos efetivo para níveis baixos de íons sulfato ( $< 2000 \text{ ppm}$ ).

As técnicas e tecnologias de tratamento-remoção de íons sulfato são as seguintes:

- Tratamento com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  até a precipitação de gipsita ( $\text{CaSO}_4$ ). Este método, entretanto, não é eficiente no tratamento de efluentes que contenham concentrações inferiores a  $1800\text{-}2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ , em função da solubilidade do  $\text{CaSO}_4$ ;

- A precipitação de íons sulfato com concentrações inferiores a 1800-2000 mg.L<sup>-1</sup> é possível com sais de Bário (por exemplo BaCl<sub>2</sub>); com sais de chumbo (principalmente PbNO<sub>3</sub>) e com sais de alumínio (policloreto, cloreto e nitrato) e sais de cálcio em razões estequiométricas fixas e em pH>10,5. A separação dos precipitados é possível via sedimentação ou por flotação;
- Remoção de íons por osmose reversa, troca iônica e tratamento biológico.

Apesar da diversidade de tratamentos já desenvolvidos, alguns ainda são de difícil operacionalidade, pouco efetivos e economicamente inviáveis, não existindo, portanto, um processo de baixo custo para remoção desses íons (Waggott, 1969; Şahin, 2002; Menezes *et al.*, 2004; Solari, 2006).

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo de novas técnicas para a remoção de poluentes e contaminantes inorgânicos (cátions e ânions) via precipitação química com policloreto de alumínio e separação dos sólidos gerados por flotação por ar dissolvido. Para tanto, foram desenvolvidos métodos usando diferentes reagentes químicos (sais de alumínio) e condições de pH para a remoção conjunta ou parcial dos poluentes presentes, principalmente em DAM e efluentes da mineração contendo íons de metais pesados e ânions como sulfato.

Os objetivos específicos foram avaliar os mecanismos envolvidos nas técnicas estudadas e os principais parâmetros físicos, químicos e operacionais que determinam a neutralização-precipitação-floculação e insolubilização dos poluentes, principalmente os íons sulfato e cátions, como Fe, Mn, Al, bem como a mais efetiva forma de remoção dos mesmos, na forma de precipitados coloidais. Esses estudos são aplicados ao tratamento de um efluente ácido, oriundo da mineração de carvão, em nível de bancada e piloto.

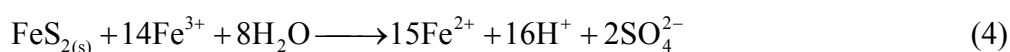
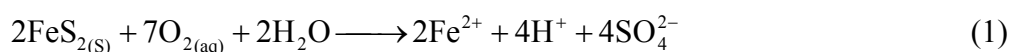


## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Efluentes aquosos do setor mineiro-metalúrgico

Os efluentes aquosos do setor mineiro-metalúrgico, como efluentes procedentes de processos de usinas de flotação, água de filtração de concentrados de flotação, drenagem ácida de minas e demais processos metalúrgicos, podem causar efeitos ambientais que, dependendo da sua natureza específica, podem impactar adversamente a qualidade do solo e da água. Dentre um dos principais problemas ambientais, associados especificamente ao setor de mineração de sulfetos e carvão encontra-se a contaminação dos recursos hídricos nas regiões próximas às jazidas, tendo como origem as etapas de lavra e beneficiamento de carvão (ou de outros minerais associados à presença de sulfetos metálicos). Esta poluição ocorre, principalmente, nas bacias de decantação, nos pátios de armazenamento de minério beneficiado e na disposição de resíduos sólidos estéreis e rejeitos (Ortiz e Teixeira, 2002; Fungaro, 2006; Cadorin *et al*, 2006).

Estes estéreis e rejeitos são ricos em sulfeto de ferro, tanto na forma de pirita ou marcassita, e oxidam-se 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 e, caso o potencial de oxidação for mantido, é parcialmente consumida na oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ . A reação (2) ocorre abioticamente e é favorecida em valores altos de pH, havendo uma drástica diminuição da taxa de reação em  $\text{pH} < 4,5$ . A partir da reação (2), o  $\text{Fe}^{3+}$  pode ter como destino a hidrólise e precipitação como hidróxido de ferro – em  $\text{pH} > 3$  – (equação 3) ou o mecanismo indireto, pela oxidação da pirita (equação 4) (Kontopoulos, 1998).



De uma forma cíclica, o  $\text{Fe}^{2+}$  resultante da equação (4) poderá ser oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  pela reação (2) e estará novamente disponível para oxidar pirita (autocatálise). Além dos mecanismos de oxidação, a taxa de geração de efluentes ácidos poderá ser potencializada consideravelmente pela ação de bactérias dos gêneros *Thiobacillus* e *Leptospirillum* (Eger, 1994; Kontopoulos, 1998; Cadorin *et al*, 2006).

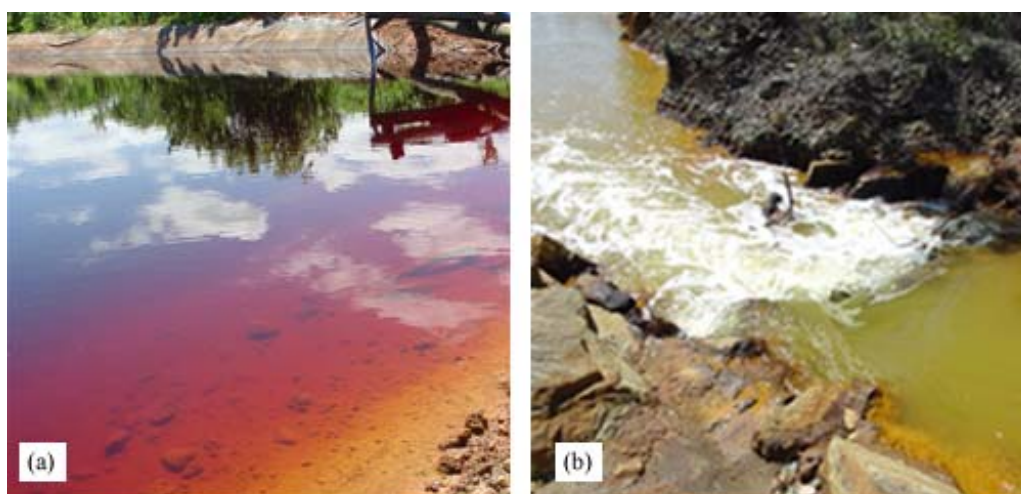
Os efluentes ácidos, denominados também por drenagens ácidas de minas (DAM), podem ocorrer tanto em minas ativas ou abandonadas e apresentam algumas particularidades em seus respectivos processos de tratamento, devido à lixiviação de minerais presentes em resíduos, produzindo um percolado com elevada concentração de íons, tais como os apresentados na Tabela 1. Em particular, alguns efluentes de mineração de corpos geológicos contendo  $\text{MoS}_2$  (molibdenita) podem apresentar também concentrações de íons molibdênio na forma oxidada (molibdato).

**Tabela 1 - Características das águas residuais de circuitos de flotação. Concentração de íons mais freqüentes em  $\text{mg.L}^{-1}$  (Rubio e Tessele, 2004)**

Íons	Sulfetos metálicos	Não metálicos	Óxidos/silicatos
$\text{Ag}^{+1}$	0,02-0,1	0,04	0,04
$\text{As}^{+3}$	0,02-3,5	<0,01-0,15	-
$\text{Be}^{+2}$	< 0,002	-	20-36
$\text{Cd}^{+2}$	0,05-17	-	<0,02-0,01
$\text{Co}^{+2}$	1-1,7	-	-
$\text{Cr}^{+3}$	0,03-40	-	0,02-0,35
$\text{Hg}^{+2}$	0,0006-28	-	-
$\text{Pb}^{+2}$	0,01-560	0,02-0,01	0,05-5,0
$\text{Mn}^{+2}$	0,007-570	0,2-49	0,007-330
$\text{Mo}^{+4}$	0,05-5	-	<0,2-0,5
$\text{Ni}^{+2}$	0,01-3	-	0,15-1,5
$\text{Sb}^{+3}$	0,2-65	-	-
$\text{Se}^{+2}$	<0,003-0,155	-	0,06-0,14
$\text{Te}^{+2}$	<0,08-0,3	-	<0,2
$\text{Ti}^{+2}$	-	-	<0,5-2
$\text{Zn}^{+2}$	0,02-3000	-	0,02-20
$\text{PO}_4^{-3}$	20	2-200	0,8
$\text{SO}_4^{-2}$	5-2500	9-10000	5-5000
$\text{CN}^-$	0,01-0,45	-	<0,02

De acordo com o CETEM (2001), o Brasil é um importante produtor de muitos tipos de minerais, sendo o carvão mineral a maior fonte de energia não renovável do país. Estima-se que o Brasil possui reservas de carvão mineral de aproximadamente 32,3 bilhões de toneladas, e deste total, o Estado de Santa Catarina detém mais de 10% (3,4 bilhões de toneladas). Sendo assim, Santa Catarina é o segundo maior produtor brasileiro de carvão e, conseqüentemente, uma das regiões mais afetadas pela poluição hídrica, causada pelas drenagens ácidas (Alexandre e Krebs, 1995; Ciminelli *et al.*, 2006; Cadorin *et al.*, 2006; Nunes *et al.*, 2004).

Eventualmente, essas águas ácidas alcançam corpos hídricos superficiais e subterrâneos, onde ocorre o comprometimento do uso desta fonte de água para fins recreativos, agrícolas e de consumo por um longo tempo, mesmo depois de cessadas as atividades de extração, conforme mostra Figura 1 (CETEM, 2001; Ciminelli *et al.*, 2006; Cadorin *et al.*, 2006). Os sais presentes nessas águas apresentam alta solubilidade e os íons constituintes 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 salinidade elevada pode apresentar são corrosões e incrustações em equipamentos, dutos e tubulações.



**Figura 1 – (a) Bacias de contenção e (b) rios contaminados por DAM.**

Por outro lado, a escassez de água de boa qualidade se torna mais complexa em localidades onde o abastecimento de água é limitado, como nesta região sul do estado de Santa Catarina.

Neste contexto, avanços têm sido feitos nos últimos dez anos para minimizar e controlar a geração de drenagem ácida nos rejeitos da mina (Roberts *et al.*, 2000). O desenvolvimento de novas tecnologias de baixo custo e eficientes é considerado essencial para um gerenciamento apropriado de resíduos. Com o aumento da abrangência sobre os mecanismos responsáveis pela produção de drenagem ácida de minas, pode ser possível avaliar o potencial de geração de ácidos dos rejeitos em estágios iniciais do ciclo de vida operacional de uma mina. Nesta etapa, é importante compreender os fatores que promovem e inibem a produção de ácidos nos rejeitos de sulfetos. A avaliação do potencial de geração de ácidos de um rejeito pode até tornar a mina pouco rentável quando são levados em consideração os custos de reabilitação para a mitigação da DAM.

Esses custos e a eficiência de reabilitação estão correlacionados com o tipo de remediação (tratamento) da DAM ou de efluentes não ácidos (água de filtros ou de rejeitos de flotação), e algumas alternativas propostas são extremamente dispendiosas e inviáveis em grande escala. Entre essas alternativas, podem ser citadas a troca iônica, a osmose reversa, a eletrodialise, a evaporação (parcial ou total) e a adsorção (Şahin, 2002; Borges, 2002). Entre os processos de remediação de DAM menos onerosa está a precipitação química via neutralização com alcalinizantes (calcários, cal virgem ou hidratada e soda cáustica). Neste processo são possíveis a obtenção de águas tratadas com baixo residual de íons metálicos e concentração de íons sulfato na ordem de  $1200 \text{ mg.L}^{-1}$ . Porém, mesmo utilizando esta alternativa, é fundamental o gerenciamento do processo para evitar que as superfícies de rejeitos e/ou estéreis, que contém minerais sulfetados, fiquem expostas à condições oxidantes em presença de água. Esta medida é a mais adequada para prevenção e minimização da DAM junto com o tratamento direto (intensivo) de DAM's recém geradas, diluídas e não muito concentradas (antigas).

Assim, pesquisas sobre tratamento de efluentes contendo elevadas concentrações de íons metálicos e ânions (sulfato e molibdato) são de extrema importância e urgência, pois devido a sua alta solubilidade, toxicidade e relativa estabilidade em água, tais íons não são efetivamente removidos em processos convencionais de tratamento de efluentes (Borges, 2002).

## 2.2. A problemática ambiental associada à presença de íons sulfato

Os íons sulfato, largamente distribuídos na natureza, são constituintes de diversos minerais (mirabilita, tenardita, barita, entre outros) e podem estar presentes em águas naturais (APHA, 1998). Em efluentes aquosos com concentrações superiores a  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ , os aspectos organolépticos dessas águas são comprometidos e afetam adversamente a vida aquática. As concentrações de íons sulfato maiores que  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , se ingeridas, apresentam efeito laxativo em humanos (principalmente em idosos e recém-nascidos) e animais (EPA, 1999).

Esses íons podem ser encontrados em concentrações elevadas em efluentes mineiros, porém, de uma forma geral, pouca atenção é dada para sua remoção. Isto ocorre devido à atribuição de menores riscos ambientais e pouca exigência nos padrões de emissões de efluentes quando comparados pela acidez e metais pesados. Entretanto, órgãos ambientais responsáveis pelo controle de emissões de efluentes em corpos receptores estão restringindo as normas de emissão de íons sulfato, pois estes aumentam consideravelmente a concentração de sólidos totais dissolvidos e a acidez nos recursos hídricos dos quais são lançados.

## 2.3. Processos de tratamento de efluentes contendo íons sulfato e metais pesados

Entre os processos possíveis de tratamento de DAM, empregados pelas empresas mineradoras, estão a oxidação química, a remediação eletroquímica, a aprecipitação química com cal ou soda cáustica, a troca iônica, a biossorção, a remoção biológica, a adsorção, a osmose reversa e a evaporação (Cohen, 2006; Feng *et al.*, 2000; Mohan e Chander, 2006; Santos *et al.*, 2004). O principal objetivo desses processos é a remoção de íons de metais pesados, onde muitos apresentam altos valores de remoção (muitas vezes superiores a 98%), como por exemplo, íons cádmio, cobre, chumbo, níquel, zinco, entre outros.

A diversidade de processos empregados na remoção específica de íons sulfato é ampla, incluindo a precipitação química via adição de sais do bário ou de cálcio, tratamento por membranas (osmose reversa ou nanofiltração), colunas de troca iônica ou remoção biológica (*wetlands* ou reatores com bactérias redutoras de íons sulfato) (Silva *et al.*, 2002), porém, na sua maioria, aqueles que apresentam aplicabilidade técnica não necessariamente são viáveis economicamente. Como fatores determinantes na remoção, destacam-se as concentrações iniciais de íons sulfato, a qualidade da água tratada, a forma que os íons sulfato encontram-se, a viabilidade técnica-econômica, os custos operacionais e o

investimento inicial. Esses parâmetros são essenciais na correta seleção do processo de tratamento de efluentes que contenham íons sulfato.

### 2.3.1 Precipitação química

O processo de precipitação química no tratamento de efluentes líquidos é utilizado devido ao seu simples manejo e ao custo ser relativamente baixo (dependendo do tipo de reagente precipitante a ser utilizado). Atualmente, muitas pesquisas são direcionadas para a seleção de novos reagentes químicos, preferencialmente comerciais, que apresentem boa remoção de impurezas (poluentes) e baixa geração de lodo.

Neste contexto, os efluentes que contêm altos índices de íons dissolvidos (Fe, Mn, Zn,  $\text{SO}_4^{2-}$ , entre outros) e baixo pH, tal como as drenagens ácidas de minas (DAM), são neutralizadas usando reagentes alcalinos (cal ou carbonato de cálcio). O resultado desta neutralização é a precipitação conjunta de íons de ferro, de alumínio, de sulfato (formação de gipsita –  $\text{CaSO}_4$ ) e de outros hidróxidos metálicos (Cadorin *et al.*, 2006). Este processo de precipitação muitas vezes resulta na remoção da maioria dos íons de metais pesados dentro dos limites prescritos, mas pode gerar um efluente com elevada salinidade e, conseqüentemente, transformar em um outro problema ambiental, a redução de sais dissolvidos aos níveis aceitáveis pelas legislações. Entre os pontos mais críticos no polimento de efluentes tratados com alta salinidade estão a incidência de custo impróprio e a ineficiência de remoção concomitante de diversos íons metálicos em um único nível de pH de precipitação. O pH do meio define as concentrações das distintas espécies e define as solubilidades mínimas (e/ou precipitação) para os diferentes metais, encontrados geralmente em águas poluídas e que ocorrem em distintos valores de pH (Feng *et al.*, 2000).

Para tratamento de DAM e remoção parcial de íons sulfato, segundo INAP (2003), os processos mais conhecidos e utilizados por precipitação química estão a neutralização com cal e carbonato de cálcio, adição de sais de bário, Processo SAVMIN<sup>®</sup> e Processo CESR<sup>®</sup> (Walhalla).

#### **Processo de Neutralização com Carbonato de Cálcio/ Cal**

O carbonato de cálcio é comercializado em grande escala como reagente de neutralização de águas ácidas devido ao seu preço ser relativamente inferior ao da cal. Ainda, comparado à cal hidratada, apresenta a vantagem de gerar um reduzido volume de

lodo, porém requer um período longo da reação para tratar a água ácida, devido à solubilidade da gipsita (Feng *et al.*, 2000).

Além do processo convencional de precipitação com carbonato de cálcio ter uma cinética lenta de remoção de íons metálicos, a remoção de íons sulfato é normalmente pouco significativa. Devido a esses fatores, recentemente, um novo processo foi reportado, visando alcançar teores de íons sulfato menores que  $1200 \text{ mg.L}^{-1}$  (INAP, 2003).

A Figura 2 mostra o fluxograma desse processo, constituído pelas seguintes etapas:

1. Adição de carbonato de cálcio até a neutralização, resultando em produção de  $\text{CO}_2$  e precipitação de gipsita;
  - Tratamento com cal até pH 12, o que resulta na precipitação de  $\text{Mg(OH)}_2$  e aumento da precipitação de gipsita;
  - Ajuste de pH por carbonatação, resultando na precipitação de carbonato de cálcio.

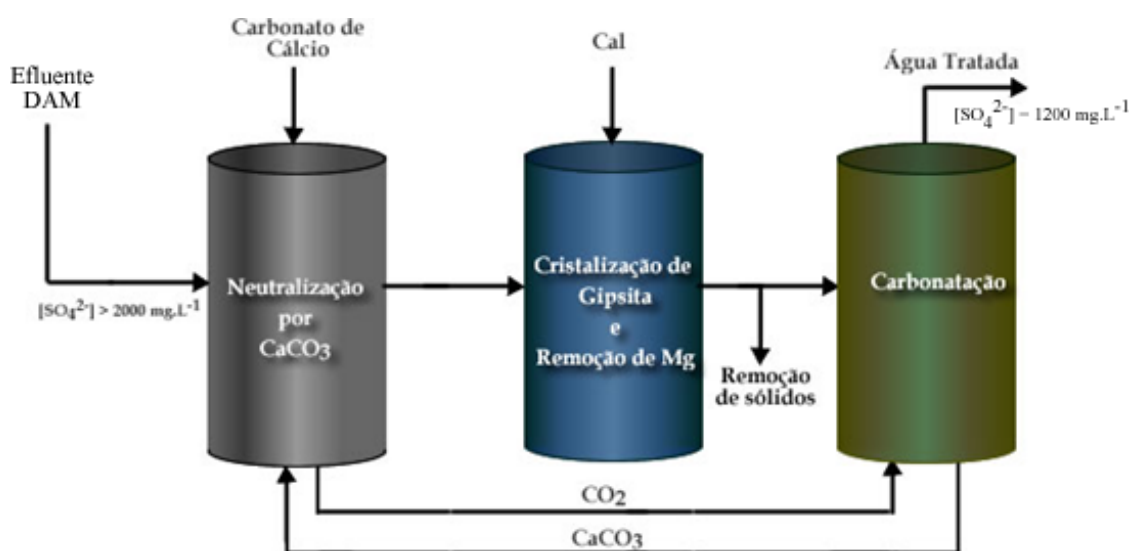


Figura 2 - Fluxograma do Processo de Neutralização por cal e calcário (INAP, 2003)

Este processo é mais eficiente na remoção de íons sulfato quando comparado com o processo de neutralização convencional (adição de cal) devido à precipitação do hidróxido de magnésio, pois de acordo com Trusler *et al.* (1988), a taxa de remoção de íons sulfato é retardada quando há presença de íons de magnésio. Outro fator diferencial que determina a eficiência desta técnica é a presença de cristais de gipsita na segunda etapa, pois de acordo com os relatos de Potgieter-Vermaak *et al.* (2006), é possível efetivar a remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  em 43% em decorrência da cristalização da gipsita. Contudo, esta técnica apenas tem grande

aplicabilidade quando o teor residual máximo de íons sulfato exigido não seja inferior a  $1200 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### **Sais de Bário**

O processo de precipitação de sulfato de bário (barita) é bastante empregado por ser eficiente na remoção de íons sulfato devido à baixa solubilidade do sal precipitado ( $\text{BaSO}_4$ ) e pelo fato de ser eficiente em um amplo intervalo de pH, este processo é largamente utilizado no tratamento de efluentes gerados em plantas de produção de gás cloro por eletrólise do cloreto de sódio. Neste método, os precipitados de  $\text{BaSO}_4$  são filtrados e dispostos como resíduo, na sua maioria, em aterros (Barr, 2001). Entre os compostos de bário mais comumente utilizados estão o  $\text{BaS}$ , o  $\text{Ba(OH)}_2$  e o  $\text{BaCO}_3$ .

Kun (1972) e posteriormente Trusler *et al.* (1991), estudaram a remoção de íons sulfato com carbonato do bário ( $\text{BaCO}_3$ ) e foram identificados três problemas: longo tempo de retenção requerido, concentrações elevadas de bário solúvel na água tratada quando dosada uma quantidade excessiva de  $\text{BaCO}_3$  (dosagem maior que a estequiométrica) e o custo elevado do  $\text{BaCO}_3$ . Porém, Maree *et al.* (2004) contornaram o problema referente ao custo elevado demonstrando que o  $\text{BaSO}_4$  poderia ser reduzido eficiente e economicamente com carvão sob circunstâncias térmicas para produzir  $\text{BaS}$ . No mesmo estudo, os autores constataram que o  $\text{BaCO}_3$  tornou-se inativo quando revestido com os precipitados de hidróxidos metálicos e conseqüentemente inviáveis para a aplicação em tratamento de DAMs.

De acordo com INAP (2003), o  $\text{BaS}$  é um dos compostos de bário mais efetivo na remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  e, portanto, geralmente aplicado quando é necessária a remoção de íons sulfato para concentrações inferiores de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ . O processo com  $\text{BaS}$  (Figura 3) é composto por reatores, forno e *Air Stripper*. O efluente bruto é tratado no primeiro reator/clarificador, onde é adicionado o sulfeto de bário e dióxido de carbono. Através do processo de precipitação, os íons sulfato são removidos como sulfato de bário. O sólido produzido (barita) é submetido a uma temperatura de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  é convertido em  $\text{BaS}$ , o que torna o processo mais viável economicamente tendo em vista que o sólido produzido é reciclado (Solari, 2006). O efluente tratado é encaminhado para o *Air Stripper*, onde é removido o  $\text{H}_2\text{S}$  (tóxico). A remoção dos íons metálicos é feita no segundo reator, onde cal é adicionada no efluente pré-tratado.



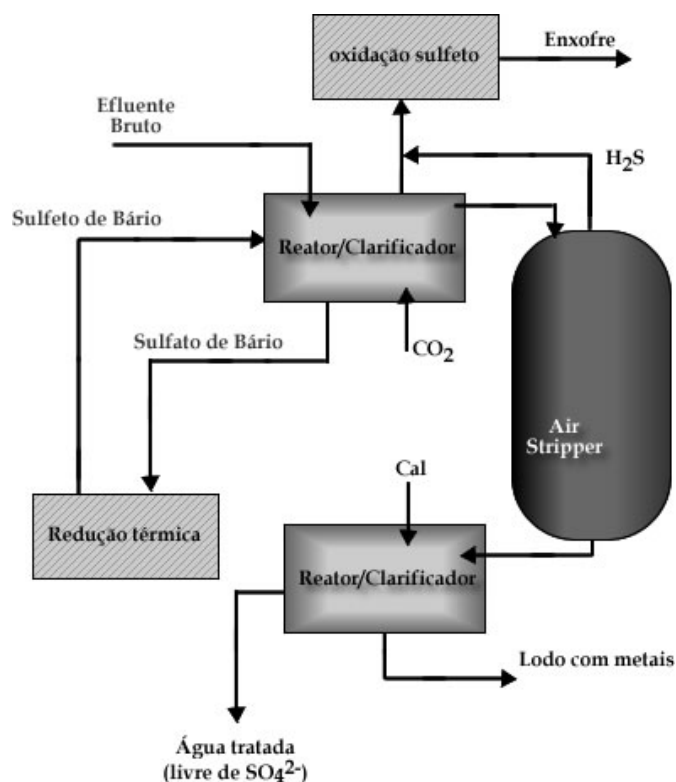


Figura 3 - Fluxograma do Processo de Precipitação por BaS (INAP, 2003)

A principal desvantagem do método com sulfeto de bário é o custo elevado dos reagentes, pois mesmo que o resíduo seja reciclado, o processo continua sendo oneroso devido ao processo de pirólise necessário. Em casos em que o resíduo sólido não é reciclado, a geração e controle de compostos de bário são necessários, pois estes resíduos são cancerígenos (Barr, 2001).

#### Processo SAVMIN<sup>®</sup>:

O processo SAVMIN (Smit e Sibilski, 2003) envolve múltiplos estágios de tratamento, detalhados na Figura 4, e divididos em:

1. Neutralização e precipitação de metais pesados (em um pH de aproximadamente 12, alcançado pela adição de hidróxido de cálcio);
- Cristalização da gipsita;
- Precipitação da etringita (remoção de íons sulfato em um pH de 11.4-12.4, alcançado pela adição do hidróxido de alumínio);

- Reciclagem do hidróxido de alumínio (desestabilização da etringita e precipitação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ );
- Precipitação da gipsita (remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  da etapa anterior) e;
- Carbonatação (adequação do pH do tratado). Todas as etapas são seguidas por processos de separação sólido-líquido (Feng *et al.*, 2000).

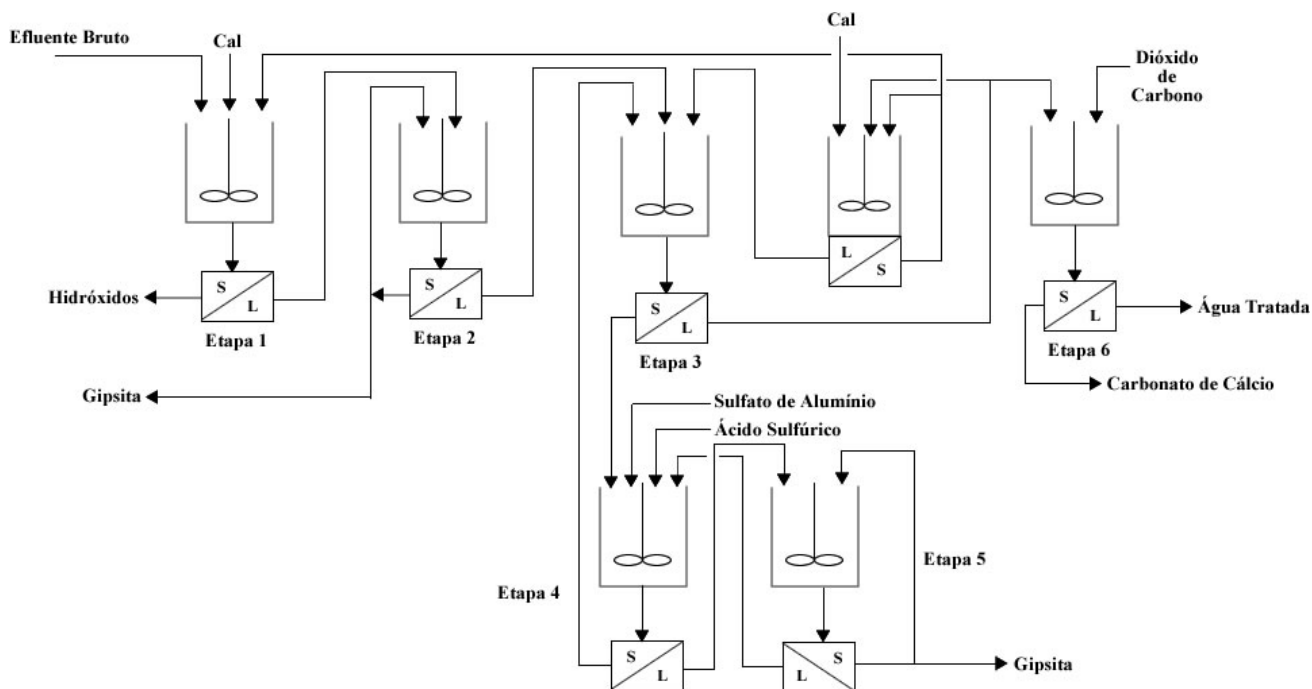


Figura 4 - Fluxograma do Processo SAVMIN® (INAP, 2003)

Assim, a primeira etapa do processo objetiva a remoção de íons de metais por neutralização com cal (pH 12,0). Após separação sólido-líquido, o líquido tratado da etapa 1 é direcionado para outro tanque (etapa 2), no qual ocorre a formação de gipsita por cristalização (neste tanque são adicionados cristais de gipsita para favorecer a formação e aumento do tamanho do cristal). Parte deste lodo, constituído basicamente de gipsita, é reaproveitado na mesma etapa. A remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  mais significativa ocorre na terceira etapa, na qual os íons sulfato (com concentrações inferiores a  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) precipitam em contato com íons de alumínio e cálcio para formar a etringita. Este mineral é composto por aluminato de cálcio sulfonado, mais especificamente  $3\text{CaO}.3\text{CaSO}_4.\text{Al}_2\text{O}_3.31\text{H}_2\text{O}$ , segue as reações detalhadas na equação (5):



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 (Equação 5) 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 (Tabela 2).

A etapa 5 é destinada para a remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  por precipitação química de gipsita das soluções supersaturadas de  $\text{SO}_4^{2-}$  (etapa 4) e reciclo do precipitado, que retorna para o tanque para auxiliar a cristalização da gipsita. O ajuste final do pH do tratado (entre 11,8 e 12,5) para o intervalo de 6,0 a 9,5 ocorre na etapa 6 via adição de dióxido de carbono, resultando em precipitados de carbonato de cálcio e hidróxido de alumínio.

Além de remover íons metálicos, este processo reduz os elevados níveis de íons sulfato para teores extremamente baixos. A maior desvantagem deste método é a elevada quantidade de lodo gerada, e o número de etapas de separação sólido-líquido (INAP, 2003 e Laubscher *et al.*, 2003).

#### **PROCESSO CERS® OU WALHALLA:**

O processo CERS® é muito semelhante ao SAVMIN®, porém difere no reagente utilizado (produto comercializado por SX-44, mais especificamente aluminato de cálcio) e por não realizar a reciclagem do lodo, torna seu custo operacional mais elevado. No entanto, segundo INAP (2003), apresenta a vantagem de além de remover íons de metais e sulfato, também remove ânions como borato, fluoreto e até 30% de cloreto e nitrato.

O processo, detalhado na Figura 5, inclui as etapas de remoção de íons de metais e sulfato, limitada na concentração máxima de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Se este valor for maior, será necessário uma etapa anterior com a formação de gipsita por adição de cal) e ajuste de pH do tratado por carbonatação.

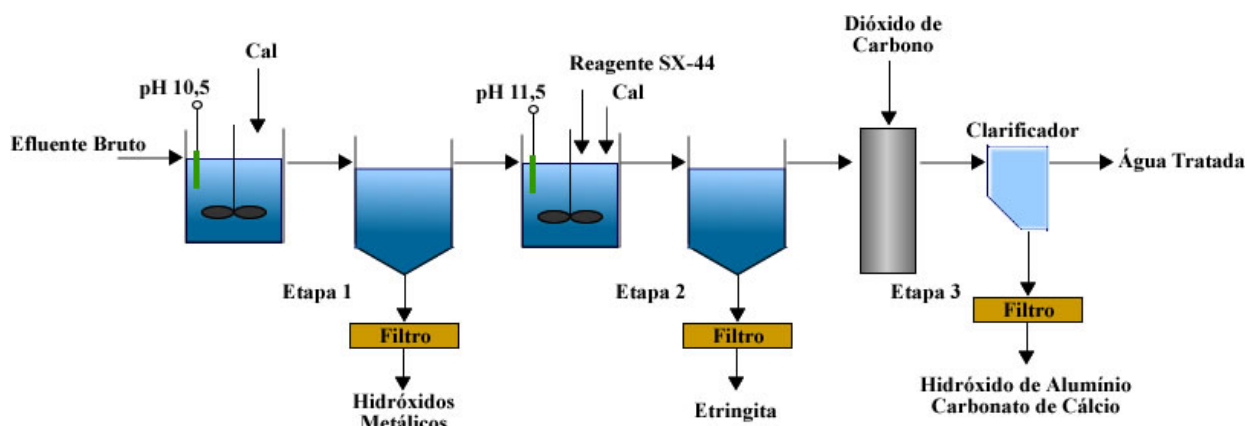


Figura 5 - Fluxograma do Processo CESR® (INAP, 2003)

As desvantagens deste processo são as mesmas do processo SAVMIN®, porém é ainda mais dispendioso por não regenerar o reagente precipitante. Entretanto, os custos de operação e instalação são menores do que os processos que utilizam membranas ou troca iônica (Tabela 2).

### 2.3.1.1 Formação da Etringita

A eficiência da remoção de íons sulfato pelos métodos SAVMIN ou CESR está restrita a formação de etringita. Portanto, o conhecimento da estruturação desse mineral e os fatores que poderiam afetar sua formação tornam-se fundamentais. A etringita é um importante componente cristalino do cimento e pode ser a principal matriz de cimentos aluminados por ser um mineral composto por aluminato de cálcio sulfonado hidratado e por proceder naturalmente em meios alcalinos como um mineral secundário em rochas ricas em cálcio e em solos alcalinos. Este mesmo mineral tem sido alvo de estudos baseados em concretos, principalmente na sua morfologia e reatividade, pois se a formação da etringita (obtida através da adição de gesso,  $\text{CaSO}_4$ , nos clínquers) não for completa durante o período de “pega”, poderá reagir futuramente com íons cálcio e sulfato presentes no meio, resultando em grandes fissuras devido a precipitação e expansão do concreto (Figura 6).

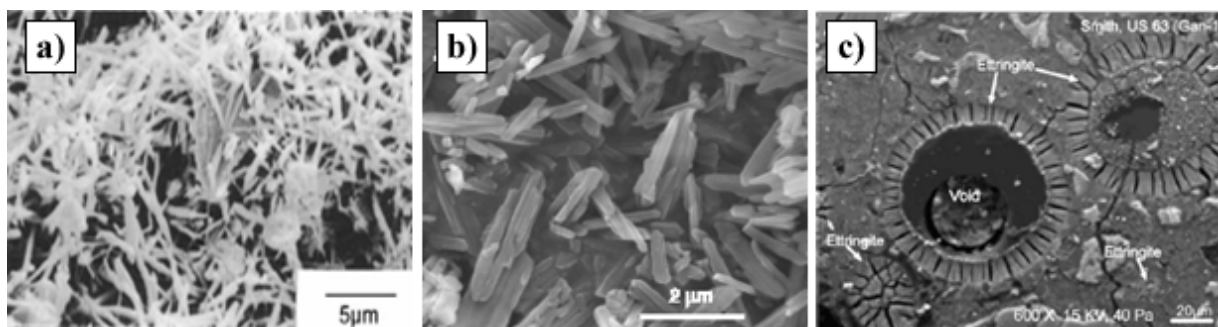


Figura 6 - (a) Fotomicrografias de MEV em amostras de cimento hidratado com o tempo de reação de 180 minutos (Sakai *et al.*, 2004); (b) Estrutura e tamanho do cristal da Etringita por fotomicrografias de MEV em sólidos secos (Baur *et al.*, 2004); (c) Fotomicrografia de MEV da etringita na deterioração de concretos (Lee *et al.*, 2005).

A etringita é caracterizada pela morfologia tipicamente composta por prismas ou cilindros, sendo que o cristal tem dois componentes estruturais distintos, onde nas colunas se encontram os cátions, tais como alumínio e cálcio, e entre as camadas, os ânions, tais como  $\text{SO}_4^{2-}$ , como mostra a Figura 7 (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2005 e Cody *et al.*, 2004).

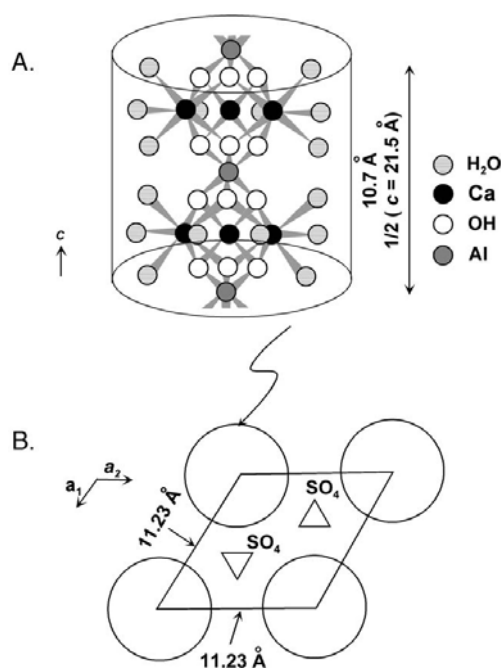


Figura 7 - Estrutura cristalina da Etringita. (A) Estrutura da coluna da etringita. A estrutura é paralela ao eixo c. (B) Vista a-b do plano. Os círculos representam as colunas da etringita; regiões entre as colunas são camadas contendo água e sulfato (Cody *et al.*, 2004)

As condições críticas para a formação de etringita são, entre outras, o pH do meio, a estequiometria, a cinética da reação e os íons presentes no sistema. Segundo Álvarez-Ayuso *et al.*, 2005; Smit e Sibilski, 2003; Laubscher, Petersen e Smit, 2003; Cody *et al.*, 2004, o

mineral é estável apenas na faixa de 10,7 a 12,5, sendo que os melhores resultados são alcançados em pH igual a 12. De outra forma, a estequiometria e cinética devem ser estudadas em cada meio, pois outros íons poderão interagir na formação do mineral.

Segundo Cody *et al.* (2004) e Baur *et al.* (2004), os íons presentes modificam a estrutura, crescimento e estabilidade do mineral, podendo inclusive ocorrer uma substituição de cátions e ânions na estrutura cristalina. Os íons cálcio podem ser trocados por Pb e Sr, íons alumínio por Cr, Si, Ti, Co, Mn, Fe, Ga e Ge. Os íons sulfato podem ser trocados totais ou parcialmente por  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^{1-}$  e  $\text{BO}_3^{2-}$ . Tais substituições tornam-se interessantes, pois facilmente íons de metais, como por exemplo, Mn e Fe, são encontrados em efluentes tipo DAM.

### 2.3.2 Separação em Membranas

Recentemente, algumas empresas vêm empregando membranas no tratamento de águas e efluentes. Os fatores relevantes que justificam esta prática atual é o acesso menos restrito às membranas, a amplitude de sua aplicação, redução nos custos de aquisição das membranas e a obtenção de resultados satisfatórios na remoção de íons dissolvidos. Entre os métodos de membranas com maior potencial e utilizados em tratamento de águas estão a Eletrodiálise e a Osmose Reversa, sendo que cada membrana é utilizada diferentemente (INAP, 2003).

A osmose reversa é uma tecnologia onde o efluente é bombeado sob a alta pressão através das membranas que permitem a permeação seletiva de água (isto é, a retenção de sais dissolvidos) desse modo produzindo água purificada e um rejeito (salmoura) (Feng *et al.*, 2000). Geralmente, a geração de rejeito varia entre 20% a 70% da vazão de entrada. A elevada quantidade de rejeito apresenta uma grande desvantagem no método, pois a gestão deste resíduo se faz necessária e, portanto, a dificuldade em tratar o efluente mais concentrado é ainda maior.

A eletrodiálise é uma tecnologia onde a água pura passa entre membranas seletivas de cátions e ânions, na presença de um campo elétrico. As impurezas (íons) são transportadas através destas membranas e concentradas em rejeitos (salmoura). Similar às particularidades da osmose reversa, os íons cálcio na água de alimentação causam a saturação das membranas, limitando desse modo a recuperação da água purificada aos níveis desejáveis (Feng *et al.*, 2000; INAP, 2003).

Apesar de serem métodos eficientes, apresentam as desvantagens de alto custo com instalação e operação (Tabela 2) e requerem ainda um excelente pré-tratamento, pois sais de cálcio e magnésio são prejudiciais, reduzindo drasticamente o período de vida útil de cada membrana. Esses fatos podem diminuir a velocidade de aplicação como processo de remoção de íons sulfato.

### **2.3.3 Troca iônica**

A tecnologia mais utilizada para tratamento de águas envolvendo troca iônica é a GYP-CIX<sup>®</sup>, no qual, diferentemente de outros tratamentos convencionais, utiliza hidróxido de cálcio e ácido sulfúrico para regenerar as resinas trocadoras de íons. Este processo é recomendado para concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  menores que  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo que para teores maiores é necessário um pré-tratamento com precipitação de gipsita.

As principais desvantagens estão na quantidade de lodo, constituído de gipsita, gerado na regeneração das resinas e o tratamento adequado desses efluentes gerados na regeneração das resinas. Os custos de implementação e operação são ainda maiores que os encontrados nos processos de precipitação química (Tabela 2).

### **2.3.4 Adsorção de ânions**

#### **2.3.4.1 Adsorção de ânions em materiais quitinosos**

Moret e Rubio (2003) desenvolveram um material quitinoso adsorvente alternativo para íons sulfato a partir da quitina. O material adsorvente utilizado foi o resíduo do processamento de camarão que, após a desmineralização, desproteínização e desacetilação, apresentou um material quitinoso com 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 com soluções sintéticas, mostraram capacidade de adsorção de  $3,2 \text{ mEq.g}^{-1}$  da quitina obtida para uma razão sólido/ $\text{SO}_4^{2-}$  de  $8,5 \text{ mg.g}^{-1}$ , tempo de contato de 15 minutos e pH de equilíbrio de  $4,3 \pm 0,3$ . Porém, a não disponibilidade atual deste material em grande escala, dificulta sua implementação na indústria.

#### **2.3.4.2 Adsorção de ânions por zeólitas naturais funcionalizadas**

Oliveira e Rubio (2007) estudaram, em nível de laboratório, a remoção de ânions sulfato e isopropilxantato via adsorção em zeólita natural chilena ativada com cátions  $\text{Na}^+$

seguida de funcionalização com íons  $Ba^{+2}$  e/ou  $Cu^{2+}$ . Os dados de equilíbrio mostraram que as zeólitas funcionalizadas (pulverizadas e floculadas), proporcionaram significativas remoções de íons sulfato ( $q_{mLangmuir}$ : 1,3  $meq.g^{-1}$  e 1,1  $meq.g^{-1}$ , respectivamente) e isopropilxantato ( $q_{mLangmuir}$ : 0,34  $meq.g^{-1}$  e 1,1  $meq.g^{-1}$ , respectivamente). Ainda, foi estudada a alternativa de reutilizar a zeólita já funcionalizada e com íons sulfato adsorvidos, proporcionando um adsorvente renovável. Esses resultados indicaram que as zeólitas ativadas e funcionalizadas apresentam uma boa alternativa para remoção de ânions, podendo ainda ser capaz de remover demais íons contaminantes.

### 2.3.5 Tratamento biológico

Os sistemas compostos por bactérias redutoras de sulfato (BRS) são promissores no tratamento da drenagem ácida da mina (DAM) através do uso de barreiras reativas permeáveis (PRB) ou em sistemas passivos *in situ*. As PRBs são instaladas no trajeto da água contaminada e são projetadas para a obtenção de águas com características físicas similares àquelas no aquífero. Esses sistemas contêm uma fonte de carbono para as BRS, uma sustentação porosa tal como a areia e o cascalho, e um reagente neutralizador tal como o calcário. Nestes sistemas passivos, quando o íon sulfato está presente no efluente, as BRS oxidam a fonte orgânica de carbono (doador de elétrons) em bicarbonato e reduz em íon sulfato (receptor do elétron) ao sulfeto de hidrogênio. O bicarbonato neutraliza a acidez e aumenta a alcalinidade da DAM e favorece a precipitação de minerais carbonatados e a produção de  $H_2S$  auxilia na precipitação de sulfetos metálicos (Zagury *et al.*, 2006). Comparado com os metagênicos, os microorganismos redutores de sulfato são muito diversos nos termos de suas possibilidades metabólicas. As bactérias redutoras de sulfato são notáveis pela conversão de íons sulfato para o sulfeto de hidrogênio que é uma substância distinta do íon sulfato devido à suas propriedades químicas e efeitos fisiológicos. Tais microorganismos podem crescer usando compostos orgânicos como fontes da energia para seu metabolismo e a maioria das espécies podem oxidar estes compostos completamente ao  $CO_2$  (Silva *et al.*, 2002).

Um outro método de tratamento inclui a canalização da DAM e a passagem por bioreatores (pilhas anaeróbicas - estruturas recheadas com o composto orgânico) no local, onde o processo de redução do íon sulfato e tratamento da drenagem ácida ocorrem exatamente antes da descarga no ecossistema circunvizinho. Existe a alternativa de tratar



DAM na fonte, onde uma carga orgânica natural é misturada com pedras salientes no local, com o objetivo de estimular condições para a redução do íon sulfato (Zagury *et al.*, 2006).

De acordo com Zagury *et al.* (2006), uma das desvantagens dos sistemas de BRS (bactérias redutoras de sulfato) é o baixo rendimento na remoção de íons sulfato devido a problemas que poderão causar no reator, tais como longo tempo de aclimação ou contaminações de outras substâncias. Outras desvantagens são: a) o controle necessário dos níveis de carbono, de nutrientes, da biomassa, e de subprodutos facilmente encontrados no metabolismo microbiano; b) formação de fluxos preferenciais, de obstrução, de compactação; e c) variação do tempo hidráulico de retenção, da qual deve também ser verificada dentro do sistema antes de selecionar a melhor mistura orgânica de carbono. Com as misturas de substratos orgânicos corretas e controlados os parâmetros que podem influenciar no processo, Zagury *et al.* obtiveram uma remoção de 94 a 99% de íons metálicos e sulfato.

Por outro lado, os processos de remoção biológica de íons dependem muito da resistência dos microorganismos associados e da tipologia do efluente. Os processos biológicos mais utilizados são Bioreatores, *Wetlands* e Barreiras Permeáveis Reativas, porém os tratamentos com *Wetlands* (ou banhados construídos) não têm sido os mais efetivos, apresentando remoção limitada dos íons sulfato (Erger, 1994). A Tabela 2 mostra, de forma comparativa, informações sobre os custos aproximados dos diferentes processos, atualmente disponíveis para remoção de íons sulfato. Segundo Cohen (2006) estima-se que cerca de US\$ 1.000.000,00 são investidos diariamente na prevenção e tratamento de DAM nos Estados Unidos.

Tabela 2 – Custos operacional e de capital dos processos de remoção de íons sulfato

Processo	$\Delta\text{SO}_4^{2-}$ , mg.L <sup>-1</sup> (1)	$[\text{SO}_4^{2-}]_R$ , mg.L <sup>-1</sup> (2)	Custo Operacional (R\$/m <sup>3</sup> ) (3)	Custo de Capital (R\$/10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /dia)	Referência
Neutralização com Cal/CaCO <sub>3</sub>	1781	1219	0,24	Baixo	INAP, 2003
Precipitação com BaS	2000	190	0,60 - 0,86	1.152.000,00	Codelco, 2006; INAP, 2003; Maree <i>et al.</i> , 2004
SAVMIN	580	69	0,41 – 0,65	744.000,00	Codelco, 2006; Smit e Sibilski, 2003; Lausbscher <i>et al.</i> , 2003
CESR	1500	190	1,90	Desconhecido	Montana Tech e Mse Technology Applications, 1999
Osmose Reversa	4807	113	2,11	1.272.000,00	INAP, 2003
GYP-CIX (Troca iônica)	4232	240	1,44	888.000,00	INAP, 2003
Bioreator	2000	198	0,15 - 0,65	576.000,00	Codelco, 2006; INAP, 2003
<i>Wetland</i>	160	1540	Baixo	Baixo	Eger, 1994
Barreiras reativas permeáveis	1660	840	72.000,00/ano	Desconhecido	INAP, 2003

(1)  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  é o diferencial entre a concentração inicial e final de íons sulfato, expresso em mg.L<sup>-1</sup>.

(2)  $[\text{SO}_4^{2-}]_R$  é a concentração residual de íons sulfato expressa em mg.L<sup>-1</sup>.

(3) 1 US\$ = R\$ 2,50

## 2.4. Processos de separação sólido-líquido

### 2.4.1 Sedimentação

A sedimentação é um processo de separação sólido-líquido que tem como força propulsora a ação da gravidade. Segundo a concentração e a tendência das partículas interagirem, existem quatro tipos de sedimentação: discreta, floculante, zonal e de compressão.

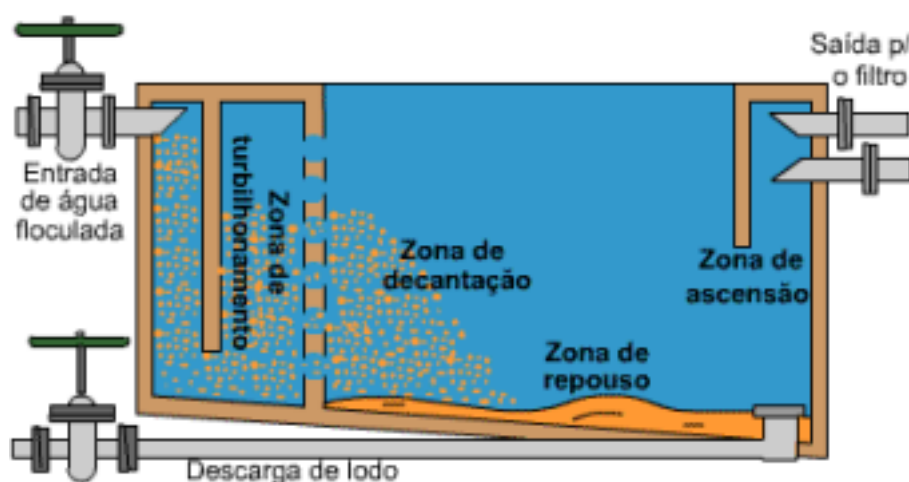
A sedimentação discreta ocorre em baixa concentração de sólidos em suspensão. As partículas sedimentam como entidades individuais, sem a interação com partículas vizinhas. A sedimentação floculante diz respeito à suspensão diluída que coalescem ou floculam durante a operação de sedimentação. Por coalescência, as partículas aumentam de massa sedimentam a taxas mais elevadas. A sedimentação zonal ocorre em concentrações intermediárias de sólidos em suspensão, no intervalo de 2 a 10 mg.L<sup>-1</sup>, na qual forças interparticulares são suficientes para retardar a sedimentação de partículas vizinhas, se unindo e tendendo a sedimentar como um único bloco. Uma interface sólido-líquido bem nítida aparece no topo da massa sedimentável e começa a descer com o tempo. A

sedimentação por compressão refere-se a sedimentação na qual a concentração de partículas é alta e ocorre apenas por compressão da estrutura.

As unidades de separação por sedimentação são denominadas sedimentadores, que poderão ser divididos em decantadores de fluxo horizontal (mais convencionais) e decantadores verticais (Carissimi, 2007).

#### 2.4.1.1 Sedimentadores de fluxo horizontal

A sedimentação com fluxo horizontal ocorre em tanques retangulares ou circulares, no qual a massa líquida se movimenta de um ponto a outro com a velocidade  $v_0$ , enquanto as partículas sedimentam com velocidade  $v_s$ . Podem ser definidas em quatro zonas em um tanque de sedimentação: a) turbilhonamento, b) sedimentação ou decantação, c) repouso ou lodos e d) ascensão, como mostra a Figura 8.



**Figura 8 – Decantador horizontal (decantador convencional em estações de tratamento de água e efluente)**

A zona de turbilhonamento ou entrada é o ponto de entrada da água após a agregação das partículas, onde ocorre certa agitação das partículas. O fluxo hidráulico normalmente apresenta um gradiente de velocidade de  $20-40 \text{ s}^{-1}$ , e passa para o tanque de sedimentação com um gradiente de velocidade menor que  $1 \text{ s}^{-1}$ , para evitar grandes perturbações nas linhas de fluxo. A zona de repouso é o local onde ocorre acumulação de lodo, e em condições ideais de operação, não sofre influência das linhas de fluxo. No entanto, essas perturbações afetam somente a massa de água que está na saída do sedimentador; em contrapartida, as da entrada podem afetar toda a massa líquida. A taxa de escoamento de um sedimentador convencional é de  $20 \text{ a } 60 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ .

### 2.4.1.2 Sedimentadores de fluxo laminar

Os sedimentadores de alta taxa são um aperfeiçoamento dos sedimentadores desenvolvidos na década de 10, com fundos múltiplos, que surgiram baseados em experiências desenvolvidas por Hazen, que mostraram que a eficiência do tanque de sedimentação dependia de sua área e não da profundidade. Dessa forma, uma subdivisão horizontal produziria uma superfície dupla para receber os sedimentos, em lugar de uma única, e duplicaria a capacidade de trabalho. Assim, se o tanque fosse interceptado por uma série de bandejas horizontais, em grande número de células de pouca profundidade, haveria um grande aumento de eficiência de sedimentação (Carissimi, 2007). A Figura 9 mostra os aspectos construtivos e detalhamento de um sedimentador laminar.

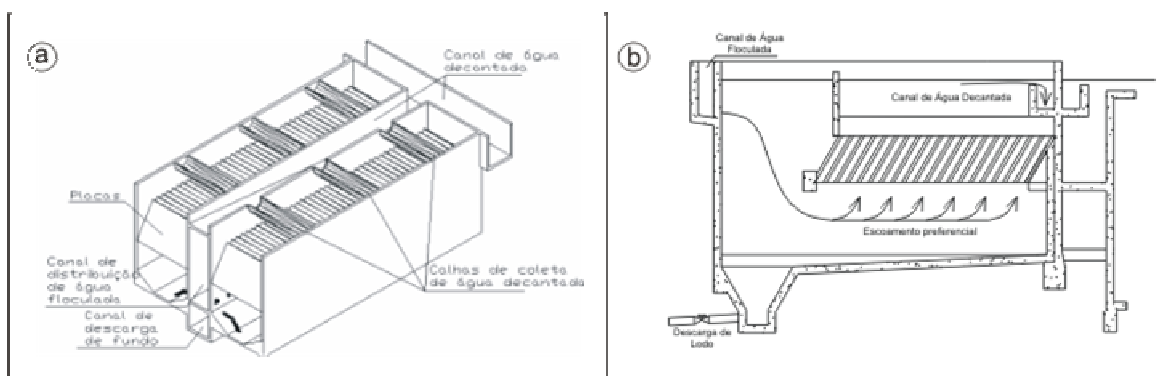


Figura 9 – Sedimentador laminar – a) perspectiva, b) vista anterior

### 2.4.2 Flotação convencional

Os processos de flotação podem ser classificados de acordo com o método de geração de bolhas. Baseado nesses métodos convencionais de geração de bolhas tem-se os seguintes processos de flotação: Eletro-flotação, Flotação por Ar Dissolvido (FAD) e Flotação por Ar Induzido (FAI).

#### 2.4.2.1 Eletro-flotação

A Eletro-flotação é um método no qual as bolhas são geradas pela eletrólise da água, que flui entre dois eletrodos, sendo reduzida para hidrogênio no cátodo e oxidada em oxigênio no ânodo. Esse processo consiste em quatro etapas básicas: i) geração das bolhas de gás, ii) contato entre as bolhas de gás e as partículas (ou gotas de óleo), iii) adsorção das bolhas de gás na superfície das partículas, e iv) bolhas de gás e as partículas (ou gotas de óleo) ascendem para a superfície. A taxa de flotação depende de muitos parâmetros, tais como: densidade da corrente, tensão superficial entre a água, as partículas e as bolhas de

gás, o diâmetro das bolhas de gás, o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas, de tempo de residência da água na célula eletrolítica e no tempo de flotação, potencial zeta da partícula e bolha de gás, temperatura e pH (Carissimi, 2007; Rubio *et al.*, 2002).

#### 2.4.2.2 Flotação por Ar Dissolvido

O processo de flotação é conhecido há mais de um século na área de minero-metalúrgica e se encontra totalmente incorporado na maioria dos processos extrativos e de beneficiamento de minerais (Tessele *et al.*, 2004; Tessele *et al.*, 2005). Por outro lado, a flotação, principalmente a Flotação por Ar Dissolvido (FAD), é uma das técnicas de separação sólido-líquido que vem ganhando espaço no cenário dos processos de tratamento de efluentes, como um processo de descontaminação de águas pela remoção de poluentes, tais como pequenas partículas e/ou colóides, íons, precipitados, macromoléculas, microorganismos, fibras, algas e outros materiais da água. Entretanto, a FAD pode ser considerado como um processo eficiente, prático e confiável na remoção de óleos e graxas, químicos, solventes, sólidos ultrafinos e coloidais, para reduzir DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) e no espessamento de lodos (Féris e Rubio, 1999; Teixeira e Rosa, 2007; Van Hee *et al.*, 2006; Zouboulis e Avranas, 2000).

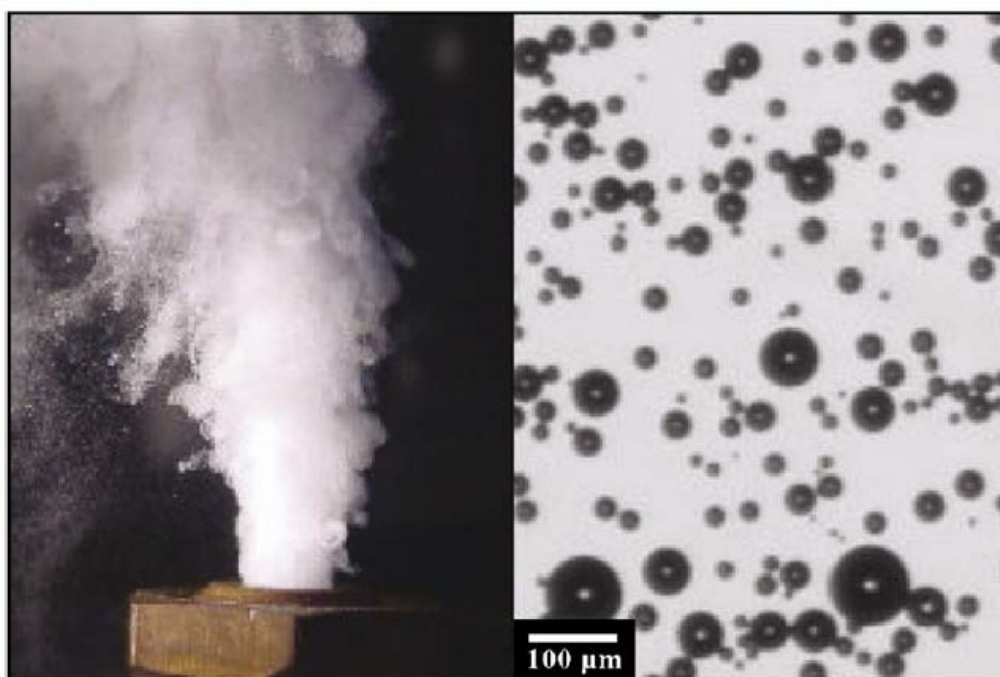
A flotação fundamenta-se no processo de separação de partículas (ou agregados) ou gotículas via adesão a bolhas de ar, pela incorporação dessas no interior de flocos ou por simples arraste hidrodinâmico. As unidades formadas (flocos) por bolhas e partículas (ou gotículas) apresentam uma densidade aparente menor do que no meio aquoso e “flutuam” ou “flotam” até a superfície de um reator (célula de flotação) ou interface líquido/ar, onde são removidos (Tessele *et al.*, 2005).

A flotação aplicada no setor minero-metalúrgico difere-se muito da flotação aplicada no tratamento de efluentes. As principais diferenças entre esses dois tipos de flotação são (Rubio *et al.*, 2002):

- Distribuição no tamanho de bolhas. Para flotação de minérios (partículas finas) o diâmetro das bolhas é de 300 a 1500  $\mu\text{m}$ . A FAD apresenta bolhas com diâmetro de 20 a 100  $\mu\text{m}$ ;
- Tamanho da partícula a ser flotada. Para flotação de minérios, entre 10 a 150  $\mu\text{m}$ . A FAD de 1 a 50  $\mu\text{m}$  (partículas não floculadas) ou flocos de 1 a 5 mm (com polímero);

- A FAD não é eficaz na separação de sólido/líquido em efluentes que contenham altas concentrações de sólidos ( $> 4\%$  p/p) devido à capacidade de carregamento de bolhas (*lifting power*).
- Tipo de separação. Sólido/sólido/líquido em processos mineiros e sólido/líquido, sólido/líquido1/líquido2 ou líquido/líquido em tratamentos de efluentes.

A FAD apresenta mecanismos de formação de bolha distintos da flotação convencional e caracteriza-se pela geração e utilização de microbolhas (20-100  $\mu\text{m}$ ), que são formadas pelo processo de cavitação da água saturada com ar a alta pressão (3 a 5 atm) (Figura 10). A cavitação é obtida através de dispositivos, tais como constrições do tipo venturi ou “nozzles”, válvula agulha ou placas de orifício, que ocasionam quedas de pressão bruscas e formam as microbolhas (Rodrigues e Rubio, 2007).



**Figura 10 – Microbolhas em meio aquoso e imagem digital de microbolhas efetuadas no LTM-BSizer (Rodrigues e Rubio, 2007)**

Em comparação com processos convencionais de clarificação de águas (como por exemplo, a sedimentação) para abastecimento, a FAD apresenta uma série de vantagens relacionadas com a versatilidade operacional, melhor clarificação da água e maior adensamento de lodo, aliados à elevada capacidade de tratamento e ao rápido *start-up* (Féris e Rubio, 1999). Além disto, a FAD requer, em geral, emprego de menores concentrações de

coagulantes e/ou floculantes, o que reduz ainda mais custos operacionais com produtos químicos e disposição do lodo (Tessele *et al.*, 2005).

Apesar de todas estas vantagens, somente a partir da década de 90 os engenheiros e projetistas da área de saneamento no Brasil passaram a estudar o uso da FAD. As principais pesquisas realizadas ao longo destes anos relacionadas com o uso da FAD em tratamento de águas abrangeram áreas como a modelagem matemática do processo, concepção e projeto de câmaras de saturação de baixo custo, a otimização da dosagem de produtos químicos (coagulantes e floculantes) via determinação de curvas de flotação em escala de laboratório, obtenção de maior número de bolhas em pressões de saturação abaixo de 3 atm via uso de surfactantes no saturador, desenvolvimento de flotadores lamelares de alta taxa e filtração dos produtos (Féris e Rubio, 1999; Tessele *et al.*, 2005). Sendo assim, a FAD vem sendo aplicada nos programas de despoluição da baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, dos rios Pinheiros e Tietê e do lago do Ibirapuera, em São Paulo e, atualmente, estudada e aprimorada para a sua aplicação no tratamento de efluentes industriais, em especial da indústria mineral (Rubio *et al.*, 2002).

### **Parâmetros de projeto e principais fatores que influenciam na eficiência da FAD**

Um dos principais parâmetros que controlam e limitam a eficiência na FAD é a pressão de saturação, no qual define o número de bolhas que será gerado (Rodrigues, 2004). Embora, outros parâmetros tais como dispositivo redutor de pressão (nozzles) e tipo (design) de tanque de flotação também limitam a eficiência da flotação por FAD.

#### **1. Geração de água supersaturada**

A formação da bolha em sistemas de flotação é conseguida por meio da saturação com ar do afluente (saturação total) ou de uma parcela de efluente clarificado (a ser recirculado, posteriormente). A geração de água supersaturada é efetuada via vaso saturador ou bomba de microbolhas (Figura 11). Nesses dispositivos ocorre a dissolução do ar na água, sendo, portanto, a etapa que controla a disponibilidade de bolhas na flotação. São comumente utilizados sistemas de dissolução de ar tais como injeção de ar na bomba centrífuga prévia ao saturado, injeção de ar comprimido a pressão constante no saturador através de difusores imersos na água, uso de saturadores com leito (utilizado em escala industrial onde a água é percolada através de anéis de Rashig, saturando sob uma atmosfera de ar a pressão constante) ou ainda por uso de bombas saturadoras que são compostas por rotores

específicos que possibilitam através de aletas a compressão do ar, e conseqüentemente, a dissolução do ar na água (Figura 12).

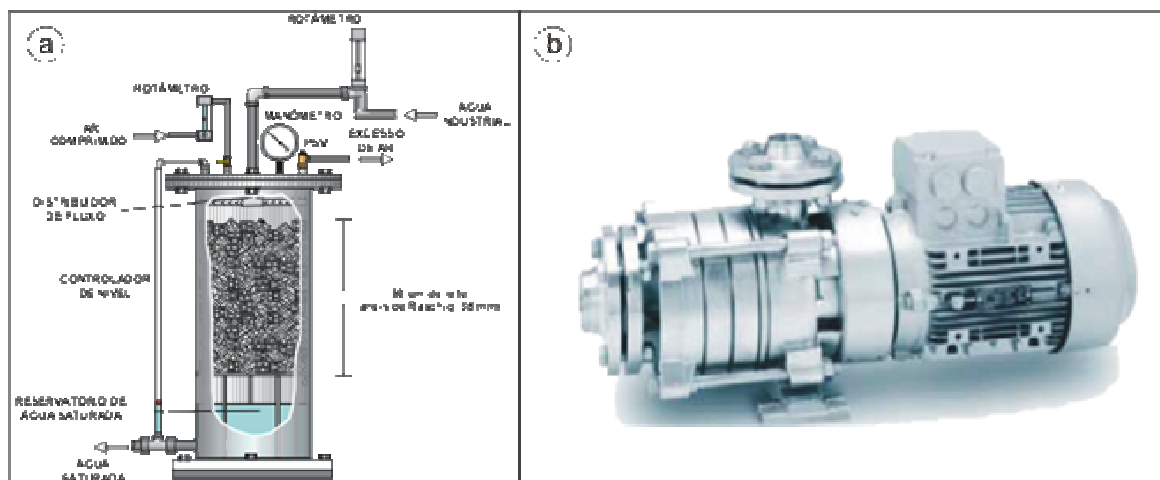


Figura 11 – Dispositivos de saturação de água – a) vaso saturador, b) bomba de microbolhas.



Figura 12 – Bombas de microbolhas

A quantidade teórica de ar que pode ser dissolvido na água é determinada pela lei de Henry-Dalton (Equação 7), a qual estabelece que a solubilidade de um gás num líquido é proporcional à pressão à qual foi submetido o líquido.

$$X = P \times H \quad (7)$$

Onde,

X = fração molar de equilíbrio do ar em solução (sua solubilidade)

P = pressão parcial na fase gasosa

H = constante de proporcionalidade ou constante de Henry (valor de 24,3 mg.L<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> para a temperatura de 20°C)



As pressões usadas normalmente em FAD variam entre 3 e 5 atm, faixa na qual apresenta viabilidade técnica-econômica, porém, na prática, a quantidade de ar dissolvido depende da eficiência do sistema de dissolução do ar utilizado (design do saturador) e do tempo de saturação.

Estudos mostram que a eficiência de saturação não é a mesma predita na lei de Henry, onde o máximo obtido é em saturadores compostos por leite é de 90%, sendo ainda os mais eficientes (Rubio et al, 2002), pois sob pressão absoluta de aproximadamente 5 atm, o ar no vaso saturador apresenta cerca de 88% de nitrogênio, 9% de oxigênio e 3% de outros gases. A concentração de ar num vaso saturador é definido pela Equação (8).

$$C_{sat} = E \times H \times P \quad (8)$$

Onde,

$C_{sat}$  = concentração de saturação do ar no vaso saturador na pressão P (mg.L<sup>-1</sup>)

E = eficiência do vaso saturador (geralmente, 90%)

H = constante de proporcionalidade ou constante de Henry (valor de 24,3 mg.L<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> para a temperatura de 20°C)

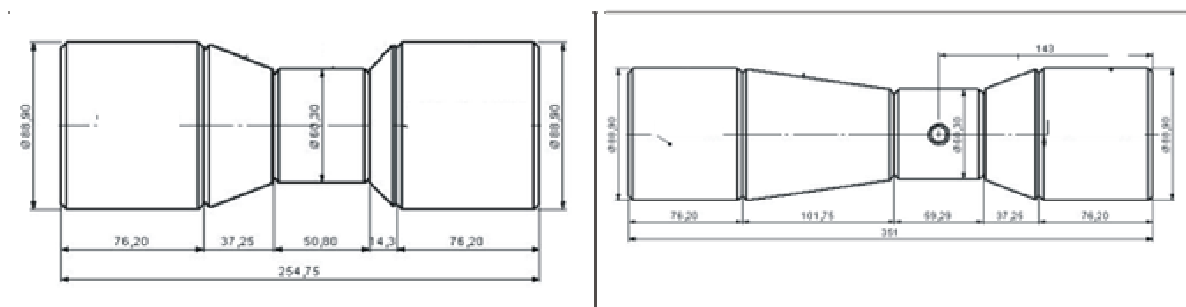
P = pressão absoluta no interior do vaso saturador (atm)

O saturador no sistema FAD comanda sua eficiência e, portanto, quanto maior a pressão no saturador, maior será a eficiência da FAD, mas não a eficiência econômica, pois pressões acima de 6 atm não apresentam ganho significativo na geração de bolhas. Segundo Féris (1999), o uso de surfactantes no saturador pode ser empregado para a finalidade de obter maior número de bolhas em pressões de saturação abaixo de 3 atm (redução da tensão superficial menor), o que representa em menores custos para o processo FAD. Porém, esta técnica apresenta a desvantagem de geração de biofilmes (biocamada de fungos).

## 2. Constrição de pressão (“Nozzle”)

A formação de microbolhas na FAD é o resultado da cavitação da água saturada com ar a altas pressões quando ocorre a brusca queda de pressão no estreitamento do dispositivo redutor de pressão e o aumento da velocidade linear na constrição. Entre os equipamentos mais utilizados como dispositivos redutores de pressão estão as válvulas agulha que desempenham satisfatoriamente suas funções em escala industrial, porém em experimentos em bancada é mais utilizado uma válvula esfera com uma placa de orifício (agindo como constrictor) por apresentar maior agilidade no processo de despressurização da água

supersaturada de ar. Outro dispositivo que também tem larga aplicabilidade na geração de microbolhas são os tubos de venturi e seus detalhes construtivos, principalmente o ângulo do cone divergente, têm influência na distribuição de número de microbolhas (inferior a 120  $\mu\text{m}$ ) conforme mostra a Figura 13.

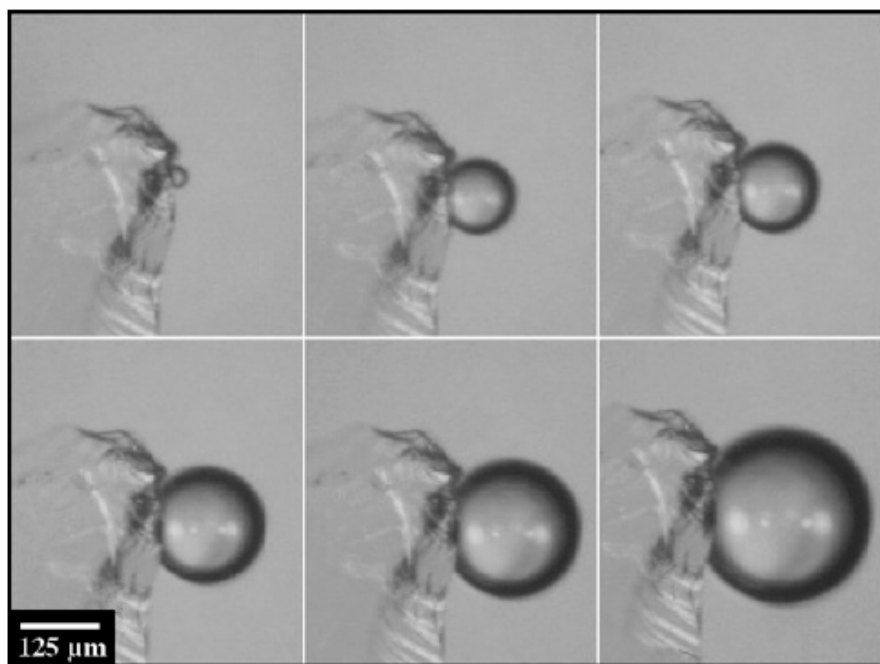


**Figura 13 – Modelos de tubo Venturi para geração das microbolhas**

O número de bolhas formadas em um determinado volume de água é em função das características físicas do sistema (pressão de saturação, temperatura, tipo de válvula) e das características físicas do efluente (tensão interfacial). O regime de fluxo após a constrição são fatores críticos no crescimento e tamanho final da bolha, onde tubulações longas e com elevado diâmetro após a constrição não são aconselháveis pois permitem a coalescência das bolhas, necessitando, portanto, o uso de tensoativos para impedir tal fenômeno. Logo, para não reduzir a eficiência da geração de microbolhas é necessário manter tubulações e conexões com diâmetros estreitos e uma distância mínima entre o saturador e o constritor e entre a válvula e o tanque de flotação.

### 3. Mecanismos de geração de microbolhas

O processo de formação de microbolhas envolve duas etapas: nucleação e crescimento. A nucleação é o primeiro estágio da cavitação, que consiste na formação dos primeiros núcleos de gás. Dois tipos de nucleação de bolhas podem ser distinguidos conforme a forma de ocorrência: na fase homogênea (líquida) ou sobre uma superfície sólida (fase heterogênea). As microbolhas formadas aderem-se às partículas gerando um agregado bolha-partícula cuja densidade é menor que a fase contínua e ascende até a superfície do líquido, constituindo o produto flotado (Figura 14).



**Figura 14 – Nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo recoberta por dodecilamina (coletor) (Rodrigues e Rubio, 2007).**

#### 4. Tanque de flotação

O aprimoramento no design dos tanques de flotação auxiliam na eficiência da FAD pela otimização da zona de contato bolha/partícula e zona de escoamento. Equipamentos de 1ª Geração ainda são bastante utilizados, porém apresentam inconvenientes como excessiva largura na zona de captura de partículas (possibilidade de, ao longo do percurso, as bolhas não carregarem mais os sólidos e conseqüentemente sedimentarem), zona de contato partícula/bolha composta por uma parede retilínea, a qual impede a direção do fluxo das bolhas e presença de zonas mortas. O design dos tanques de 2ª Geração apresentam instalações mais compactas (estreitas), compostas por lamelas que dificultam a passagem dos sólidos para o clarificado e zona de contato bolha/partícula otimizada pela inclinação da parede divisória, facilitando o fluxo. Neste sentido, as de 3ª geração ainda mostram maior eficiência e alta taxa de aplicação (máximo de  $40 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) na separação sólido-líquido, o design desta célula inclui zona de captura profunda e os filtros são substituídos por cilindros perfurados que direcionam o fluxo do líquido (saída do efluente tratado por fluxo laminar). Células de 4ª geração são unidades de FAD em cocorrente (cocco-daff). Neste tipo, a zona de captura desaparece e o sistema de injeção de microbolhas se situa no meio do tanque de separação. A eficiência nos tanques de flotação poderá ser aprimorada via injeção de bolhas intermediárias.

### **2.4.2.3 Flotação por Ar Induzido**

O processo de flotação por ar induzido (FAI) foi introduzido no tratamento de efluentes oleosos no final dos anos 60, entretanto, vem sendo usado no beneficiamento de minérios desde 1900. Esse sistema consiste de uma câmara de flotação e um sistema impulsor de alta velocidade de rotação, que cisalha o ar formando bolhas com diâmetro entre 400 a 2000  $\mu\text{m}$ . O regime hidrodinâmico turbulento, a alta cinética de flotação e a elevada razão ar/líquido são as principais características do processo FAI.

A diferença fundamental entre os sistemas de FAD e FAI é o mecanismo no qual as bolhas de ar são introduzidas no líquido. No sistema FAI padrão, o impulsor, girando a alta velocidade, induz uma grande quantidade de ar na suspensão, produzindo bolhas de um tamanho maior que as produzidas na FAD. No sistema FAD, as bolhas são geradas pela supersaturação de ar na água. Outra diferença entre estes sistemas é que a FAI pode ser caracterizada como um dispositivo de condições hidrodinâmicas turbulentas, baixo tempo de detenção e que emprega quantidades elevadas de ar. No sistema FAD, as condições hidrodinâmicas são pacíficas, o tempo de detenção é maior e utiliza-se um volume relativamente pequeno de ar (Rosa, 2002).

## **2.5. Panorama atual das plantas de tratamento de efluentes mineiros**

As atividades mineiras, neste caso a extração e beneficiamento de carvão, exercem atualmente elevado impacto ambiental, pois geram grande volume de efluentes ácidos (drenagem ácida de minas), sendo muitas vezes a área destinada para as bacias de contenção maior ou de igual tamanho da área de extração (Figura 15). Além dos custos operacionais e investimentos com o tratamento desses efluentes, a mineradora é responsável pela recuperação da área total degradada, isto é, reabilitar as áreas das bacias de contenção e das cavas (no caso de minas de céu aberto) ou dos túneis (minas subterrâneas).



**Figura 15 – Vista aérea de uma mina de extração de carvão (Mina Esperança/Fontanela)**

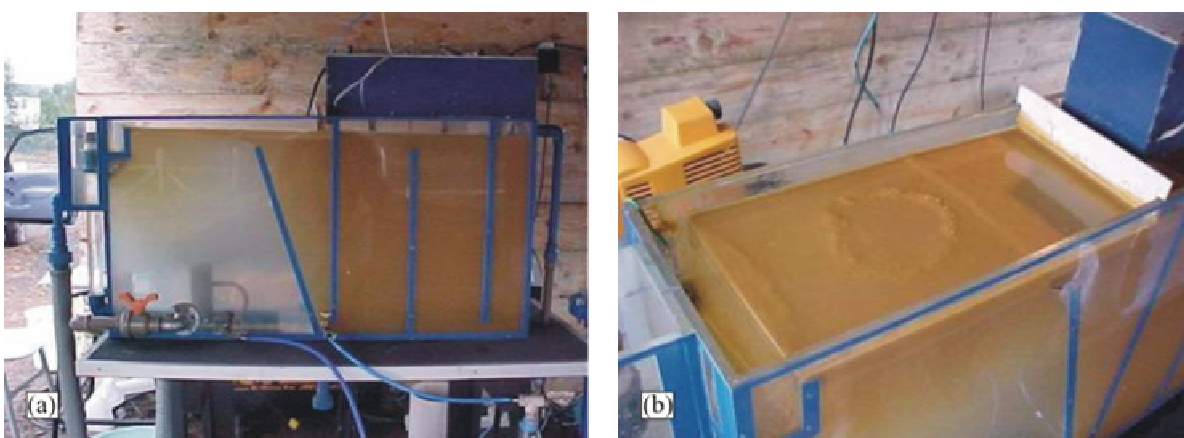
Embora a necessidade de tratamento de DAM's tenha sido observada de longa data, apenas em meados de 2003 entrou em operação a primeira ETDAM (Estação de Tratamento de Drenagem Ácida de Minas) de carvão no Brasil (na empresa Metropolitana) com capacidade de tratabilidade de 10 a 20  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Esta ETDAM inclui o processo de neutralização da DAM com cal, precipitação, floculação e flotação, dos flocos, com microbolhas (FAD), sendo possível reciclar para o processo 100% da água tratada.

Como todo projeto de engenharia e dimensionamento correto de estações de tratamento de efluentes, esta ETDAM passou pelas etapas de experimentos em escala bancada e posteriormente em escala piloto. Isto é necessário, antes da implantação da escala industrial, para a avaliação das efetividades técnica e econômica do tratamento. Sendo assim, o projeto da estação de tratamento piloto (correspondente a uma vazão de  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) foi avaliada no local (Figura 16), a fim de atender os parâmetros da engenharia conceitual, na qual considera as zonas mortas dos equipamentos, design e melhoria contínua do processo, variações sazonais *in situ* e entre outros.



**Figura 16 – Estação piloto de FAD na empresa Metropolitana – (a) local de coleta de DAM; (b) ETDAM piloto**

A partir dos ensaios e resultados obtidos na planta piloto (Figura 17), foi avaliado o desempenho do processo e definido os custos de implementação e operação em escala industrial e a seleção dos equipamentos (compressor, motores, bombas, tubulações, válvulas, controladores de nível, controladores de pressão, medidores de pH, tanques, saturador, entre outros).



**Figura 17 – Tratamento de efluentes ácidos de minas via precipitação-floculação e flotação por ar dissolvido (ensaios na estação piloto de FAD na empresa Metropolitana)**

Com os resultados positivos da estação piloto que comprovaram a tratabilidade do efluente e a disponibilidade de água de processo para reciclo, a ETDAM-FAD foi projetada e implementada na Empresa Metropolitana, no local definido como Caixa de Embarque (Figura 18).



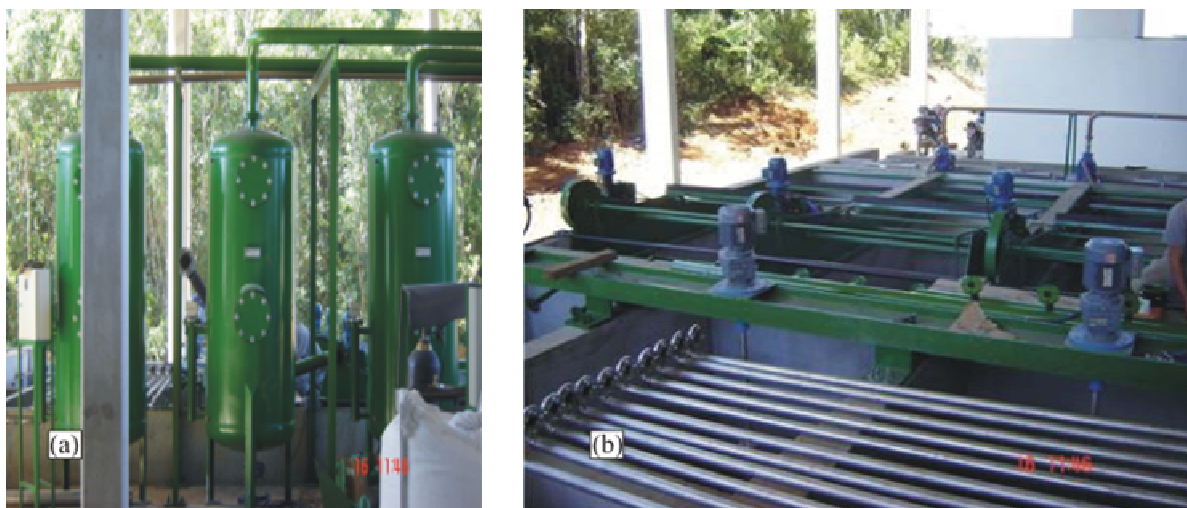


**Figura 18 – ETDAM Caixa de Embarque (capacidade para tratar 10 a 20 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>)**

Em 2007, a mesma empresa, construiu a segunda planta, agora de elevado porte, com capacidade para 250 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> (Figura 19). Esta segunda ETDAM, situada na Mina Esperança – Fontanela, também seguiu os mesmos passos do projeto anterior (ETDAM da Caixa de Embarque) e, inclusive, o tratamento também opera nas mesmas condições de tratabilidade: neutralização com cal, precipitação de contaminantes, floculação e remoção sólido-líquido via flotação por ar dissolvido.

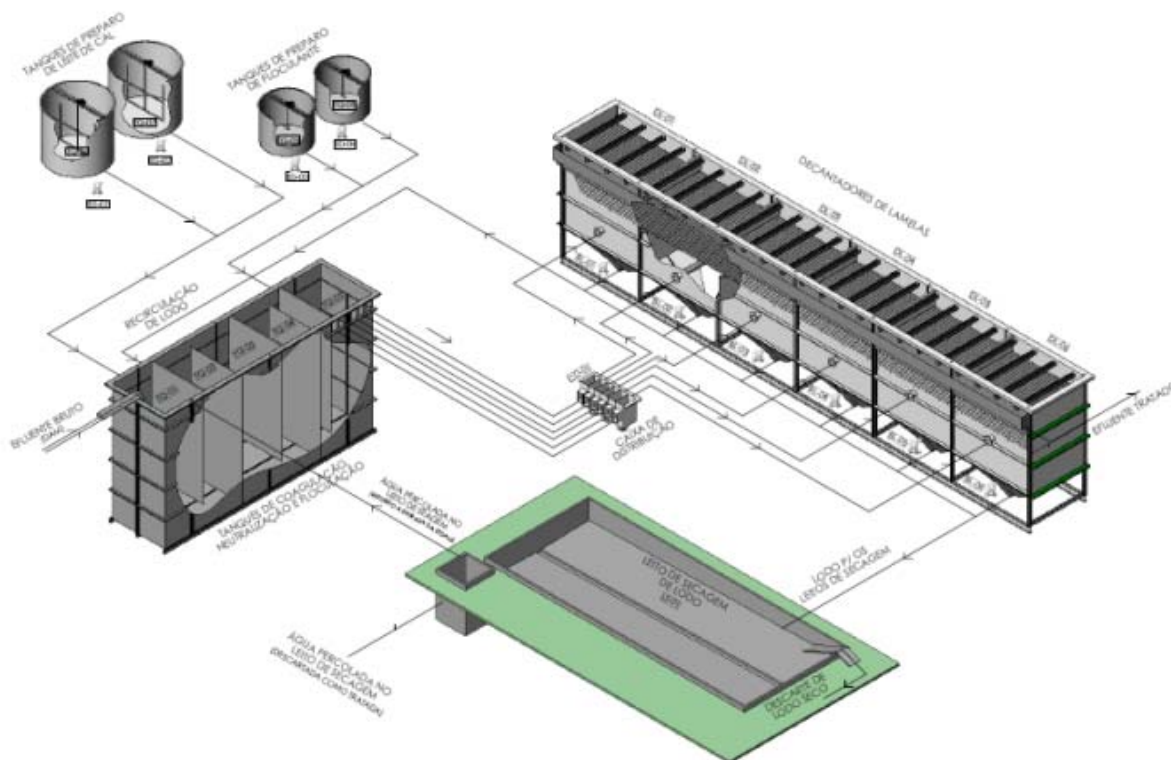


**Figura 19 – ETDAM-FAD da mina de Fontanela com capacidade para 250 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>**



**Figura 20 – ETDAM Mina Esperança-Fontanela. (a) vasos de saturação e (b) Tanques de neutralização e floculação**

Em 2007 também, surge a primeira planta ETDAM-SL (Estação de Tratamento de Drenagem Ácida de Minas por Sedimentação Lamelar) onde se permuta a flotação pela sedimentação lamelar. Esta ETDAM-SL tem capacidade de  $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  e o tratamento constitui-se de neutralização, precipitação, floculação e sedimentação lamelar (Figura 21).



**Figura 21 – Desenho do projeto de adequação da ETDAM-SL da Carbonífera Cooperminas**



Esta primeira ETDAM-SL surgiu devido à problemas operacionais que a planta já existente apresentava. O projeto inicial (Figura 22) contemplava uma capacidade de tratamento de  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  e um custo operacional estimado em R\$ 0,70 (setenta centavos) por  $\text{m}^3$  tratado.



**Figura 22 – Projeto inicial da ETDAM Cooperminas – (a) Vista geral da ETDAM, (b) Vista dos decantadores, (c) Vista superior dos decantadores (Piso superior da ETDAM) e (d) Vista do tanque de lodo e filtro prensa (Piso superior da ETDAM)**

Os problemas constatados na ETDAM existentes foram:

1. Capacidade de tratamento máxima obtida de apenas  $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
2. Vazão que a empresa necessitava tratar era de  $200 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
3. Geração de lodo era de cinco vezes maior que a prevista no projeto
4. O custo de tratamento foi de R\$ 7,00 (sete reais) por  $\text{m}^3$  tratado, ou seja, dez vezes mais que o previsto inicialmente.

Para a resolução dos problemas apresentados na ETDAM foi efetuado um projeto de readequação e ampliação da mesma. A implementação do uso de cal hidratada e floculante (Figura 23) reduziram os custos de tratamento (para R\$ 0,40 por m<sup>3</sup> tratado) e ainda efetivaram a posterior separação sólido-líquido via sedimentador de lamela.



**Figura 23 – Tanques de adição de cal hidratada e floculante na ETDAM-SL Cooperminas**

Outra readequação que otimizou a taxa de aplicação da ETDAM-SL foi a distribuição do fluxo nos seis decantadores já existentes, conforme mostra a Figura 24, , e a aplicação de lamelas nos sedimentadores (Figura 25).



**Figura 24 – Distribuição do fluxo nos seis decantadores existentes**



**Figura 25 – Alocação das lamelas nos decantadores existentes e detalhamento das lamelas tubulares**

Para o desaguamento do lodo gerado, foram projetados e construídos leitos de secagem (Figura 26). Conseqüentemente, o custo com transporte para disposição deste resíduo sólido foi reduzido por apresentar menor umidade.



**Figura 26 - Construção de leitos de secagem do lodo**

O uso de sedimentadores lamelares como alternativa no espessamento de lodo tem demonstrado vantagens perante outros processos convencionais aplicados, tais como bacias de sedimentação e espessador tipo Dorr. A Tabela 3 mostra os valores referente a área necessária e taxa de aplicação de cada alternativa, mostrando que o espessador tipo Dorr ocupa 2,4% da área das bacias de sedimentação e o espessador de lamelas ocupa 26,5% da área do espessador tipo Dorr, logo uma área muito inferior às bacias de sedimentação (2%). Outra vantagem do espessador de lamelas é o elevado potencial de aplicação ( $5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ),

sendo, portanto, igual a taxa de aplicação de flotadores por ar dissolvido de segunda geração que apresentam taxas de 5 a 8  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

**Tabela 3 – Dimensionamento (área necessária) e taxas de aplicação de alternativas para espessamento de lodo**

Alternativa	Áreas de sedimentação, %	Taxa de aplicação, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
Bacia de sedimentação	100	0,08
Espessador tipo Dorr	8	1
Espessador de Lamelas	2	5

**Tabela 4 – Dados dos processos de flotação e sedimentação lamelar para plantas com capacidade de tratamento de 250  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$**

Parâmetros	Flotação	Sedimentador de Lamelas
Concentração de sólidos no lodo gerado, % p/v	2-3	6-8
Capacidade de tratamento, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	9	5
Tempo de residência total, min	40	90
Custo operacional, US\$/ $\text{m}^3$	0,4	0,2
Custo de investimento, US\$/ $\text{m}^3$	3000	1900
Consumo de energia, kWh/ $\text{m}^3$	0,4	0,2
Área total planta, $\text{m}^2$	600	450

Como prospectiva, para os anos de 2008 e 2009 serão projetadas duas ou três ETDAM-SL visando os processos de neutralização, precipitação, floculação e sedimentação lamelar.

## 2.6. Reúso de água

O conceito de que a água é um recurso barato, uma fonte ilimitada e prontamente disponível não corresponde às circunstâncias atuais (Mann, 2003; Casani *et al.*, 2005), pois a disponibilidade de água de alta qualidade e apropriada para qualquer uso está diminuindo. Esta baixa disponibilidade ocorre principalmente em áreas áridas e semi-áridas, encontradas em países como Israel e aproximadamente metade dos países europeus, especialmente Chipre, Bulgária, Malta, Bélgica, Espanha, Alemanha e Itália (Downward e Taylor, 2006; Bixio *et al.*, 2006).

A escassez de água disponível de alta qualidade e, conseqüentemente, o racionamento de água tem como principais causas o consumo excessivo e a descarga desnecessária de água, fatores que podem ser minimizados consideravelmente por meio do reúso de água. O reúso é definido quando ocorre o aproveitamento de águas previamente utilizadas, uma ou mais vezes, em alguma atividade humana, para suprir as necessidades de outros usos benéficos, inclusive o original. O reúso pode ser direto ou indireto, bem como decorrer de ações planejadas ou não planejadas (Mancuso e Santos, 2003). Ainda, de acordo com a Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES), o reúso de águas se classifica também em duas grandes categorias: reúso potável e reúso não potável. Apesar de existir a classificação de reúso potável, normas como a NBR 13.969/97, mais especificamente no item 5.6, restringem o uso de esgoto tratado de origem essencialmente doméstica ou com características similares para fins que exigem qualidade de água não potável, porém sanitariamente segura. Esses usos são: irrigação dos jardins, lavagem de pisos e dos veículos automotivos, na descarga dos vasos sanitários, na manutenção paisagísticas dos lagos e canais com água, na irrigação dos campos agrícolas, pastagens, etc. Portanto, a aplicabilidade de uma gerência de recursos de águas para sistemas de irrigação na agricultura se torna essencial, no que concerne em aspectos ecológicos e econômicos em muitos países (Casani *et al.*, 2005; Rebhun, 2004).

Entre os maiores potenciais de reúso, e de acordo com a atual legislação brasileira, estão os que empregam esgotos tratados para:

- i. Irrigação de parques e jardins públicos, centros esportivos, campos de futebol, quadras de golfe, jardins de escolas e universidades, gramados, arvores e arbustos decorativos ao longo de avenidas e rodovias, irrigação de áreas ajardinadas ao redor de edifícios públicos, residenciais e industriais;
- ii. Reserva de água de proteção contra incêndios, sistemas decorativos aquáticos, tais como fontes e chafarizes, espelhos e quedas d'água;
- iii. Descarga sanitária em banheiros públicos e em edifícios comerciais e industriais;
- iv. Lavagens de veículos (aviões, trens, caminhões e ônibus);
- v. Controle de poeiras em obras de execução de aterros, terraplanagem, mineração;
- vi. Aumento de volume de córregos, sangas, pequenos arroios, lagoas.
- vii. Na construção civil, em operações de cura de concreto, e para estabelecer umidade ótima em compactação de solos (Mancuso e Santos, 2003).

Devido à falta de critérios e padrões de qualidade, órgãos ambientais optaram por suposições conservadoras, o que conduz a não permissão de reutilizar águas para os mais diversos fins. Enquanto não existe um regulamento único para reúso de água, alguns países adotam seus próprios critérios e padrões de qualidade, conforme apresentado na Tabela 5.

**Tabela 5 – Principais critérios e padrões de qualidade empregados em países da Europa (Bixio *et al*, 2006)**

<b>País</b>	<b>Tipo de Critério</b>	<b>Comentários</b>
Bélgica	Proposta Governamental Aquafin (2003)	Baseada nos regulamentos do órgão ambiental da Austrália.
Chipre	Padrões Provisionais	Critérios de qualidade para a irrigação mais restrita que os padrões do WHO ( <i>World Health Organization</i> ).
França	Decreto 94/469 3 (1994) – Art. 24 e Circular DGS/SD1.D./91/nº 51	As duas referências são referentes a reúso na agricultura.
Itália	Decreto do Ministério de Meio Ambiente 185/2003	Padrões de qualidade de reúso de água para: agricultura, uso não-potável e industrial. Possibilidade para que as autoridades regionais mudem alguns parâmetros.
Espanha	Lei 29/1985, BOE n. 189, 08/08/85 e Decreto real de 2473/1985	Em 1985, o Governo indicou o reúso de água como possibilidade, porém não definiu parâmetros. Um projeto de legislação foi emitido em 1999, com padrões para possíveis 14 aplicações de água tratada.

Em contrapartida, por não existir uma legislação brasileira que explicitamente revogue o reúso de água para fins potáveis, subentende-se pela análise da Resolução N° 54 de 28 de novembro de 2005 que o reúso potável não está autorizado no Brasil, restando apenas o reúso não potável como prática nas indústrias. Como exemplos, existem alguns projetos de reutilização de água (empresas como Bayer, Rhodia e Braskem) empregando sistemas avançados de tratamento de seus efluentes para possibilitar uma economia de aproximadamente 30% nos custos com água. Com base na estatística atual, estima-se que em um futuro próximo, estações de tratamento de água para reúso poderão ser altamente lucrativas e não estarão limitados apenas no reúso direto. Assim, existirão efluentes tratados e reutilizados no processo original ou em aplicações “menos nobres”, como lavagem de pisos e equipamentos ou em reposição de torres de resfriamento e expandirão para o chamado reúso indireto, onde ocorre captação de águas já poluídas e serão tratadas para uso industrial (Furtado, 2005).

Com a busca das empresas por redução dos custos com água, observa-se um aumento do reúso de água mais acelerado, sobretudo após aprovação do plano nacional de cobrança de água que entrou em vigor ainda em 2006. Aprovado em dezembro de 2005, o plano

permite a tributação, pelos Estados ou municípios, sobre a captação de água em rios e aquíferos e pelo descarte dos efluentes (quando com qualidade inferior à captada) de indústrias e companhias de saneamento e a partir de 2010, a nova tributação será estendida também a produtores agrícolas (responsáveis por 65% do consumo da água). O acréscimo do custo da água refletirá também nas companhias de saneamento, pois essas repassarão na tarifa a nova cobrança sofrida, e nas indústrias que hoje captam, e não pagam por água de poço ou de rio, passarão a ser taxada diretamente. O projeto prevê o pagamento máximo de 1 centavo de real (R\$ 0,01) por m<sup>3</sup> de água captada e valor limite semelhante para o efluente lançado. Com a finalidade de tornar o reúso mais lucrativo, algumas empresas de saneamento, como a Ecosama e Sabesp, estão oferecendo água de reúso para fins não potáveis com valores entre R\$ 0,10 a R\$ 1,20 por m<sup>3</sup>.

Além de apresentar vantagens econômicas, o reúso de águas também demonstra ter atrativos no que se refere ao cenário ambiental, devido aos altos níveis de poluição constatados recentemente e pelo fato que os regulamentos de descarte de água se tornaram gradativamente mais restritos (Toze, 2006). Neste sentido, descargas de efluentes, tratados ou não tratados, no ambiente, particularmente em corpos receptores tais como lagos, rios e oceanos, podem causar a degradação severa da água. A degradação é frequentemente relacionada à presença dos nutrientes orgânicos e inorgânicos, que podem causar problemas como a eutrofização e crescimento de algas e insetos. Exemplos de grande impacto ambiental podem ser observados em diversos países, incluindo o Brasil, devido ao aumento do consumo de água pelo setor agrícola e a alta taxa de crescimento populacional (Toze, 2006; Casani *et al.*, 2005; Souilah *et al.*, 2004, Souza *et al.*, 2006).

### **2.6.1 A problemática do reúso de águas contendo íons sulfato**

Ao mesmo tempo em que surge a demanda e a necessidade em reutilizar a água, é também necessária a existência de novas tecnologias para que atendam os parâmetros requeridos em algumas atividades de reúso de águas. Por exemplo, os íons sulfato têm de ser controlados nas águas reusadas para fins (entre outros) de irrigação de lavouras e solos (salinidade e acidez) (Bixio *et al.*, 2006).



A Tabela 6, apresenta a situação dos limites específicos para íons sulfato, de forma mais detalhada.

**Tabela 6 - Limites para íons sulfato conforme tipo de reúso utilizado**

<b>Tipo de reúso</b>	<b>Limite permitido</b>	<b>Observações</b>
Urbano (para uso não potável)	Sem restrições.	Irrigação de parques, jardins públicos, centros esportivos, campos de futebol, quadras de golfe, gramados, árvores e arbustos decorativos ao longo de avenidas e rodovias, reserva de proteção contra incêndios, sistemas decorativos aquáticos: fontes e chafarizes, espelhos e quedas d'água, descarga sanitária em banheiros públicos e em edifícios comerciais e industriais, lavagens de trens, caminhões e ônibus, controle de poeiras em obras de execução de aterros, terraplanagem, mineração. Construção civil, incluindo operação de cura de concreto, e para estabelecer umidade ótima em compactação de solos.
Irrigação agrícola	Não há controle para íons sulfato, apenas controle de sólidos totais dissolvidos, abaixo de 500 mg.L <sup>-1</sup>	Irrigação para todos os tipos de plantas.
Recreacional, para enchimento de lagos de contato primário e paisagísticos	250 mg.L <sup>-1</sup> , para águas doces de classes 1, 2 e 3.	Segundo Resolução CONAMA N°. 274/2000, não há limites para este parâmetro. Segundo Resolução CONAMA N° 357/2005, a classificação do rio não poderá ser modificada.
Industrial, para torres de resfriamento com recirculação	200 mg.L <sup>-1</sup>	Acima deste valor, apresenta efeito de incrustação e corrosão.
Industrial, para outros usos	Sem restrições	Poderá ser utilizada na lavagem de peças e equipamentos, principalmente nas indústrias mecânica e metalúrgica, irrigação de áreas verdes de instalações industriais, lavagens de pisos e veículos e processos industriais, exceto os que contêm restrições.
Reúso para alimentação de animais	250 mg.L <sup>-1</sup>	Em valores mais elevados, conforme gosto amargo, odor e efeitos laxativos.
Reúso para aumento de vazões de rios	250 mg.L <sup>-1</sup>	
Disposição de efluentes	Sem restrições	Nada consta nas legislações CONAMA N° 357/2005 e Decreto N° 14.250/1981 (FATMA) para o controle de concentração de íons sulfato para descarte de efluentes.

Entre os problemas associados ao reúso de água não potável estão, principalmente, os custos elevados de sistemas duplos de distribuição, dificuldades operacionais e riscos potenciais de ocorrência de conexões cruzadas. Os custos, entretanto, devem ser considerados em relação aos benefícios de conservar água potável e de, eventualmente, adiar ou eliminar a necessidade do desenvolvimento de novos mananciais para abastecimento público (Mancuso e Santos, 2003).

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais e Reagentes

Os ensaios de precipitação química e flotação foram realizados com três tipos de efluentes, dois sintéticos (simulação de efluentes com íons sulfato e molibdato) e amostras de Drenagem Ácida de Mina (DAM), de uma mina extinta de Santa Catarina.

O efluente sintético foi produzido a partir do sal sulfato de sódio (de Pureza Analítica, Merck®) e do sal molibdato de amônio (Pureza Analítica, Vetec), com concentrações máximas de 1800 mg.L<sup>-1</sup> e 750 mg.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e de 2 mg.L<sup>-1</sup> de MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com o intuito de realizar estudos preliminares e analisar a eficiência de remoção de íons sulfato e molibdato com os diversos métodos.

A amostra de efluente correspondeu a uma DAM de uma mina carbonífera desativada (extinta), localizada na região de São Simão, na cidade de Criciúma/SC - denominada de amostra do ponto SS-16 (Figura 27). As concentrações iniciais de íons nessas amostras (coletadas mensalmente), são aproximadamente (valores médios) de 710,1 mg.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2,2 mg.L<sup>-1</sup> de Mn, 30,9 mg.L<sup>-1</sup> de Al, 2,1 mg.L<sup>-1</sup> de Fe e pH 3



**Figura 27 – Ponto SS-16 do efluente DAM em estudo**

As alternativas empregadas neste estudo diferem no tipo e na quantidade de reagente, pH e entre outros aspectos. O principal fator de diferenciação é o pH do meio, onde as alternativas foram classificadas em tratamento em meio ácido (pH 4,5) e em meio alcalino (pH 12). Os diferentes tipos de reagentes utilizados para o tratamento desses efluentes mineiros (DAM) são constituídos por sais de alumínio - na forma de policloreto de alumínio (PAC - Panamericana®) e aluminato de potássio (Alupan K - Panamericana®), hidróxido de

cálcio (cal calcítica - Cobrascal<sup>®</sup>), hidróxido de sódio (soda cáustica - Carbocloro<sup>®</sup>) e floculante não-iônico (Qemifloc<sup>®</sup> PWG 1020). No estudo, não houve qualquer especificação restrita ao uso desses reagentes, com exceção do hidróxido de cálcio - especificamente utilizado no tratamento em meio alcalino (segunda alternativa) – com a composição mínima de 98% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , não sendo possível utilizar outro tipo de cal, como, por exemplo, a cal dolomítica, composta por íons magnésio e cálcio.

Sais de alumínio como o policloreto de alumínio, denominado também de PAC, são produtos em uso crescente em estações de tratamento de água e efluentes, devido as suas propriedades de polimerização e de não reduzir a basicidade do meio. O PAC é um produto intermediário do processo de hidrólise do  $\text{Al}(\text{III})$ , em condições apropriadas. A reação do cloreto de alumínio e soda propicia a formação de PAC com os parâmetros de controle das concentrações de alumínio e soda, do pH do meio, velocidade de agitação, temperatura, taxa de injeção básica, tempo de contato, etc. As características do PAC 1018 são de 16% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (p/p), peso específico de  $1,35 \text{ g.cm}^{-3}$ , cor âmbar e pH de 1,5. Além do PAC 1018, outro sal de alumínio, o aluminato de potássio, também denominado com o nome comercial de Alupan K<sup>®</sup>, foi utilizado. O Alupan K foi obtido pela reação de alumina e hidróxido de potássio, resultando em um reagente químico de alta basicidade (com pH maior que 11) e devido a essa característica foi selecionado. Demais especificações são 22% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (p/p), peso específico de  $1,16 \text{ g.cm}^{-3}$  e cor amarela.

Na separação dos sólidos, gerados nas distintas formas de tratamento de DAM, foram utilizadas membranas filtrantes com diâmetro de poros de  $0,45 \mu\text{m}$  (Schleicher&Schuell<sup>®</sup>/ME-25), auxiliadas por filtração com bombas à vácuo (Fabbe Primar<sup>®</sup> modelo 141) em conjunto com filtros de acrílico (Micro Filtration Systems<sup>®</sup>).

Nos estudos de separação sólido-líquido por floculação/flotação, foi utilizado o floculante não-iônico Qemifloc PWG 1020, com concentrações que variaram de 5 a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ainda, na primeira alternativa, foi necessário o emprego de um coletor (hidrofobizante superficial), o oleato de sódio (Vetec<sup>®</sup>) na concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A unidade de laboratório de FAD (Flotação por Ar Dissolvido) compreende um vaso saturador, agitador magnético (Marconi<sup>®</sup>), agitador mecânico (Fisaton<sup>®</sup>) e célula de flotação (Figura 31). Outros equipamentos auxiliares foram uma balança analítica (Sartorius<sup>®</sup> -

modelo BP2105), medidor de pH (Analion<sup>®</sup> - modelo PM608), titulador automático (Metrohm<sup>®</sup> - modelo 702 SM Titrino) e turbidímetro (HACH<sup>®</sup> - modelo 2100).

Nos ensaios de reutilização do lodo alcalino como coagulante, para o efeito neutralizador, foram utilizados efluentes mineiros extremamente ácidos, apresentando 5000 mg.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 50 mg.L<sup>-1</sup> de Fe, 7,2 mg.L<sup>-1</sup> de Mn e pH 2,3.

### 3.2. Métodos

As alternativas estudadas foram as seguintes:

1. Alternativa baseada na precipitação e co-precipitação de íons sulfato em meio ácido (pH 4,5), empregando soda e policloreto de alumínio (PAC 1018);
2. Alternativa baseada na formação de etringita com o emprego de cal calcítica, PAC 1018 e aluminato de potássio (Alupan K) em pH 12. Após os ensaios em efluentes sintéticos, as alternativas foram aplicadas em amostras de DAM.

#### 3.2.1 Planejamento do estudo experimental

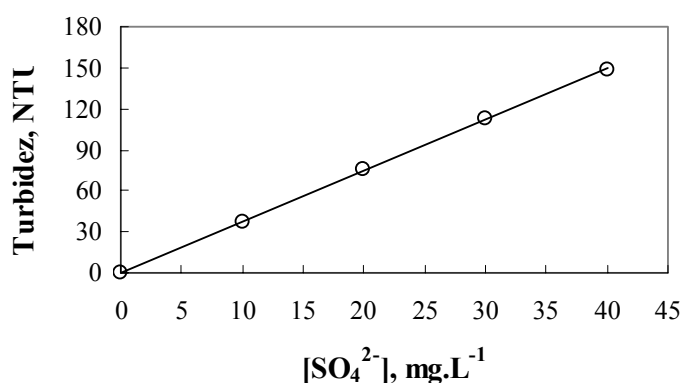
Em função dos objetivos de estudo desta dissertação definiram-se as variáveis de resposta como sendo as concentrações de íons sulfato, molibdato e manganês no final do processo. Tal escolha priorizou os critérios e padrões de emissão da Resolução N<sup>o</sup> 357/05 para lançamento em rios de Classe II, que são: 250 mg.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,1 mg.L<sup>-1</sup> de Mn<sup>2+</sup>.

Uma vez conhecida as variáveis de resposta de interesse, listou-se o conjunto dos parâmetros de processo que afetam as mesmas: pH, concentração de reagentes, modo de agitação, processo de separação sólido-líquido e tempo de residência. Deste conjunto elegeram-se os fatores controláveis, que são ensaiados no experimento: pH, concentração e tipo de reagentes e tempo de residência. O fator mantido constante durante os ensaios foi o modo de agitação (agitação mecânica).

#### 3.2.2 Análises químicas

Os efluentes coletados na entrada da mina abandonada (Ponto SS-16) foram caracterizados pelos parâmetros de pH, concentração de íons sulfato, manganês, cobre, ferro e alumínio, sólidos totais e sólidos totais dissolvidos conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

A concentração de íons sulfato em solução, em todos os estudos, foi determinada via método turbidimétrico (APHA, 1998), que consistiu na formação de um precipitado insolúvel de  $\text{BaSO}_4$  em meio ácido, pela adição de  $\text{BaCl}_2$  à solução. A absorção de luz da suspensão do precipitado coloidal estabilizado por um reagente condicionante foi medida em um turbidímetro (Hach<sup>®</sup>) e a leitura em NTU (unidade nefelométrica de turbidez) foi transformada em  $\text{mg.L}^{-1}$  através de uma curva de calibração (Figura 28). Acima de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ , é recomendada a diluição da amostra devido à instabilidade da suspensão. O erro experimental da análise foi de  $2,0 \pm 0,5\%$ .



**Figura 28 - Curva de calibração para a análise de íons sulfato. Soluções padrões a partir de sulfato de sódio.**

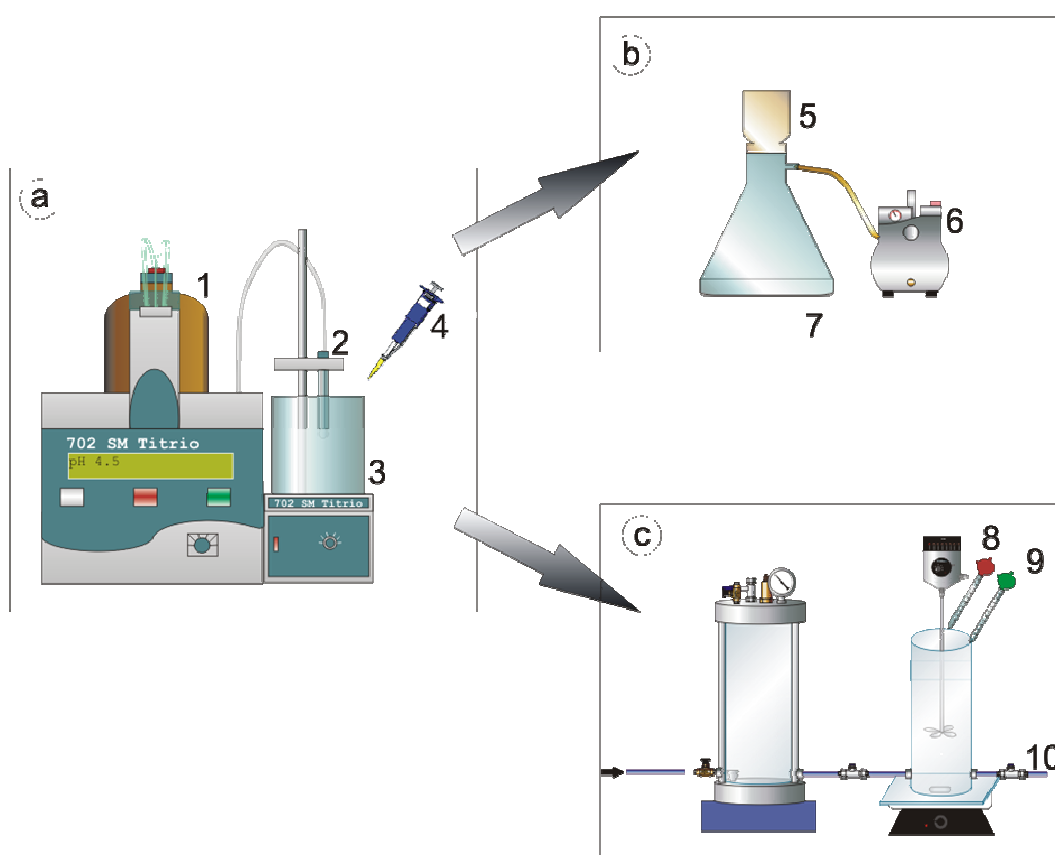
A determinação da concentração de molibdênio foi realizada pelo método colorimétrico, empregando um fotômetro de absorção molecular Photometer SQ 118 (Merck) a 405 nm (Eizavi, 1982). O método baseia-se na atuação do molibdênio como catalisador da oxidação de KI por  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante um intervalo de tempo rigorosamente controlado, sendo a interferência de  $\text{Fe}^{3+}$  anulada pela complexação com  $\text{NH}_4\text{F}$  e a curva de calibração foi obtida pela utilização de solução padrão de molibdênio da Merck. O erro experimental da análise é de 5%.

A concentração de íons cloreto em solução foi determinada pelo método argentométrico (APHA, 1998). Em uma solução neutra ou levemente alcalina, o cromato de potássio pode indicar o ponto final da titulação de íons cloreto com nitrato de prata. O cloreto de prata é precipitado quantitativamente antes da formação de cromato de prata (vermelho). O erro experimental da análise é na ordem de 2%.

Outros íons tais como alumínio, ferro e manganês foram determinados pelo espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN® - modelo SpectrAA 110 AAS) de acordo com os procedimentos de APHA (1998).

### 3.2.3 Alternativa 1 – precipitação/co-precipitação em meio ácido

Os estudos de tratamento em meio ácido foram efetuados nos dois tipos de efluentes (sintético e DAM) com concentrações iniciais de 680–1800 mg.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Amostras de 100 mL de efluente foram tratadas pela adição de PAC 1018 e NaOH. O parâmetro principal de controle neste método foi o pH de 4,5, segundo os experimentos efetuados por Costa e Rubio (2004) (Figura 29).



**Figura 29 – Esquema do tratamento de DAM em meio ácido. a) Ajuste em pH 4,5 no titulador automático: 1) Solução de NaOH 20%; 2) Eletrodo do medidor de pH; 3) Efluente a ser tratado (sintético ou amostra de DAM SS-16 ); 4) Adição de PAC pela micropipeta. b) Separação sólido-líquido via microfiltração: 5) Copo de acrílico para microfiltração; 6) Bomba de vácuo; 7) Filtrado (efluente tratado). c) Separação sólido-líquido via flotação por ar dissolvido em escala bancada: 8) Adição de flocculante não-iônico (Qemifloc PWG 1020); 9) Adição de oleato de sódio; 10) Saída do efluente tratado.**

A separação sólido-líquido foi avaliada em dois métodos, a microfiltração e a FAD. O primeiro método (microfiltração) foi efetuado por membranas de 0,45 µm com o auxílio de

uma bomba a vácuo. Alíquotas do filtrado foram coletadas para as análises de concentração residual de íons sulfato e manganês. No segundo método foi empregado o sistema de FAD em escala de laboratório, envolvendo as etapas de floculação e flotação. Para analisar os parâmetros de flotação (taxa de aplicação e turbidez residual) foi empregado oleato de sódio, modificador (hidrofobizante) superficial.

### 3.2.3.1 Método Ferron

O método aplicado neste trabalho para a especiação de alumínio em cada sistema de tratamento (PAC, PAC+soda e PAC+soda+sulfato) foi o que emprega o reagente Ferron (*8-Hydroxy-7-iodo-5-sulfonic acid*), que atua diferentemente com cada espécie de alumínio. Após um determinado período de reação do Ferron com as distintas espécies, são medidos seus valores de absorvância (Xu, 2004). Baseado neste método, a distribuição das espécies segue a seguinte terminologia: (1)  $Al_a$  para espécies monoméricas, das quais formam complexos solúveis; (2)  $Al_b$  são os oligômeros e polímeros que cristalizam lentamente e o; (3)  $Al_c$ , que representam as espécies coloidais, reagem rapidamente, formando precipitados (Akitt, 1982; Parthasarathy, 1985).

Os estudos de especiação foram efetuados em três meios de tratamento distintos. O primeiro constituiu a adição de 1,5 mL PAC 1018 em 1 L de água de deionizada, o segundo foi adicionado o mesmo volume do primeiro em 1 L de água destilada, porém com adição de soda até atingir o pH 4,5 (com o uso do titulador automático). O terceiro tratamento constituiu na adição de PAC 1018 (1,5 mL) em 1 L de efluente sintético com  $1800 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $SO_4^{2-}$ .

### 3.2.3.2 Adição de soda (hidróxido de sódio)

Como parâmetros secundários de controle na remoção de íons sulfato, no tratamento em meio ácido, foram empregados dois métodos de adição ou injeção: Injeção básica instantânea (IBI) e Micro-injeção básica (MIB).

Na IBI, concentrações de 40 a  $2500 \text{ mg.L}^{-1}$  de NaOH, foram adicionadas imediatamente na solução contendo PAC 1018 e íon sulfato. No caso da MIB, foi utilizado o titulador automático (Metrohm® - modelo 702 SM Titrimo), nas mesmas dosagens aplicadas anteriormente e em taxas de titulação básica de 0,08 e  $0,80 \text{ mL.min}^{-1}$  respectivamente.



### 3.2.4 Alternativa 2 – precipitação/co-precipitação em meio alcalino

As amostras de efluente sintético e de DAM, com concentrações no intervalo de 680–1800 mg.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, foram tratadas utilizando sais de alumínio (PAC 1018 e/ou Alupan K<sup>®</sup>) e Ca (OH)<sub>2</sub> (Figura 30). A dosagem dos reagentes foi definida a partir da razão estequiométrica de 0,83:0,19:1 (Ca:Al:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), obtida de acordo com a equação 5. O pH foi mantido em aproximadamente 12, valor de maior estabilidade da etringita. Além do controle das concentrações de reagentes, foi monitorada a cinética de reação para formação da etringita (10 - 240 min) e após este tempo determinado, o sólido foi separado via FAD, sendo coletado tanto o produto flotado (lodo) quanto o “clarificado” para caracterização e posterior análise das concentrações residuais de íons sulfato, ferro, alumínio e manganês.

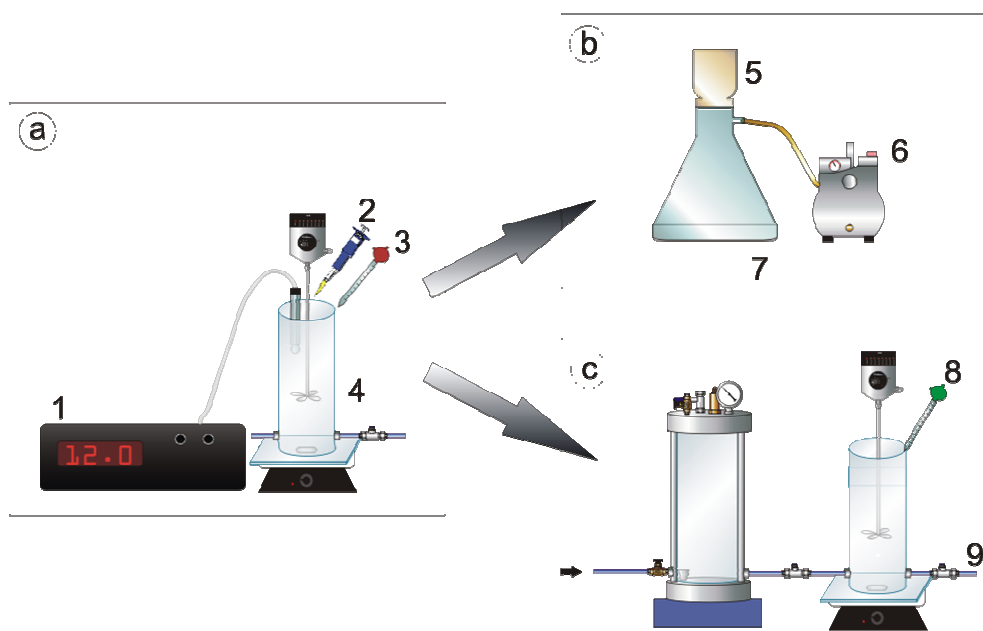


Figura 30 – Esquema do tratamento de DAM em meio alcalino. a) Ajuste em pH 12 e agitação do sistema: 1) Medidor de pH; 2) Adição de PAC pela micropipeta; 3) Adição de leite de cal 10%; 4) Efluente a ser tratado (sintético ou amostra de DAM SS-16 ). b) Separação sólido-líquido via microfiltração: 5) Copo de acrílico para microfiltração; 6) Bomba de vácuo; 7) Filtrado (efluente tratado). c) Separação sólido-líquido via flotação por ar dissolvido em escala bancada: 8) Adição de flocculante não-iônico (Qemifloc PWG 1020); 9) Saída do efluente tratado.

### 3.2.5 Caracterização do resíduo gerado em meio alcalino

O material flotado foi analisado via difração de raio-X (Phillips<sup>®</sup> - modelo MPD) e o difratograma foi determinado pelo software do equipamento (Phillips X'Pert). Como análises complementares, o material também foi analisado com uma micro-sonda de raios-X do tipo EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) acoplada ao microscópio eletrônico de

varredura (MEV), para confirmação da obtenção do mineral etringita e a determinação quantitativa dos seus principais constituintes elementares. Foram feitas microfotografias no Microscópio Ótico (Olympus® - modelo BX60M) para a observação do cristal formado.

### 3.2.6 Flotação por ar dissolvido (FAD)

A Figura 31 mostra o sistema empregado nos estudos FAD. O sistema consistiu de um vaso saturador composto de uma placa porosa submersa no líquido e que tem a função de dissolver o ar injetado a pressão constante (5 atmosferas e 30 min). A etapa subsequente incluiu a injeção de um volume, previamente definido, de água saturada com ar (taxa de reciclo) na célula de flotação, através de uma válvula de constrição de fluxo. Neste ponto ocorreu a despressurização e a geração de microbolhas (20-120 micrometros). Depois do processo de flotação (30 s), foram retiradas alíquotas de 100 mL do líquido clarificado, de cada ensaio, para análise de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Mn e pH.



**Figura 31 – Sistema utilizado para FAD em estudos de bancada.**

Nas análises de concentração residual dos íons em estudo foram considerados os fatores de diluição referente às taxas de reciclo utilizadas em cada ensaio. A eficiência de flotação foi determinada levando em consideração a remoção de sólidos totais na entrada e na saída da célula de flotação, como mostra a Equação (6), e pela análise da concentração dos íons em solução pelo método turbidimétrico (íons sulfato) e por absorção atômica (Mn, Fe, etc) antes e após o processo, considerando o volume de água saturada introduzido no reciclo.

$$\text{Remoção de sólidos (\%)} = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})}{C_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (6)$$

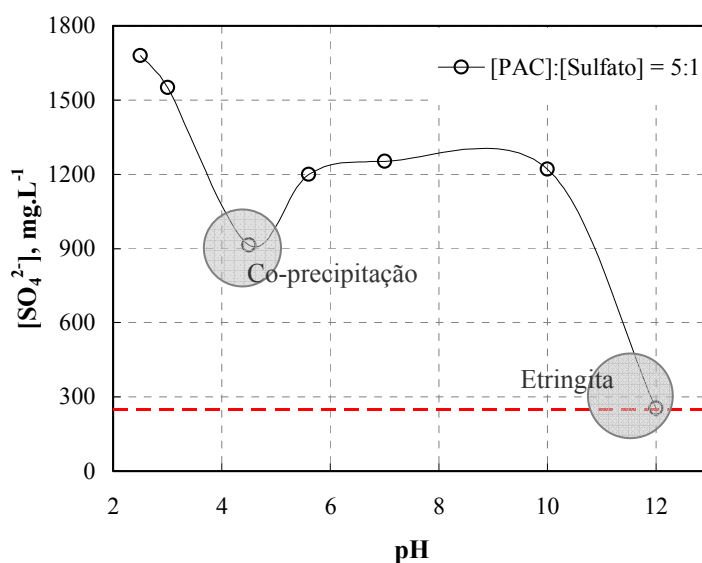
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Remoção de íons em meio ácido (pH 4,5) – Alternativa 1

A Figura 32 apresenta o efeito do pH na remoção de íons sulfato, presentes no efluente sintético. Em meio ácido (pH 4,5), ocorreu a remoção de aproximadamente 49% dos íons sulfato (via co-precipitação), e em meio alcalino (pH 12), a remoção foi de 86%, após formação de etringita (vide alternativa 2).

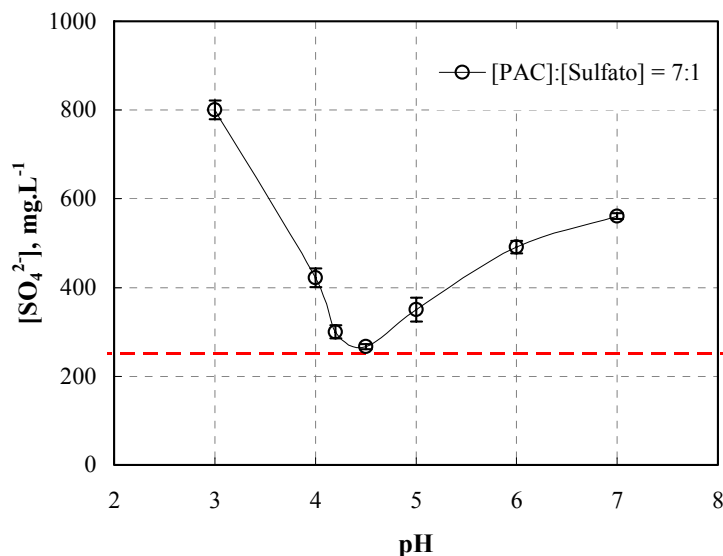
Esta alternativa apresenta a vantagem de remoção parcial dos ânions sulfato e total dos íons molibdato, porém a remoção de outros íons como ferro, alumínio e, principalmente, manganês é parcial e praticamente nula.

A partir destes resultados, foram definidos métodos diferenciados para a remoção dos diversos íons com ênfase nos ânions sulfato, principal objetivo desta dissertação.



**Figura 32 - Efeito do pH na concentração residual de íons sulfato em efluente sintético. Condições:  $[SO_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[PAC]:[SO_4^{2-}] = 5:1$ ;  $Ca(OH)_2$  como reagente neutralizante;  $[Floculante]_{4,5} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  (Qemifloc PWG-1020);  $[Floculante]_{12} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$  (Qemifloc PWG-1020) e separação sólido-líquido por FAD (Flotação por Ar Dissolvido) com 30% de reciclo e  $P_{\text{sat}}$  de 5 atm.**

A Figura 33 mostra, em maior grau de detalhe, a remoção de íons sulfato (concentração inicial  $750 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e uma taxa  $[PAC]:[SO_4^{2-}]$  de 7:1. Para valores de pH superiores de 4,5, a remoção decresce devido ao desequilíbrio da razão molar OH/Al (B), prejudicando a interação entre PAC- $SO_4^{2-}$  (vide mecanismo, a seguir).



**Figura 33 – Tratamento de efluente sintético por precipitação/co-precipitação e microfiltração. Efeito do pH na concentração residual de íons sulfato. Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 750 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 7:1$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  4% (p/v).**

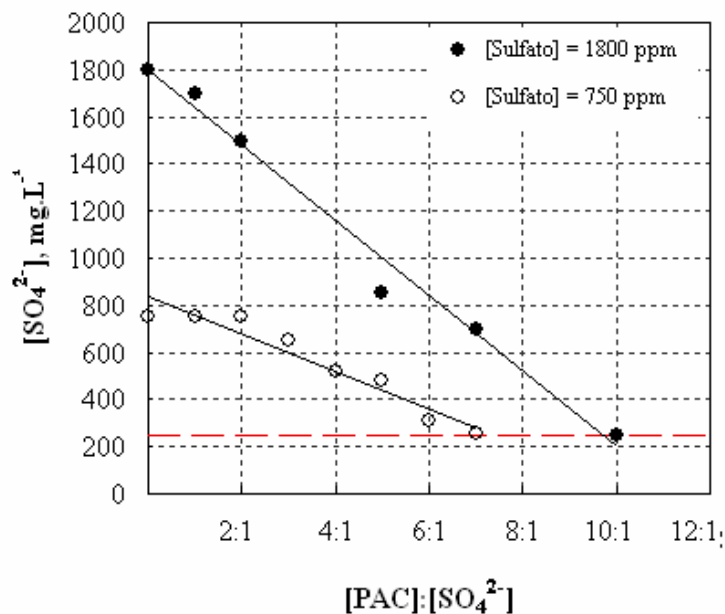
A Tabela 7 mostra a eficiência de remoção e a concentração residual dos ânions sulfato e molibdato sob neutralização/co-precipitação em efluentes sintéticos com pH 4,5 e taxas  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  de 5:1 e 10:1. Os resultados obtidos na taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  de 5:1 apresentaram um remoção eficiente de íons molibdato (98%), porém ineficiente para íons sulfato, relativamente  $650 \text{ mg.L}^{-1}$  acima da concentração alvo. Aumentando a taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  em 10:1, a remoção pretendida de 87% de íons sulfato foi alcançada, sem afetar significativamente a concentração residual de  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

**Tabela 7 – Eficiência de remoção e concentração residual de íons ( $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Condições: Efluente sintético,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como reagente neutralizante, pH 4,5 e separação sólido-líquido por filtração.**

$[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{SO}_4^{2-}$			$\text{MoO}_4^{2-}$		
	Inicial, $\text{mg.L}^{-1}$	Residual, $\text{mg.L}^{-1}$	Remoção, %	Inicial, $\text{mg.L}^{-1}$	Residual, $\text{mg.L}^{-1}$	Remoção, %
5:1	1800	900	62	2	0,04	98
10:1	1800	229	87	2	0,06	97

A taxa mássica  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  de 10:1 aplicada em efluentes sintéticos com concentração inicial de íons sulfato de  $1800 \text{ mg.L}^{-1}$  (Tabela 7 e Figura 34) remove satisfatoriamente, atingindo a concentração residual de  $229 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons sulfato, porém a

taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  não apresentou reprodutibilidade em condições diferenciadas (concentração inicial de  $750 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ ), onde uma taxa de 7:1 atende ao valor residual de  $252 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figuras 32 e 33).



**Figura 34 - Tratamento de efluente sintético por precipitação/co-precipitação. Influência da taxa mássica  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  na concentração residual de íons sulfato. Condições:  $\text{pH} = 4,5$ ; separação sólido-líquido por filtração.**

Em função desses resultados, a taxa mássica  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  não pode ser considerada como parâmetro definitivo na reação pois também devem ser considerados os ajustes finos de  $\text{pH}$  pelo controle de parâmetros como  $B$  (basicidade) e  $\gamma$  (razão molar  $\text{Al}/\text{SO}_4$ ). A definição desses parâmetros foi obtida por meio do estudo da interação entre PAC e íons sulfato.

#### 4.1.1 Fundamentos e mecanismos envolvidos

Existem poucas pesquisas envolvendo a interação do PAC com o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e, portanto, não foi ainda determinado exatamente quais os mecanismos que ocorrem nessa reação (Wang *et al.*, 2002). Por outro lado existe a necessidade de estudos e projetos devido ao grande interesse, na maioria de indústrias do setor químico, de melhorar as propriedades de coagulação do PAC. Alguns resultados já foram reportados onde os íons sulfato atuam como catalisadores na produção de PAC; isto é, otimizando a porcentagem de espécies do

tipo  $Al_b$  (ou  $Al_{13}$ ) e também agindo como um “finalizador”, estagnando a polimerização do coagulante (Rhone-Poulenc Chimie, 1999).

De acordo com Xu *et al.* (2004), esta interação  $PAC-SO_4^{2-}$  depende da associação iônica, uma vez que para concentrações baixas de íons sulfato, a associação principal ocorre na camada eletrônica dos íons alumínio. Entretanto, com o aumento da intensidade iônica da solução e a concentração de íons sulfato, outros íons (além dos íons sulfato e alumínio) complexam dentro dessa camada, na forma de co-precipitados. Esse fenômeno é importante, pois, por meio dessas interações, há a formação de sulfato de alumínio e demais componentes.

A Figura 35 ilustra o possível mecanismo da interação  $PAC-SO_4^{2-}$  onde, inicialmente, ocorre uma rápida precipitação na reação do sulfato com o PAC, o que indica que espécies de hidróxido de alumínio coloidal ( $Al_c$ ) podem ser “coagulados” rapidamente pelo sulfato. Espécies do tipo  $Al_a$  formam complexos solúveis, resultando no aumento de concentração residual de alumínio total. A cinética da reação entre  $PAC-SO_4^{2-}$  também depende das espécies  $Al_b$ , pois na ausência delas, a cinética reduz consideravelmente, devido à lenta polimerização do  $Al_{13}$ . Portanto, a reação  $PAC-SO_4^{2-}$  se mostrará diferente, dependendo das espécies envolvidas na solução PAC (Xu, 2004).

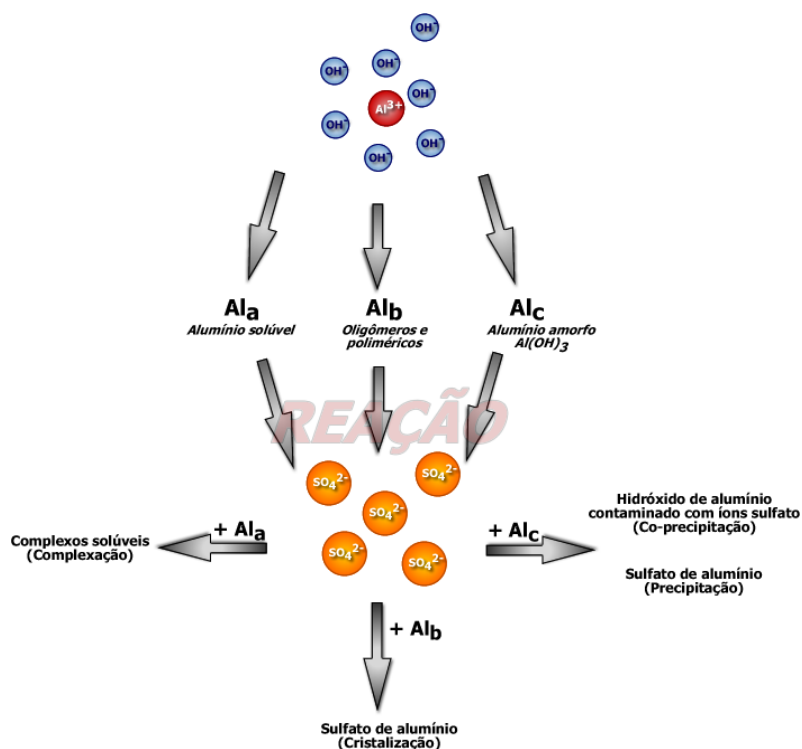


Figura 35 – Diagrama esquemático sobre o mecanismo de interação PAC- $\text{SO}_4^{2-}$  (Adaptado de Xu *et al.* (2004))

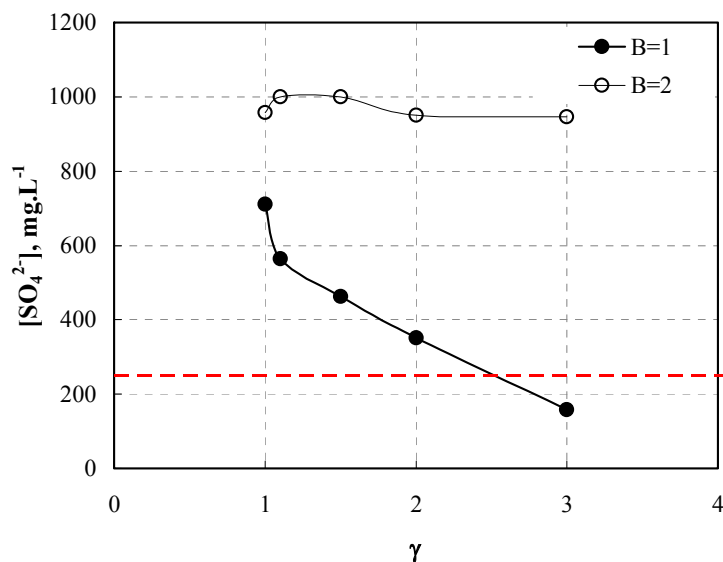
O principal fator determinante na distribuição das espécies de Al é a razão molar de  $\text{Al}/\text{SO}_4^{2-}$  (neste estudo representada pelo  $\gamma$ ) onde, na reação  $\text{SO}_4^{2-}/\text{PAC}$ , concentrações demasiadamente baixas ou elevadas de íons sulfato não são favoráveis, pois não foram observadas reações visíveis nos experimentos estudados por Xu *et al.* (2004). A basicidade – representada pelo B, definida pela razão molar entre  $\text{OH}/\text{Al}$  – igualmente tem grande valor na interação PAC- $\text{SO}_4^{2-}$ , pois num determinado valor de B, o número de espécies poliméricas ( $\text{Al}_{13}$ ) e suspensões coloidais (tais como  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) aumenta, potencializando a remoção de íons sulfato por processos de cristalização, precipitação e co-precipitação.

Outros fatores como pH de ajuste, taxa de velocidade de adição de soda, taxa mássica PAC/ $\text{SO}_4^{2-}$  são parâmetros fundamentais na distribuição das espécies de Al e otimização da interação coagulante-ânion (BI, 2004).

#### 4.1.2 Influência dos parâmetros B (basicidade) e $\gamma$ (razão molar $\text{Al}/\text{SO}_4$ )

Foram avaliados distintos valores de B e  $\gamma$  na remoção de íons sulfato em efluente sintético. A Figura 36 mostra que além do efeito do B, ainda tem-se o  $\gamma$ , cujo acréscimo

afetou positivamente na remoção. Visando obter uma concentração residual de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons sulfato – representada na Figura pela linha vermelha – em condições similares dos ensaios, o valor de  $\gamma$  foi de 2,3 e o valor de B igual a 1. Para  $B > 1$ , a remoção de íons sulfato não foi significativa, independente do valor de  $\gamma$ .



**Figura 36 - Influência do parâmetro  $\gamma$  (razão molar  $\text{Al}/\text{SO}_4$ ) e do B (razão molar  $\text{OH}/\text{Al}$ ) na concentração residual de íons sulfato no efluente sintético. Condições: Alternativa 1 (meio ácido),  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Reagentes: PAC 1018 e NaOH 20%.**

Em função desses resultados e em concordância do mecanismo proposto, o controle dos valores de B e  $\gamma$  mostrou-se efetivo como parâmetros de ajuste fino do controle do pH, reduzindo o erro experimental de 20% para 5%.

#### 4.1.2.1 Especificação do alumínio (Ferron)

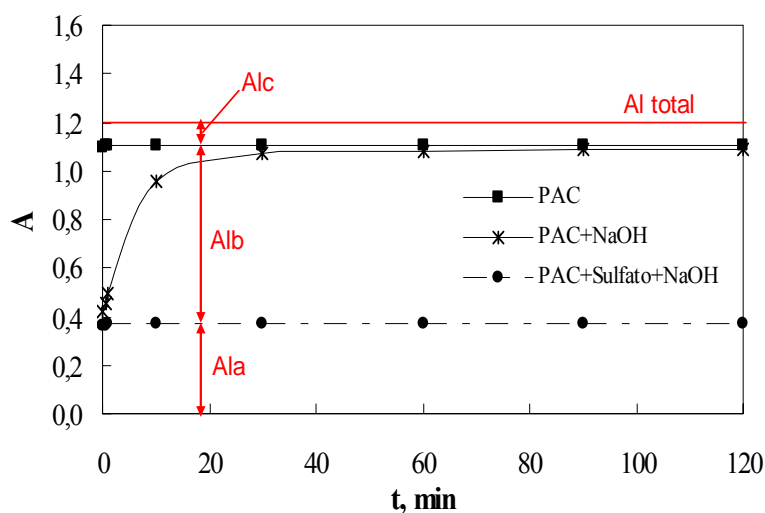
O Método Colorimétrico Al-Ferron (MAF) mostrou ser eficiente na especificação do alumínio, pois este reagente interage diferentemente com cada tipo de sistema: PAC 1018, PAC 1018 + NaOH e, PAC 1018 com íons sulfato e NaOH.

A Figura 37 apresenta a variação quantitativa de espécies de alumínio em cada sistema. Este método MAF não especifica a porcentagem de  $\text{Al}_c$  no sistema, porém esses valores são definidos pela diferença entre a concentração total de Al pelo somatório de  $\text{Al}_b$  e  $\text{Al}_a$ . Embora cada sistema tenha apresentado uma relativa quantidade de  $\text{Al}_a$ , os sistemas diferiram na concentração das demais espécies. O líquido filtrado do sistema PAC+NaOH+ $\text{SO}_4^{2-}$  analisado foi o mais significativo, pois se mostrou isento de espécies



$Al_b$ , onde estas espécies interagiram (supostamente) com os íons sulfato e ficaram retidos como co-precipitados nos colóides formados.

A mistura de reagentes PAC+NaOH resultou na polimerização do PAC com o aumento da basicidade e posteriormente formação de  $Al_b$ . O PAC demonstrou possuir, em sua estrutura, uma grande quantidade de  $Al_b$ , o que justifica seu poder de coagulação em diversos sistemas de tratamento de efluentes.



**Figura 37 – Especiação do alumínio pelo método Ferron nos experimentos com PAC, PAC + NaOH e PAC+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NaOH. Condições: a) sistema PAC: água deionizada +5250 mg.L<sup>-1</sup> de PAC 1018; b) sistema PAC+NaOH: água deionizada+ 5250 mg.L<sup>-1</sup> de PAC 1018+ 100 mg.L<sup>-1</sup> de NaOH; c) sistema PAC+NaOH+Sulfato=efluente sintético ([SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>i</sub> = 750 mg.L<sup>-1</sup>) + 5250 mg.L<sup>-1</sup> de PAC 1018+ 100 mg.L<sup>-1</sup> de NaOH; Reagentes: Ferron, PAC 1018 e NaOH 10% (p/v).**

#### 4.1.2.2 Influência da taxa de injeção de soda

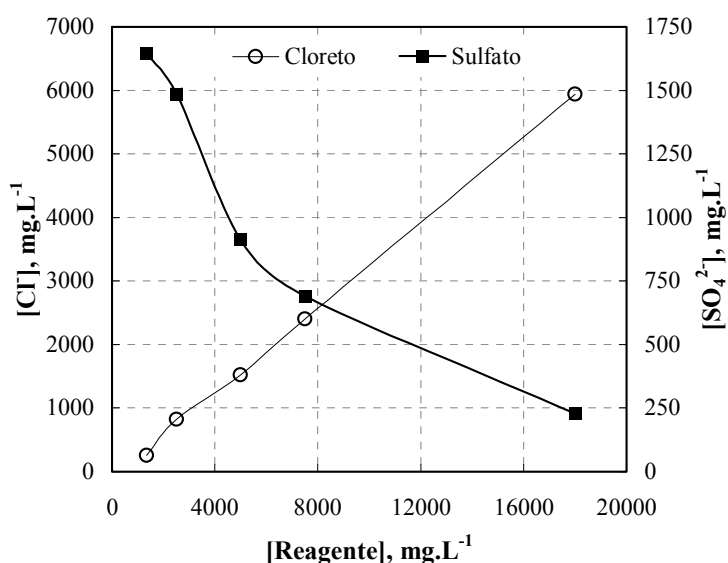
A Tabela 8 apresenta a diferença entre a realização de uma injeção básica instantânea (Método IBI) e a micro-injeção básica (Método MIB). Os resultados mostraram diferenças entre estas formas de adição devido ao fato de que a taxa de injeção básica está relacionada diretamente com a distribuição de espécies de alumínio. Quanto menor a taxa de injeção, maior foi o consumo de soda e, portanto, maior foi a concentração de espécies  $Al_b$  e  $Al_c$ .

**Tabela 8 – Influência da taxa de injeção básica na remoção de íons sulfato em efluente sintético.**  
 Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 7:1$ ;  $\text{NaOH } 20\% \text{ (p/v)}$ ; separação sólido-líquido por filtração.

Taxa de Injeção	$[\text{SO}_4^{2-}]$ , $\text{mg.L}^{-1}$	Remoção de $\text{SO}_4^{2-}$ (%)
0,08 $\text{mL.min}^{-1}$	255	86
0,80 $\text{mL.min}^{-1}$	265	85
Instantânea	359	80

#### 4.1.2.3 Concentrações residuais de íons cloreto

Em função de que os íons cloreto se encontram presentes no PAC 1018, devido a sua forma de obtenção, via reação de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), foi analisada também sua concentração residual, após a remoção dos íons sulfato. A Figura 38 mostra que a concentração residual de íons cloreto correspondeu à quantidade de coagulante inserida no tratamento, ou seja, quanto maior a concentração de PAC, maior a concentração de íons cloreto no meio.



**Figura 38 - Efeito da concentração de reagente na concentração residual de íons cloreto e sulfato em efluente sintético.** Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{pH } 4,5$ ; Reagentes: PAC 1018 e  $\text{NaOH } 10\% \text{ (p/v)}$ ; separação sólido-líquido por filtração.

Para uma remoção de 87% de íons sulfato, a concentração residual de íons cloreto foi de  $5941 \text{ mg.L}^{-1}$ , um valor muito superior ao permitido ( $250 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ ). No caso de atender o padrão máximo de emissão para íons cloreto, a concentração máxima permitida de

PAC 1018, neste caso, deveria ser de 1350 mg.L<sup>-1</sup>, onde a remoção de íons sulfato seria parcial, resultando em 1644 mg.L<sup>-1</sup> de íons sulfato (remoção < 8%).

Embora a alternativa 1 (meio ácido) tenha apresentado índices satisfatórios de 87% de remoção de íons sulfato e 97% de íons molibdato (condições da Tabela 7), a concentração residual de íons cloreto no meio, devido à adição de quantidades elevadas de PAC 1018, mostrou-se como grande desvantagem para a aplicação deste método, nestas condições. Uma possível alternativa seria o uso de outros sais de Al, com baixo teor de íons cloreto, como por exemplo o PAC Hiper Plus (Panamericana S.A., 2005).

## **4.2. Remoção de íons em meio alcalino (pH 12) – Alternativa 2**

### **4.2.1 Fundamentos e mecanismos envolvidos**

A remoção de íons sulfato em meio alcalino (pH entre 10,7 e 12,5) ocorreu fundamentalmente pela formação de um composto mineral, conhecido como etringita ( $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ), com uma estequiometria de 4,8Ca:2,4Al:1SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2005; Smit e Sibilski, 2003; Laubscher *et al.*, 2003; Cody *et al.*, 2004). Uma vez formada a etringita, sua separação do meio aquoso (e remoção dos íons sulfato) pode ser realizada via floculação ou floculação-flotação.

O mecanismo envolvido da formação da etringita é detalhado, graficamente, na Figura 39, onde os íons sulfato compõem a intercamada da estrutura da etringita e outros íons (tais como Al<sup>3+</sup> e Ca<sup>2+</sup>) compõem as colunas cilíndricas do mineral. Segundo estudos de Cody *et al.* (2004) e Baur *et al.* (2004), a estrutura do mineral pode sofrer modificações, pois outros íons podem interferir na formação do mineral ou até mesmo substituir os íons Al, Fe e Ca. Além dessa possível substituição, devido à associação iônica do meio, alguns íons podem co-precipitar na estrutura interna e superficial da etringita.

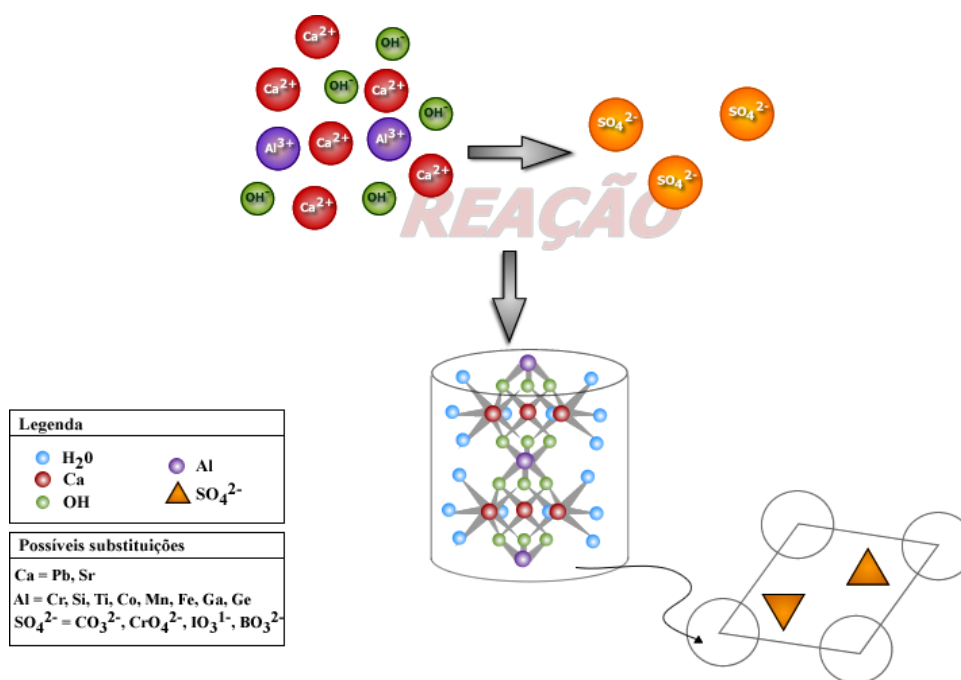


Figura 39 – Mecanismo de formação da etringita (Adaptado de Cody *et al.* (2004) e Baur *et al.* (2004))

Os principais fatores que influenciam na formação da etringita, e conseqüentemente na remoção de íons sulfato, são: pH do meio, a presença de íons (Cr, Fe, Mn, entre outros), a estequiometria Ca:Al:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a agitação, o tempo de residência, entre 30 e 300 minutos (Montana Tech of the University of Montana e Mse Technology Applications (1999) e Álvarez-Ayuso (2005), a temperatura e a qualidade (teor de impurezas) dos reagentes utilizados (cal calcítica, PAC, etc).

#### 4.2.2 Co-precipitação/precipitação de íons

Neste trabalho a alternativa 2 (meio alcalino) foi a melhor técnica de precipitação-remoção conjunta de íons de ferro (Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>), manganês e sulfato. Entretanto, esta técnica não foi eficiente em termos de remoção de íons molibdato (altamente solúvel em meio alcalino). Em pH 12, ocorre ainda a precipitação dos íons Fe e Mn, na forma de co-precipitados, em conjunto com a formação de etringita (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>.26H<sub>2</sub>O), responsável pela remoção de íons sulfatos.

A Tabela 9 mostra a eficiência de remoção e concentração residual dos ânions sulfato e molibdato sob precipitação-flotação em efluentes sintéticos, em diversas taxas de [PAC]:[Alu]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] em pH 12. Os melhores resultados obtidos foram com as misturas de Alupan K e PAC na taxa [PAC]:[Alu]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] de 2:1:1, pois apresentou a melhor remoção

de íons sulfato (68%), não excedendo a concentração permitida de íons cloreto com a concentração de  $1350 \text{ mg.L}^{-1}$  de PAC (Figura 38) e mostrando maior viabilidade técnica e econômica que outros estudos ( $[\text{PAC}]:[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 0:2,7:1$ ). A remoção máxima de íons molibdato foi de 24% na taxa  $[\text{PAC}]:[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 7:0:1$ .

**Tabela 9 – Eficiência de remoção e concentração residual de íons ( $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Condições: Efluente sintético,  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Ca(OH)}_2$ , pH 12,  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de floculante (Qemifloc PWG-1020) e separação sólido-líquido por FAD (Flotação por Ar Dissolvido) com 30% de reciclo e  $P_{\text{sat}}$  de 5 atm.**

[PAC]:[Alu]:[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
	Inicial, mg.L <sup>-1</sup>	Residual, mg.L <sup>-1</sup>	Remoção, %	Inicial, mg.L <sup>-1</sup>	Residual, mg.L <sup>-1</sup>	Remoção, %
7:0:1	1800	253	86	2	1,5	24
0:1:1	750	458	39	2	2,0	0
0:2,7:1	750	382	49	2	2,0	0
2:0:1	750	373	50	2	1,8	10
2:1:1	750	243	68	2	1,8	10

### 4.3. Estudos de tratamento de drenagem ácida de mina de carvão (em escala de bancada)

#### 4.3.1 Caracterização do efluente DAM - Ponto SS-16

A Tabela 10 mostra os resultados dos principais parâmetros de monitoramento mensal (exceto Fev. 2005) do efluente de DAM, tais como pH, sólidos totais e dissolvidos e íons sulfato, manganês, ferro e cobre.

**Tabela 10 - Caracterização do efluente bruto provido de uma boca de mina abandonada, localizada no Ponto SS-16, em Criciúma.**

Amostra	Data Coleta	pH	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mg.L <sup>-1</sup>	[Mn], mg.L <sup>-1</sup>	[Al], mg.L <sup>-1</sup>	[Fe], mg.L <sup>-1</sup>	[Cu], mg.L <sup>-1</sup>	ST <sup>(1)</sup> , mg.L <sup>-1</sup>	SD <sup>(2)</sup> , mg.L <sup>-1</sup>
1	03/12/04	2,8	791	2,2	23,6	1,6	2,1	1230	1180
2	18/01/05	2,7	682	2,1	24,0	1,3	1,0	1174	1147
3	24/03/05	3,3	829	1,8	20,8	1,5	0,4	1184	1081
4	20/04/05	3,0	854	2,3	24,8	1,4	0,1	1469	1430
5	19/05/05	3,5	732	2,2	22,8	1,3	0,3	1181	1153
6	02/06/05	2,9	989	2,5	23,4	1,6	0,4	-	-
7	08/07/05	3,1	914	2,6	42,2	2,5	0,07	1510	1456
8	25/07/05	2,9	870	2,7	44,9	1,7	0,07	1493	1381
9	31/08/05	3,1	398	0,7	16,7	2,0	LID <sup>(1)</sup>	1574	1571
10	22/09/05	2,9	661	1,5	29,3	2,7	LID	995	987
11	18/10/05	2,7	551	1,8	34,3	6,1	LID	1130	1130
12	07/12/05	2,9	373	2,0	30,0	1,3	0,05	1005	1005
13	15/02/06	3,1	479	2,0	36,0	1,1	0,06	984	984
14	12/04/06	3,2	642	2,7	31	2,8	0,06	1206	1198
15	16/05/06	3,0	614	2,0	26	1,6	LID	1060	1060
16	08/06/06	3,0	777	2,0	27	1,8	LID	1039	1039
17	16/08/06	3,0	543	1,7	32	1,8	LID	906	906
18	14/09/06	3,0	654	2,9	37	2,0	LID	1284	1284
19	16/10/06	3,0	815	2,9	37	2,6	LID	1347	1347
20	23/11/06	3,1	564	1,7	24	1,2	LID	810	810
21	11/01/07	2,8	939	2,7	47	3,1	LID	1560	1560
22	03/04/07	3,2	702	1,5	26	2,9	LID	735	735
<b>Média</b>		3,0±0,1	698,8±85	2,1±0,3	30,0±4,0	2,1±0,5	0,4±0,3	1184,6±121	1164,0±116

(1) ST = Sólidos totais

(2) SD = Sólidos dissolvidos

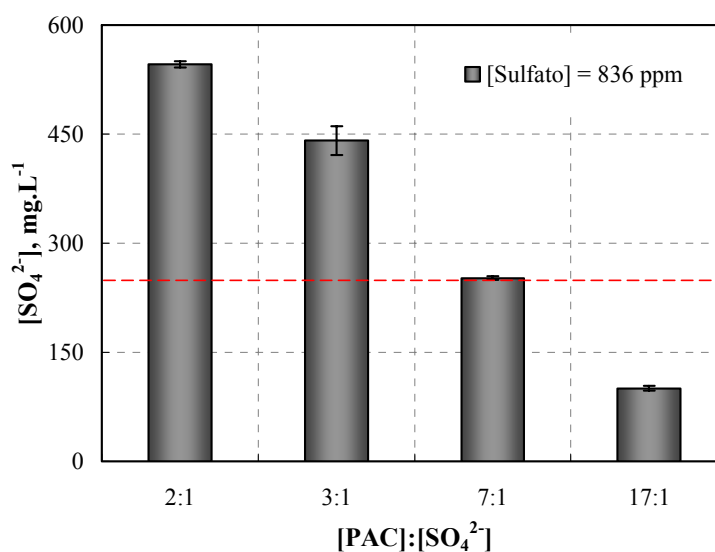
(3) LID = Limite inferior de detecção do método

Com a amostragem e monitoramento de dois anos, os resultados mostram o efeito dos fatores externos e sazonais, como chuvas e estiagens, nas variações das concentrações dos poluentes (principalmente os íons sulfato). Os valores médios obtidos foram de pH 3,0 (±0,1), 698,8 (±85) mg.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2,1 (±0,3) mg.L<sup>-1</sup> de Mn, 30,0 (±4,0) mg.L<sup>-1</sup> de Al, 2,1 (±0,5) mg.L<sup>-1</sup> de Fe, 0,4 (±0,3) mg.L<sup>-1</sup> de Cu, 1184,6 (±121) mg.L<sup>-1</sup> de sólidos totais e 1164,0 (±116) mg.L<sup>-1</sup> de sólidos dissolvidos. A vazão deste córrego (SS-16) varia entre 30 a 300 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> e deságua no rio Urussanga. Considerando esses valores médios dos poluentes e o percurso deste córrego, este efluente não poderia ser disposto em corpo receptor sem prévio tratamento. As concentrações de íons alumínio e manganês e o pH não estão de acordo com os padrões de descarte de efluentes permitidos pela legislação ambiental

(Resolução N° 357/05 – CONAMA) e os íons sulfato estão acima do nível aceitável para rios de Classe II ( $250 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

#### 4.3.2 Co-precipitação/precipitação de íons em meio ácido (Alternativa 1)

A Figura 40 mostra o efeito da taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  no tratamento de efluente DAM SS-16, visando a remoção do íon-alvo sulfato com concentração inicial de  $836 \text{ mg.L}^{-1}$ . De acordo com as Figuras 32, 33 e 40, com a taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  de 7:1, a remoção foi satisfatória, atingindo a concentração residual de  $252 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons sulfato.



**Figura 40 - Tratamento de efluente DAM SS-16 por precipitação/co-precipitação. Efeito da taxa mássica  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  na concentração residual de íons sulfato. Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 836 \text{ mg.L}^{-1}$ ; pH = 4,5;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  5% p/v; separação sólido-líquido por filtração.**

Da mesma forma que foram efetuados os estudos com o efluente sintético (Figura 36), os resultados da Figura 41 mostram o efeito do parâmetro B e  $\gamma$  na otimização e controle da remoção de íons sulfato. Similarmente aos resultados anteriores, os melhores valores foram obtidos em valores de  $\gamma$  igual a 2,35 e B a 1, aproximadamente uma taxa mássica  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  de 7:1, com uma concentração residual de  $248 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Portanto, a adoção de tais parâmetros não apresentou a diferença de valores de remoção obtida nas taxas  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ .

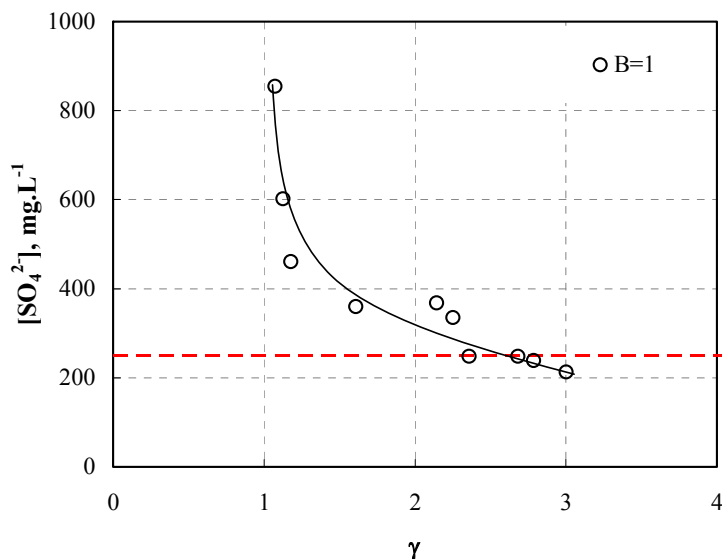


Figura 41 - Influência do  $\gamma$  (razão molar Al/SO<sub>4</sub>) no B = 1 (razão molar OH/Al) na concentração residual de íons sulfato em efluente DAM SS-16. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 914 mg.L<sup>-1</sup>; Reagentes: PAC e NaOH 20% (p/v); separação sólido-líquido por filtração.

Os resultados de remoção dos íons metálicos e íons sulfato no tratamento da DAM SS-16 via alternativa 1 são detalhados na Tabela 11. Os íons alumínio e ferro são efetivamente removidos, com remoções de 82% e 86% e os íons Mn apresentaram valores de remoção inferiores a 8%. No caso de uma possível necessidade de uma precipitação/co-precipitação total dos íons metálicos, uma segunda etapa a pH > 9,5 deveria ser incluída (Rubio, 2007).

Tabela 11 - Eficiência de remoção e concentração residual de íons metálicos (Al, Mn e Fe) e íons sulfato no tratamento de DAM SS-16 (Alternativa 1). Condições: [Mn]<sub>inicial</sub> = 2,6 mg.L<sup>-1</sup>; [Fe]<sub>inicial</sub> = 2,5 mg.L<sup>-1</sup>; [Al]<sub>inicial</sub> = 42,2 mg.L<sup>-1</sup>; [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 914 mg.L<sup>-1</sup>; Ca(OH)<sub>2</sub> como reagente neutralizante, pH 4,5 e separação sólido-líquido por filtração.

[PAC]:[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	Mn		Fe		Al		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	[Mn] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	%	[Fe] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	%	[Al] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	%	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	%
7:1	2,4	8	0,35	86	7,5	82	248	73

#### 4.3.3 Co-precipitação/precipitação de íons em meio alcalino (Alternativa 2)

A eficiência de remoção de íons metálicos e sulfato no tratamento da DAM SS-16 via alternativa 2 foi elevada, com remoções aproximadamente totais dos íons metálicos, como mostra a Figura 55. A concentração residual de 149 mg.L<sup>-1</sup> de íons sulfato sob a taxa [PAC]:[Alu]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] de 2:1,2:1 foi bem inferior à concentração limite de 250 mg.L<sup>-1</sup>.



**Tabela 12 - Eficiência de remoção e concentração residual de íons metálicos (Al, Mn e Fe) e íons sulfato no tratamento de DAM SS-16 (Alternativa 2). Condições:  $[Mn]_{\text{inicial}} = 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Fe]_{\text{inicial}} = 2,7 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Al]_{\text{inicial}} = 29 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[SO_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 661 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $Ca(OH)_2$ , pH 12;  $[Floculante]_{12} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$  (Qemifloc PWG-1020) e separação sólido-líquido por FAD (Flotação por Ar Dissolvido) com 30% de reciclo e  $P_{\text{sat}}$  de 5 atm.**

[PAC]:[Alu]:[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	Mn		Fe		Al		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	[Mn] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	%	[Fe] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	%	[Al] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	%	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	%
2:1,2:1	0,02	99	0,03	99	0,5	98	149	77

#### 4.3.3.1 Otimização da precipitação de íons sulfato

##### Agitação do sistema

Na Figura 42 foram testadas reações em meio alcalino (pH 12) de uma amostra da DAM SS-16 com  $1320 \text{ mg.L}^{-1}$  de Alupan K e  $2500 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $Ca(OH)_2$  em duas formas distintas, sob agitação e em repouso (com agitação inicial de apenas 5 minutos para atingir a mistura completa dos reagentes). Com os resultados foi possível verificar o efeito da agitação no sistema sob a precipitação de íons sulfato – sendo um dos fatores importantes na taxa de reação  $Al/SO_4^{2-}$ . Sob agitação, foi necessário um tempo de residência maior que 15 horas, para essas condições, para atingir a concentração residual de íons sulfato (representada na Figura 42 pela linha vermelha).

No estudo sem agitação (em repouso), apesar de ocorrer um decréscimo da concentração de  $SO_4^{2-}$  após 20 horas de contato, não foi possível atingir, neste caso de concentração inicial de  $854 \text{ mg.L}^{-1}$  de sulfato, a concentração (alvo) residual de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  em um intervalo de tempo de 48 horas. Portanto, para os demais ensaios, foi considerado como tempo de residência o tempo de contato do sistema sob agitação.

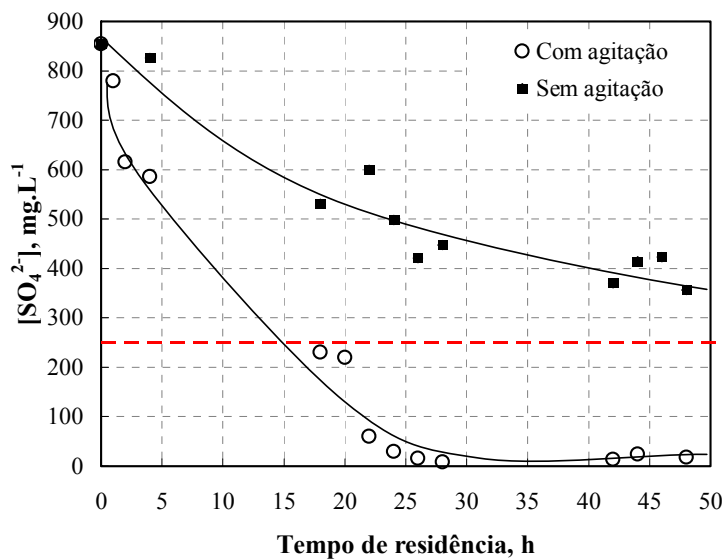


Figura 42 - Efeito do modo de agitação e tempo de residência na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16. Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 854 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Alupan K}] = 1320 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 1,5$ ; pH: 12;  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### pH e concentração de cal

O efeito da concentração de cal em conjunto com diferentes coagulantes, PAC TE e Alupan K, foi estudado sob agitação constante. A Figura 43 mostra que a remoção de íons sulfato foi eficiente ( $< 250 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a partir de uma concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de cal, sendo que a concentração de  $1250 \text{ mg.L}^{-1}$  correspondeu à taxa mássica da estequiometria (nestas condições, segundo a Tabela 13, o valor de pH obtido ficou em  $11,9 \pm 0,2$ ). Acima desses valores e até a concentração (aproximada) de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ , não se observou qualquer melhora na remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$ , porém para atender o valor de pH entre 11,8 a 12, a concentração ideal de cal para atingir concentrações residuais inferiores que  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  por precipitação química com Alupan K foi de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  e a taxa  $[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  de 3,2.

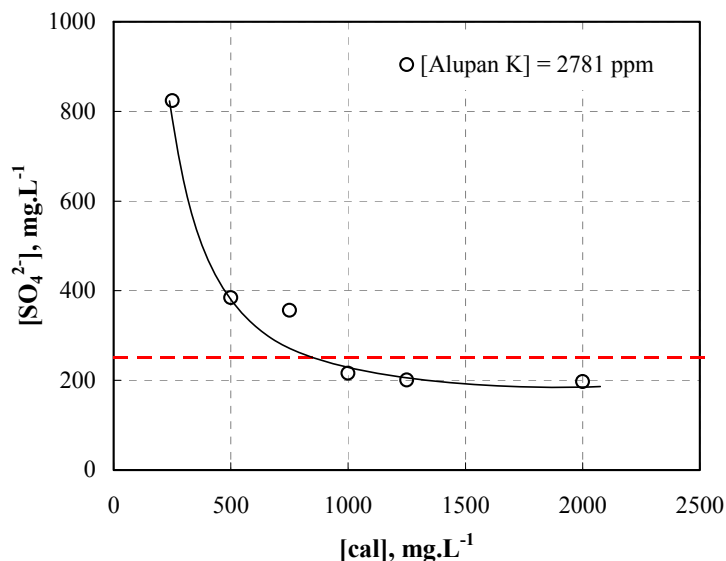


Figura 43 – Efeito da concentração de cal na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 utilizando Alupan K. Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 870 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 3,2$ ;  $[\text{Alupan K}] = 2781 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Tempo de residência = 15 min;  $[\text{Qemifloc}] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Psat} = 4,5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.

Tabela 13 – Efeito da concentração de cal no pH do meio e concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 utilizando Alupan K. Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 870 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 3,2$ ;  $[\text{Alupan K}] = 2781 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Tempo de residência = 15 min;  $[\text{Qemifloc}] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Psat} = 4,5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.

[Cal], mg.L <sup>-1</sup>	pH	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>
250	11,2	824
500	11,5	384
750	11,6	356
1000	11,7	216
1250	11,9	200
2000	12,5	197

A Figura 44 mostra que a concentração de cal de  $1250 \text{ mg.L}^{-1}$ , que corresponde a taxa mássica requerida pela estequiometria, não removeu eficientemente os íons sulfato pois o pH do meio não foi suficientemente alcalino, em função de que o PAC consome os íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) do meio. Assim, os resultados foram eficientes após triplicar a concentração de cal ( $3500 \text{ mg.L}^{-1}$ ), atingindo o pH de 11,8. Nestas condições, a concentração residual de íons sulfato foi bem inferior ao padrão de emissão adotado de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  (representada pela linha vermelha), obtida em tempos de residência bem baixos ( $< 2 \text{ min}$ ).

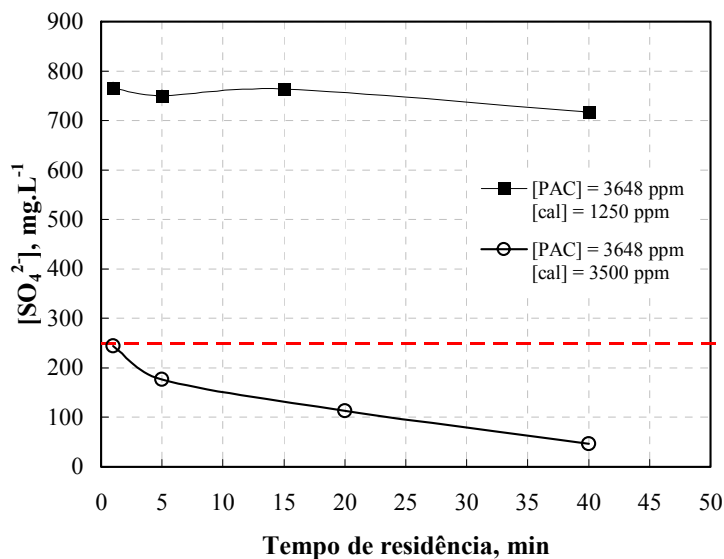


Figura 44 – Efeito da concentração de cal e tempo de residência na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 utilizando PAC TE. Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 914 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 4$ ;  $[\text{PAC TE}] = 3648 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Qemifloc}] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Psat} = 4,5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.

### Tempo de residência

Considerando as mesmas concentrações de alumínio e cálcio apresentadas na Figura 45, a taxa de reação com PAC foi maior do que a taxa com Alupan K, porém os dois sais de alumínio foram eficientes na remoção de íons sulfato. A provável justificativa da estabilização da remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  no sistema com Alupan K, após 15 min de reação, foi a presença dos íons potássio, pois sabe-se que este é mais reativo que o cálcio, portanto, age como interferente na formação da etringita. A influência do íon potássio pode ser melhor entendida quando apenas o PAC (isento de potássio) foi adicionado no meio, onde após os 15 minutos de reação, a concentração residual de íons sulfato continuou diminuindo até os 40 min de tempo de residência.

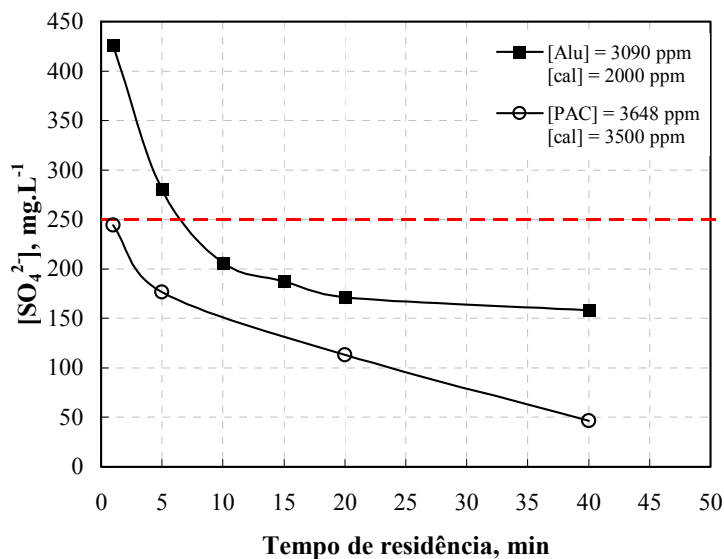


Figura 45 – Efeito do tempo de residência e tipo de reagente (PAC TE e Alupan K) na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16. Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 914 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 4$ ;  $[\text{PAC TE}] = 3648 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 3,4$ ;  $[\text{Alupan K}] = 3090 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Cal Alupan K}] = 2000 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Cal PAC}] = 3500 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Qemifloc}] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Psat} = 5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.

A Figura 46 mostra que, para curtos tempos de residência, foi indispensável aumentar a concentração de reagentes para obter a concentração residual de íons sulfato desejada (linha vermelha), isto é, para um tempo de residência de 30 min, a taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  aplicada foi de 2,9:1. Para um tempo de residência menor (5 min), esta taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  aumentou para 4:1. Portanto, esta técnica apresentou reações incompletas, ocasionando em elevados residuais de íons alumínio e cálcio, devendo serem eliminados em etapas de tratamento posteriores, tais como adsorção (filtro equipado com adsorventes, no caso zeólitas, próprias para remoção de cátions) ou precipitação química (na etapa de adequação do pH do tratado). Esta última alternativa apresenta a desvantagem de geração de lodo, resultando na necessidade de outro processo de separação sólido-líquido (sedimentação, flotação ou filtração). O ajuste do tempo de residência e as concentrações ideais aplicadas deverão ser efetuados para cada tipo de efluente, sendo, entretanto, difícil estabelecer uma regra geral, uma vez que outros íons poderão interagir e até mesmo interferir na formação da etringita.

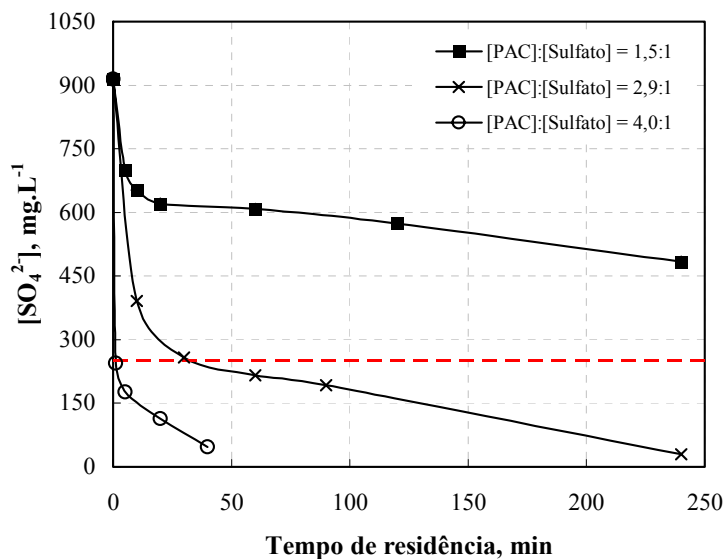
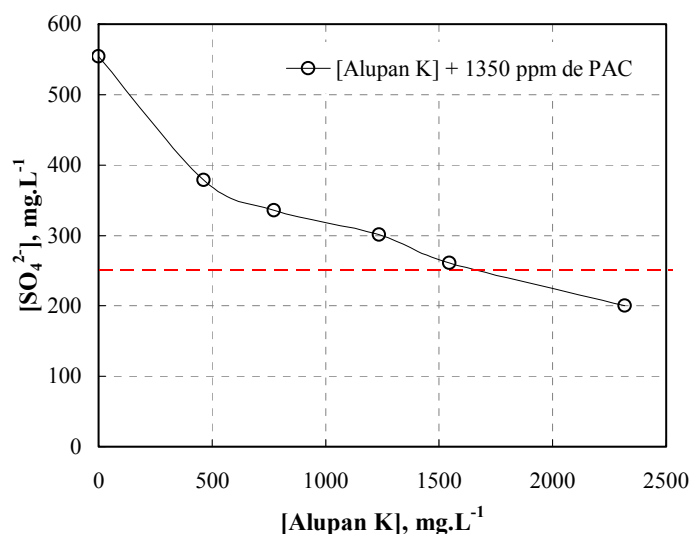


Figura 46 – Flotação por ar dissolvido de precipitados (Etringita). Efeito da concentração de PAC TE 1018 e tempo de residência na concentração residual de íons sulfato. Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 914 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 12 \pm 0,3$ ;  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 3500 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Qemifloc}] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{P}_{\text{sat}} = 4,5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.

### Misturas PAC/Alupan K

Embora a cinética com o PAC TE ter sido mais rápida (Figura 45) e razoavelmente de menor custo, o sistema apresentou o inconveniente de gerar concentrações residuais elevadas de íons cloreto. A Figura 46 mostra que para a taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  de 2,9:1 a concentração residual de íons cloreto foi de  $450 \text{ mg.L}^{-1}$ , valor acima do limite permitido pela legislação ( $250 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Para corresponder a este limite, a dosagem máxima de PAC foi de  $1351 \text{ mg.L}^{-1}$ , porém esta concentração (Figura 46) resultou na taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  de 1,5, onde não atingiu a concentração residual de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $483 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  para 240 minutos de tempo de residência).

Para reduzir a concentração residual elevada de íons cloreto e custo elevado, o que poderia viabilizar o uso do Alupan K (isento de  $\text{Cl}^-$ ), utilizou-se a mistura dos dois reagentes, conforme mostra a Figura 47. Com a concentração de  $800 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $1351 \text{ mg.L}^{-1}$  de PAC, foram testadas diversas concentrações de Alupan K para a formação de etringita (precipitação) com amostra da DAM SS-16. Nessas condições, foi obtida uma concentração residual de íons sulfato ( $250 \text{ mg.L}^{-1}$ ) após precipitação com a mistura de Alupan K e PAC com as taxas de  $[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 2,3$  (concentração de Alupan K em  $1545 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 2$  (concentração de PAC em  $1350 \text{ mg.L}^{-1}$ ).



**Figura 47 – Efeito da concentração de Alupan K na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 por precipitação-floculação-flotação. Condições:  $[SO_4^{2-}]_i = 661 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{PAC}]:[SO_4^{2-}] = 2$ ;  $[\text{PAC}] = 1350 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{cal}] = 800 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Tempo de residência = 15 min;  $[\text{Qemifloc}] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $P_{\text{sat}} = 4,5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.**

A Figura 48 e a Tabela 14 mostram a concentração de cal necessária para atingir a estequiometria da reação e o pH do meio alcalino. A concentração ideal de hidróxido de cálcio -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , nas condições de  $[\text{PAC}]:[\text{Alu}]:[SO_4^{2-}] = 2:2,3:1$ , tempo de residência de 15 min e em amostras de DAM SS-16 foi de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  e apresentou uma concentração residual de íons sulfato inferior a  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  (representada pela linha vermelha na figura) ( $52 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Valores inferiores de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  de cal não atingem a estequiometria da reação para formação da etringita exigida e valores acima representam um desequilíbrio devido ao pH ser superior ao pH de formação do mineral (pH requerido de 12).

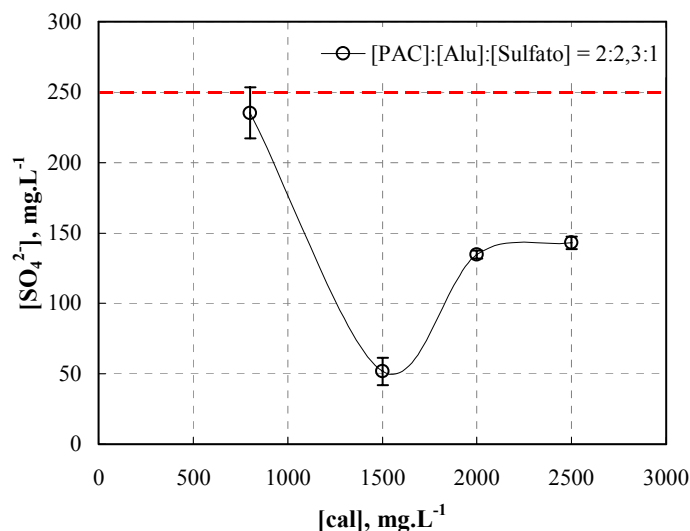


Figura 48 – Efeito da concentração de cal na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 por precipitação-floculação-flotação. Condições:  $[SO_4^{2-}]_i = 661 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[PAC]:[SO_4^{2-}] = 2$ ;  $[PAC] = 1350 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Alu]:[SO_4^{2-}] = 2,3$ ;  $[Alupan K] = 1545 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Tempo de residência = 15 min;  $[Qemifloc] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $Psat = 4,5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.

Os valores descritos na Tabela 14 concordam com os valores dos estudos de diversos autores (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2005; Smit e Sibilski, 2003; Laubscher *et al.*, 2003; Cody *et al.*, 2004), onde o mineral formado (etringita) apresentou uma maior estabilidade entre pH 10,7 e 12,5. Nas condições de  $[PAC]:[Alu]:[SO_4^{2-}] = 2:2,3:1$ , tempo de residência de 15 min e amostra DAM SS-16, o melhor resultado foi obtido em pH 11,9, com  $52 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $SO_4^{2-}$ .

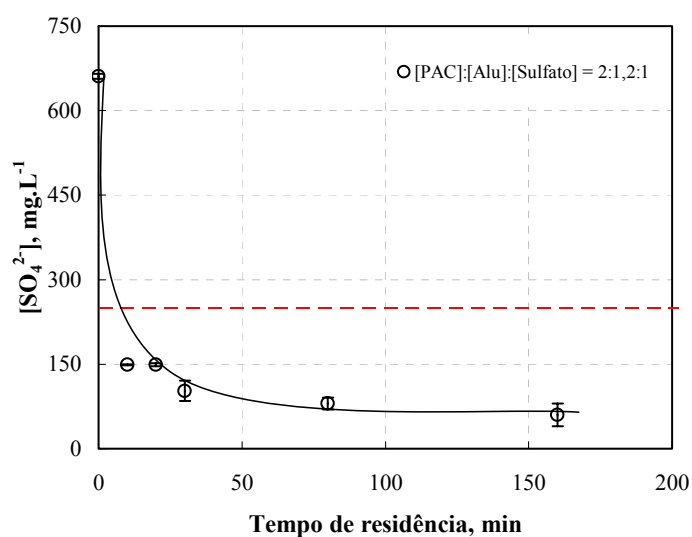
Tabela 14 - Influência do pH e concentração de cal na concentração residual de íons sulfato em amostra DAM SS-16 por precipitação-floculação-flotação (FAD). Condições:  $[SO_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 661 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[PAC]:[SO_4^{2-}] = 2$ ;  $[PAC TE] = 1350 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Alu]:[SO_4^{2-}] = 2,3$   $[Alupan K] = 1545 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Tempo de residência = 15 min;  $[Qemifloc] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $Psat = 4,5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.

[Cal], mg.L <sup>-1</sup>	pH	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mg.L <sup>-1</sup>
800	11,4	235
1500	11,9	52
2000	12,5	135
2500	13,0	143

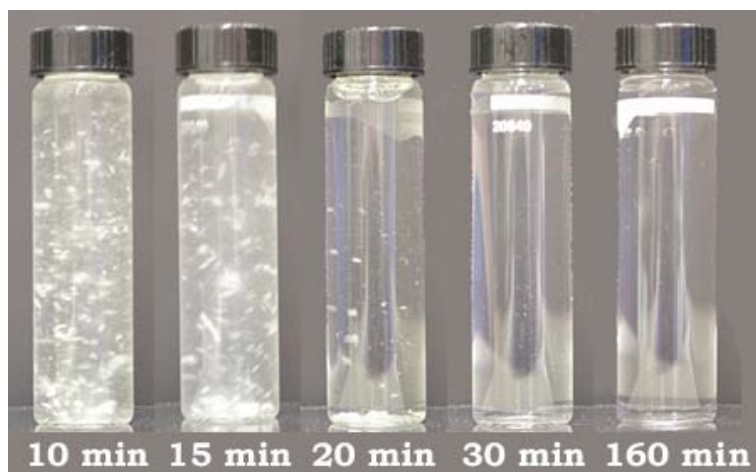
O efeito do tempo de residência na remoção de  $SO_4^{2-}$  envolvendo misturas PAC/Alupan K é apresentado nas Figuras 49 e 50, onde foi observado que após 30 minutos não há remoção significativa de íons sulfato, confirmando estudos de outros autores. Este fato se torna ainda mais evidente quando foi observada a formação de etringita após uma



semana de repouso do tratado, que depois da flotação apresentava uma turbidez residual de 0,5 NTU. Portanto, foi de grande importância analisar o efeito do tempo de residência na remoção de íons sulfato, principalmente nos curtos períodos (tempos inferiores a 30 minutos), nos quais os íons alumínio, cálcio e sulfato não foram totalmente consumidos, resultando na possível formação de precipitados, após o tratamento. Ainda, se o pH do efluente tratado, que neste caso foi de 12, fosse acidificado para o pH 7, a etringita não teria se formado, pois neste pH estaria fora da estabilidade do cristal, porém a concentração dos íons alumínio e cálcio continuariam dissolvidos no meio ou até mesmo na forma de precipitados de hidróxidos e/ou carbonatos. Para a otimização do consumo de reagentes, tornou-se necessário adotar um maior tempo de residência, apresentando vantagens de redução do consumo de reagentes, menores concentrações residuais de íons alumínio, cálcio e sulfato e utilização de uma única etapa de separação sólido-líquido.



**Figura 49 - Flotação por ar dissolvido de precipitados (etringita) obtidos com misturas PAC/Alupan K. Efeito do tempo de residência na concentração residual de íons sulfato. Condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 661 mg.L<sup>-1</sup>; [PAC]: [Alu]: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2:1,2:1; [PAC TE] = 1351 mg.L<sup>-1</sup>; [Alupan K] = 722 mg.L<sup>-1</sup>; [Ca(OH)<sub>2</sub>] = 1500 mg.L<sup>-1</sup>; pH = 12; [Qemifloc] = 3 mg.L<sup>-1</sup>; P<sub>sat</sub> = 5 atm; 30% de reciclo.**



**Figura 50 – Flotação por ar dissolvido de precipitados (Etringita). Efeito do tempo de residência, após uma semana de repouso, na formação lenta de precipitados (etringita) devido às concentrações residuais de íons sulfato, alumínio e cálcio. Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 661 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Taxa PAC: $\text{SO}_4^{2-} = 2$ ;  $[\text{PAC TE}] = 1351 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Taxa Alupan: $\text{SO}_4^{2-} = 1,2$ ;  $[\text{Alupan K}] = 722 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Ca(OH)}_2] = 1500 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Qemifloc}] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Psat} = 5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.**

#### 4.3.4 Sistema de separação sólido-líquido via FAD (Flotação por ar dissolvido)

Uma das vantagens da flotação em relação à sedimentação foi a cinética de processo (ou tempo de residência). As taxas de aplicação comparativas dos processos de flotação e sedimentação são apresentadas na Tabela 15. Entretanto, as fases flotado e sedimentado (decantado), apresentaram taxa de aplicação de  $13 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$  para a flotação por ar dissolvido e  $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$  para o processo de sedimentação. Outras vantagens tais como sistema compacto e disposição contínua do flotado (lodo com menor umidade), o qual requer menor área nos leitos de secagem, também são diferenciais comparados os demais processos de separação sólido-líquido. A turbidez residual do clarificado ficou em torno de 0,5 NTU, mais efetivo que a sedimentação (3 NTU), resultando na remoção de 98% dos precipitados formados.

**Tabela 15 - Comparação entre os parâmetros de separação sólido-líquido por sedimentação e flotação (Alternativa 2). Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 661 \text{ mg.L}^{-1}$ ; [PAC]: [Alu]:  $[\text{SO}_4^{2-}] = 2:1,2:1$ ;  $[\text{PAC TE}] = 1351 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Alupan K}] = 722 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{Ca(OH)}_2] = 1500 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 12$ ;  $[\text{Qemifloc}] = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Psat} = 5 \text{ atm}$ ; 30% de reciclo.**

Parâmetros	Sedimentação	Flotação
Taxa de aplicação, $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$	0,1	13
Turbidez residual, NTU	3	0,5

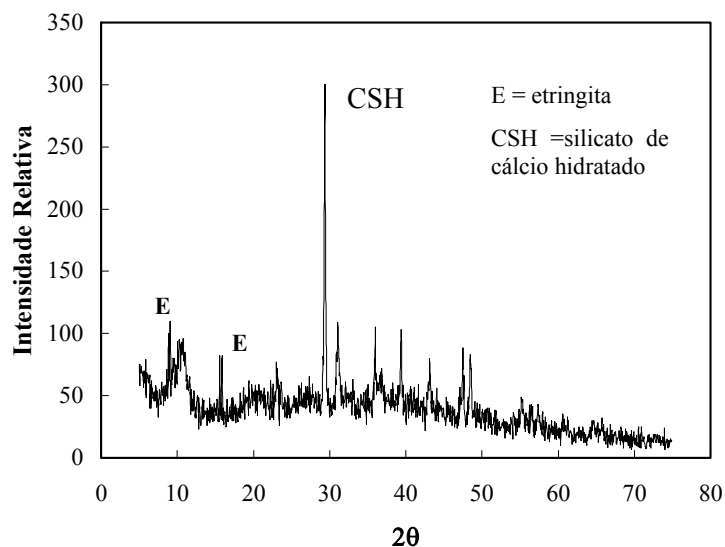
Segundo o Conama (Resolução N°. 357/05), a faixa de pH admissível para descarte de água tratada é de 6,0 a 9,0, portanto o pH do efluente tratado deve ser reduzido (aproximadamente 12). Nesta etapa, dois métodos podem ser empregados: carbonatação (injeção de CO<sub>2</sub>) ou adição de ácidos, adotado neste estudo pela simplicidade e baixo custo operacional.

O custo estimado para reduzir o pH da água tratada de 12±0,2 para 7±0,5, por adição de ácido clorídrico comercial (ácido muriático), foi de R\$ 0,14/m<sup>3</sup>. Para a mesma redução de pH (pH final de 7±0,5), porém via carbonatação o custo aproximado foi de R\$ 4,17/m<sup>3</sup>. O método de carbonatação, apesar de ser mais dispendioso, apresentou vantagens de não gerar residuais de íons cloreto e ainda poderia remover o excesso de cálcio, via precipitação de carbonato de cálcio, e alumínio (como hidróxido de alumínio) no meio.

#### **4.3.5 Caracterização do resíduo gerado na Alternativa 2**

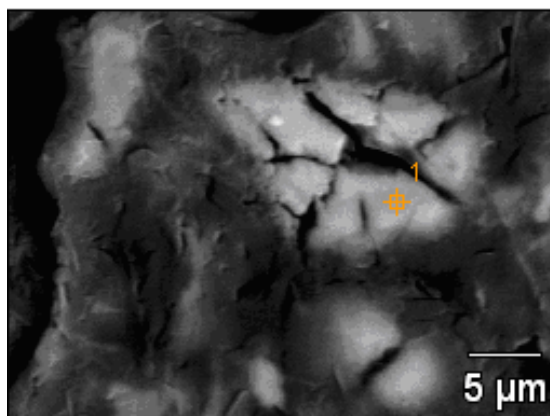
A caracterização do resíduo (lodo) gerado na alternativa 2 foi efetuada para comprovar a presença de etringita e o mecanismo proposto neste método. Ainda este estudo visou analisar alguns parâmetros químicos e físicos do lodo. O lodo flotado foi obtido sob as seguintes condições: [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>inicial</sub> = 661 mg.L<sup>-1</sup>; Taxa [PAC]:[Alu]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2:1,2:1; [PAC TE] = 1351 mg.L<sup>-1</sup>; [Alupan K] = 722 mg.L<sup>-1</sup>; Tempo de residência = 30 min; [Ca(OH)<sub>2</sub>] = 1500 mg.L<sup>-1</sup>; [Qemifloc] = 3 mg.L<sup>-1</sup>; Psat = 5 atm e 30% de reciclo.

O difratograma efetuado no lodo alcalino flotado, nas condições otimizadas de tratamento de DAM SS-16, é detalhado na Figura 51 e comprovou a presença de etringita (nos picos 9° e 15,8°) e essencialmente de silicato de cálcio hidratado (demais picos característicos). O silicato de cálcio hidratado foi formado devido à presença de íons silicato na DAM SS-16 (sendo usualmente encontrado em águas naturais ou efluentes originados da lixiviação de minerais) e a interação com os íons cálcio adicionados no sistema.



**Figura 51 – Difratograma do resíduo (lodo) obtido no tratamento (Alternativa 2) da DAM SS-16.**

A Figura 52 mostra a estrutura da etringita formada no lodo, porém na forma expandida, muito semelhante à fotomicrografia obtida por Lee *et al.* (2005) (Figura 6.c). A fotomicrografia também apresenta diversos outros minerais, tais como o silicato de cálcio hidratado.



**Figura 52 – Fotomicrografia da etringita expandida (hidratada) obtida por MEV.**

A Figura 53.a mostra a estrutura da etringita e demais minerais, tais como aluminatos de cálcio, silicato de cálcio hidratado, etc) co-precipitados em sua estrutura. A Figura 53.b mostra a estrutura do mineral etringita em maior detalhe.

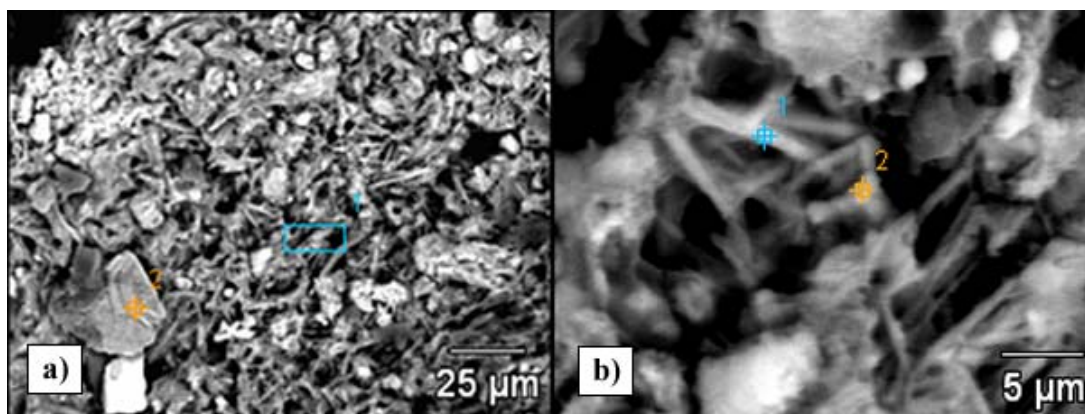


Figura 53 – a) Fotomicrografia da matriz do resíduo sólido gerado constituído de etringita e demais minerais (aluminatos de cálcio, silicatos de cálcio, etc) obtida por MEV. b) Fotomicrografia dos cristais de etringita com outros minerais co-precipitados em sua estrutura obtida por MEV.

A Figura 54 apresenta a morfologia dos precipitados formados após uma semana de repouso nos ensaios que utilizaram um tempo de residência menor que 30 minutos (Figura 49), onde a imagem obtida foi muito semelhante à Figura 6, resultando na obtenção de etringita pura, onde é nítida a estrutura do cristal composta por prismas ou cilindros.

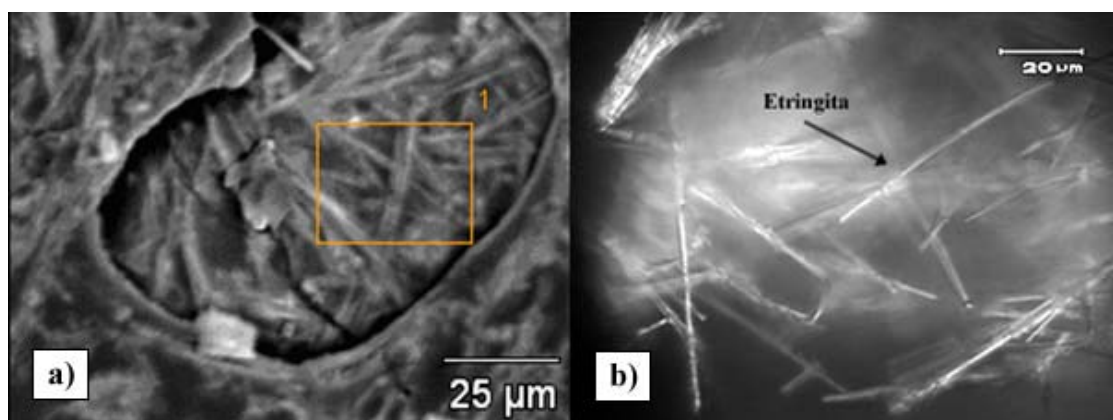


Figura 54 – a) Fotomicrografia dos cristais de etringita obtida por MEV. Aumento de Xx. b) Imagem dos cristais de etringita em microscópico. Aumento de 1000 x.

Os resultados do EDS efetuado no ponto 1 da Figura 38.a são apresentados na Tabela 16. A obtenção da etringita foi confirmada pela determinação quantitativa dos seus principais constituintes elementares.

Tabela 16 – Concentração dos elementos presentes no lodo determinada por EDS.

Elemento	Concentração (% peso)
O	41,5
Na	0
Mg	2,09
Al	12,15
Si	4,54
S	7,75
K	0,05
Ca	30,85
Cr	0
Mn	0,09
Fé	0,09
Cu	0
Zn	0

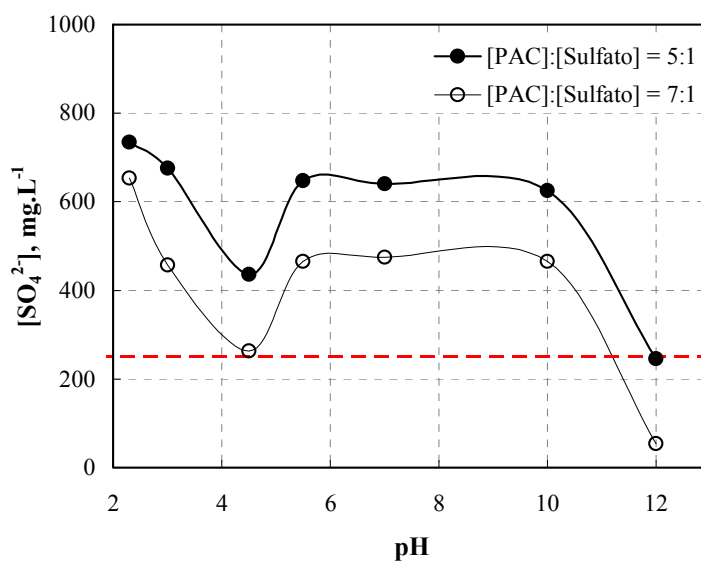
#### 4.3.6 Aplicações no tratamento de um efluente ácido DAM SS-16

##### 4.3.6.1 Estudos em escala de bancada

Devido à maioria das DAM's possuir diversos poluentes (íons dissolvidos), não apenas restritas aos íons sulfato, é importante a escolha de uma técnica visando a remoção de demais íons, como Fe, Al, Mn, etc. Ainda, no setor mineiro-metalúrgico são produzidos efluentes (não ácidos) contendo exclusivamente íons de metais pesados e outros contendo somente ânions sulfato, fluoreto, fosfato, etc. As técnicas estudadas neste trabalho podem ser facilmente adaptadas para cada sistema, após obtenção de precipitados ou co-precipitados (Capponi *et al*, 2006). A alternativa 1 (mecanismo de co-precipitação em pH 4,5) remove íons ferro e alumínio como co-precipitados ou precipitados da forma  $Me(OH)_x$ , porém a remoção de íons manganês não é factível nessas condições. Para a remoção dos demais íons, inclusive o Mn, a alternativa 2 mostrou-se muito atrativa, por remover diversos íons em uma única etapa de precipitação-flotação, porém não é adequada quando o íon-alvo é o molibdato. Entretanto, este ânion encontra-se associado à mineração de sulfetos (Cu, Mo, Pb, Zn).

Com o objetivo de otimização deste método, foram variadas as taxas mássicas  $[PAC]:[SO_4^{2-}]$ , como mostra a Figura 55. A taxa mássica mínima (valor ótimo para atender a

concentração requerida final de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ ) de  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ , no tratamento da DAM SS-16, em meio ácido foi de 7:1, entretanto, em meio alcalino, para a mesma concentração residual, a taxa foi de 5:1, o que representa uma redução de consumo de PAC de aproximadamente 29%. Por outro lado, o consumo de cal em meio alcalino foi 50% maior, onde foi empregado  $760 \text{ mg.L}^{-1}$  para a primeira alternativa e  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  para a segunda.



**Figura 55 – Estudos de bancada no tratamento de DAM SS-16 por precipitação/co-precipitação. Influência do pH e da taxa mássica  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}]$  na concentração residual de íons sulfato. Condições:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 732 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  10% (p/v);  $[\text{Floculante}]_{4,5} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  (Qemifloc PWG-1020);  $[\text{Floculante}]_{12} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$  (Qemifloc PWG-1020) e separação sólido-líquido por FAD (Flotação por Ar Dissolvido) com 30% de reciclo e  $P_{\text{sat}}$  de 5 atm.).**

Visando a remoção total dos íons metálicos, a alternativa 1 implicaria no uso eventual de uma segunda etapa de precipitação-flotação em meio alcalino ( $\text{pH} > 9,5$ ) para obter a remoção de íons Mn ou, uma outra alternativa é a precipitação desses cátions a pH 9, para remover conjuntamente íons Fe, Al e Mn. Esta alternativa é de potencial no tratamento de efluentes contendo íons de metais, isentos de sulfato, molibdato e entre outros ânions.

As vantagens e desvantagens de cada técnica (Alternativa 1 e Alternativa 2) são detalhadas na Tabela 17, considerando aspectos técnicos e econômicos.

**Tabela 17 – Vantagens e desvantagens de cada técnica para tratamento de efluentes ácidos de minas**

<b>Técnica</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Alternativa 1	<p>Consumo reduzido de reagente neutralizante (cal ou soda) na remoção de íons;</p> <p>Remoção eficaz de íons sulfato, molibdato e ferro e remoção parcial de íons manganês e alumínio;</p> <p>Processo de simples manejo, o que não requer investimento elevado na construção da estação de tratamento.</p>	<p>Elevada concentração de íons cloreto, superior ao permitido (<math>250 \text{ mg.L}^{-1}</math>);</p> <p>Geração elevada de resíduo sólido (lodo);</p> <p>Investimento alto nos custos operacionais, principalmente no consumo de insumos.</p>
Alternativa 2	<p>Remoção de íons em uma única etapa (via precipitação e co-precipitação);</p> <p>Remoção eficaz de íons sulfato, ferro, manganês e alumínio;</p> <p>Consumo reduzido de PAC/Alupan K para remoção de íons sulfato, e conseqüentemente apresenta um custo operacional menor (comparado com demais alternativas);</p> <p>Processo de simples manejo;</p> <p>Para escala piloto ou industrial, não requer investimento elevado na montagem da estação de tratamento (comparado com demais técnicas de remoção de íons factíveis)</p>	<p>Remoção ineficaz de íons molibdato;</p> <p>Geração elevada de resíduo sólido (lodo).</p>
<p>Nota: Não foi identificado qualquer efluente contendo todos estes íons. As associações mais comuns são: a) sulfato, ferro, alumínio, manganês; b) sulfato, ferro e molibdato e c) sulfato, ferro e alumínio.</p>		

#### 4.3.6.2 Estudos em nível piloto

Atualmente, o volume de água (da ordem de 800 litros por segundo) demandado por mais de 200.000 habitantes da região de Criciúma, é captado em trechos de rios à montante, ainda não poluídos, como por exemplo, os rios Jordão, o Guarapari e o São Bento (Carissimi *et al*, 2007). Em períodos de estiagem, grande parte da região sofre de escassez de água e, em função dessa necessidade de água para reúso e dos bons resultados dos estudos de tratabilidade de DAM em laboratório, foi construída uma planta piloto de tratamento de DAM (SS-16) como objeto do Projeto SIECESC-LTM (Figura 56).





**Figura 56 – Estação piloto de tratamento de DAM SS-16 por neutralização-precipitação-floculação-flotação.**

Foi aplicado um novo sistema (processo-e-equipamento) para reúso das águas ácidas de uma mina extinta ( $30\text{-}200\text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ). O processo consiste na remoção de poluentes por neutralização, precipitação (íons metálicos e sulfato) e separação sólido-líquido por floculação-flotação. A precipitação dos íons sulfato foi realizada com sais de alumínio e cal, a pH 12 (Alternativa 2), na forma de Etringita. Também, foram realizados estudos de flotação em pH 9, sem adição de sais de alumínio, para remoção de íons Fe, Al e Mn.

O fluxograma da estação piloto de tratamento de DAM SS-16 é mostrado na Figura 57, onde a água ácida foi captada por uma moto-bomba centrífuga aos reservatórios para o tratamento/precipitação química em batelada. Na alternativa em meio alcalino (pH 12), o efluente DAM foi tratado com PAC 1018, Alupan K e cal, para atingir as condições da formação da etringita. Em seguida, o sistema foi mantido sob agitação constante por um período de 30 min. Posteriormente, a água da DAM foi conduzida à unidade de floculação em linha (Reator Gerador de Flocos-Serpentinado - RGF-S) para formação dos flocos (Carissimi, 2007), no qual foi adicionado o polímero Qemifloc 1020 e oleato de sódio, respectivamente.

Em seguida, os flocos foram conduzidos à célula de flotação de alta taxa para a separação do lodo formado via flotação. O reciclo e a geração de microbolhas foi realizada com uma bomba centrífuga multi-fases (BCMF) que possibilita a cavitação da água e a

dissolução do ar em água durante o fluxo na linha, sendo as bolhas formadas após a passagem da água saturada por uma válvula agulha.

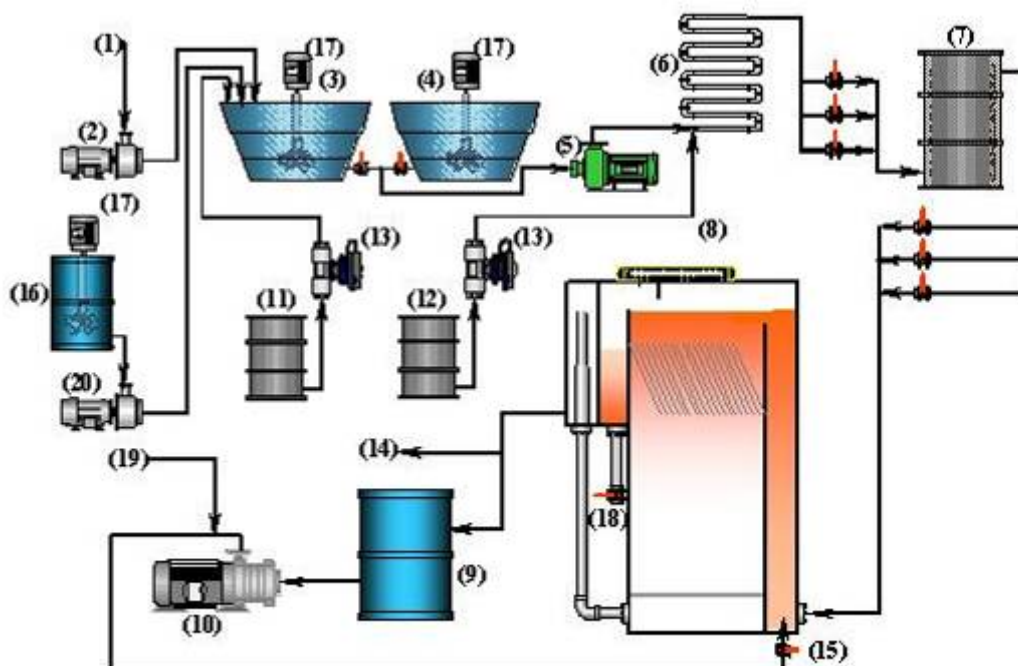


Figura 57 - Estação piloto de tratamento de DAM-SS-16-Criciúma-SC (~ 1 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>). (1) Captação de DAM; (2) Bomba de captação da DAM; (3) Tanque de neutralização 1 (capacidade 2000 L); (4) Tanque de neutralização 2 (capacidade 2000 L); (5) Bomba de alimentação; (6) Serpentina (S); (7) Reatores geradores de flocos (RGF-F); (8) Célula de flotação por ar dissolvido de alta taxa (FADAT); (9) Tanque de armazenamento de água tratada; (10) BCMF; (11) Tanque de oleato de sódio; (12) Tanque de floculante; (13) Bomba dosadora de reagentes; (14) Saída de água tratada; (15) Válvula agulha; (16) Tanque de preparo de “leite de cal”; (17) Agitador mecânico; (18) Saída do lodo gerado; (19) Entrada de ar; (20) Bomba peristáltica para adição de cal.

Os parâmetros operacionais avaliados (vazão de alimentação e taxa de reciclo) e reagentes na geração de flocos no Reator-Gerador-de-Flocos (RGF<sup>®</sup>) - maiores detalhes em Carissimi e Rubio (2005) - seguido de flotação em uma célula de Flotação-de-Alta-Taxa (FADAT), piloto de 1-1,4 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, estão detalhados na Tabela 18. O detalhe do lodo de estringita separado pelo processo de flotação é mostrado na Figura 58.

**Tabela 18 - Detalhamento dos estudos realizados para verificação da eficiência de flotação e remoção (R) de íons de metais pesados (Fe, Al e Mn) e íons sulfato em pH 12.**

Estudo	Vazão de alimentação, m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	Taxa de reciclo, %	[Qemifloc 1020], mgL <sup>-1</sup>	[Oleato de sódio], mgL <sup>-1</sup>
01	0,5	30	1,0	15
02	0,5	30	1,0	30
03	0,5	30	1,0	45
04	0,5	30	2,5	30
05	0,5	30	5,0	30
06	0,5	30	10	30
07	0,5	30	2,5	15
08	0,5	30	2,5	45
09	0,5	50	2,5	30
10	0,5	40	2,5	30
11	0,5	20	2,5	30
12	1,2	30	2,5	30
13	1,2	30	5,0	30
14	1,2	40	5,0	30



(a)



(b)

**Figura 58 - Sistema piloto de flotação por ar dissolvido de alta taxa (a); Detalhe da camada de lodo de etringita separado no processo de flotação (b).**

A Tabela 19 mostra a eficiência de flotação de acordo com os diferentes parâmetros avaliados (detalhado na Tabela 18), e a eficiência de remoção (R) dos íons de metais pesados (Fe, Mn e Al) e de íons sulfato nos diversos estudos realizados. A eficiência de flotação foi determinada de acordo com a Equação 6 (item 3.2.6 da Metodologia). Os estudos 04 e 14 foram os que apresentaram as melhores eficiências de separação S-L (93 e 95% sólidos flotados), com a otimização de reagentes químicos, para vazões de  $0,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  e  $1,2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ , respectivamente. Ainda, em alguns casos (Estudos 05, 08, 09, 13, por exemplo) uma eficiência similar é obtida, porém há uma necessidade de um consumo maior de reagentes químicos. Os resultados mostram que houve remoção significativa de todos os elementos metálicos investigados, podendo se enquadrar como classe de água I, II ou III (Conama 357/2005), independentemente da eficiência de flotação.

**Tabela 19 - Eficiência de remoção (R) e concentração residual (CR) de íons metálicos (Mn, Al e Fe) e íons sulfato. As concentrações iniciais desses elementos estão descritas na Tabela 10 e as condições experimentais estão detalhadas na Tabela 18.**

Estudo	S-L, %	(CR) Mn, $\text{mgL}^{-1}$	(R) Mn, %	(CR) Al, $\text{mgL}^{-1}$	(R) Al, %	(CR) Fe, $\text{mgL}^{-1}$	(R) Fe, %	(CR) $\text{SO}_4^{-2}$ , $\text{mgL}^{-1}$	(R) $\text{SO}_4^{-2}$ , %
1	20	0,20	93	2,8	92	0,26	90	143	83
2	35	0,18	94	2,1	94	0,12	95	189	78
3	40	0,22	92	3,4	91	0,10	96	195	77
4	93	0,04	99	1,0	97	0,07	97	195	77
5	97	0,11	96	2,2	94	0,06	98	116	86
6	70	0,37	87	2,2	94	0,06	98	142	83
7	64	0,10	96	1,5	96	0,07	97	111	87
8	95	0,15	95	0,9	97	0,07	97	196	77
9	96	0,13	96	2,1	94	0,28	90	143	83
10	91	0,20	93	2,0	94	0,06	98	125	85
11	68	0,07	97	1,8	95	0,09	97	130	85
12	85	0,11	96	1,9	95	0,06	98	111	87
13	90	0,07	97	2,4	93	0,07	97	104	88
14	95	0,23	92	1,4	96	0,06	98	164	81

Os melhores resultados foram obtidos com  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de Qemifloc (polímero não-iônico),  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  de oleato de sódio, taxa de reciclo de 40% e pH 12. As concentrações residuais de íons sulfato foram menores que  $250 \text{ mgL}^{-1}$  e as remoções de metais e sólidos

acima de 90%. A estação também operou com sucesso a pH 9.2, para remoção completa de íons Fe, Al e Mn. A unidade RGF<sup>®</sup>-FADAT ocupa um reduzido espaço e uma capacidade de tratamento da ordem de  $13 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e mostrou um grande potencial para o tratamento da DAM e reúso da água na região.

Entretanto, com a alternativa 2, a geração de lodo foi significativa (aproximadamente  $0,85 \text{ kg}$  de lodo seco por  $\text{m}^3$  de efluente tratado). A Tabela 20 mostra os parâmetros de vazão de água tratada e características do lodo gerado com a melhor condição de tratamento.

**Tabela 20 - Parâmetros do tratamento em melhor condição.**

Parâmetro	Valor
Taxa de aplicação efetiva, $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	13
Vazão de água tratada, $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$	1,0
Vazão de lodo, $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$	0,17
Teor de umidade do lodo, %	95
Massa de lodo após 1 hora de ensaio, kg	17

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1. Estimativa de custos com reagentes químicos das técnicas

A estimativa de custo com reagentes para o tratamento via precipitação química e flotação por ar dissolvido visando a remoção de íons de metais pesados e de íons sulfato da DAM da SS-16 é apresentado nas Tabelas 21 e 22, de acordo com as diferentes alternativas de tratamento abordadas nesse estudo.

**Tabela 21 - Estimativa de custo com reagentes para a Alternativa 1 (Remoção de íons Fe, Al e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) da DAM SS-16 com PAC 1018 e Alupan K.**

Reagente	Unidade	Custo unitário, R\$	Dosagem requerida, $\text{mg.L}^{-1}$	Custo total, $\text{R\$/m}^3$
PAC 1018	t	800,00	5124	4,09
Hidróxido de Cálcio	t	331,60	760	0,25
Qemifloc PWG 1020	t	10.000,00	10	0,1
Oleato de sódio	t	20.000,00	10	0,2
Total				4,64

**Tabela 22 - Estimativa de custo com reagentes para Alternativa 2 (Remoção de íons Fe, Al, Mn e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) da DAM SS-16 com PAC 1018 e Alupan K.**

Reagente	Unidade	Custo unitário, R\$	Dosagem requerida, $\text{mg.L}^{-1}$	Custo total, $\text{R\$/m}^3$
PAC 1018	t	800,00	1351	1,08
Alupan K	t	2.000,00	722	1,44
Hidróxido de Cálcio	t	331,60	1500	0,50
Qemifloc PWG 1020	t	10.000,00	5	0,05
Ácido clorídrico	L	1,20	140	0,14
Total				3,21

O resultado mostra que o valor aproximado (em 2007) do custo operacional (consumo de reagentes) com a alternativa 2 seria de R\$ 3,21 por  $\text{m}^3$  de DAM e a alternativa 1 seria de R\$ 4,64 por  $\text{m}^3$ . A alternativa 2 se mostrou técnica e economicamente mais viável, por remover íons metálicos e íons sulfato. Na estimativa desses valores não foram contemplados

a possibilidade de reciclar o lodo ou aplicabilidade deste lodo em outro fim como abatimento no custo final do processo.

## 5.2. Estimativa de investimentos e custos operacionais de uma ETDAM (contemplando remoção de íons sulfato)

Para a estimativa de investimentos e custos operacionais foram contemplados os seguintes valores:

- Vazão mensal de água clarificada: 169.644 m<sup>3</sup>
- Custo de energia elétrica: R\$ 0,33/kw.h
- Custo de água potável: R\$ 0,49/m<sup>3</sup>
- Custo de reagentes químicos
  - a. PAC: R\$ 0,80/kg
  - b. Qemifloc PWG 1020: R\$ 10,00/kg
  - c. Alupan K: R\$ 2,00/kg
  - d. Cal calcítica: R\$ 0,33/kg
  - e. HCl: R\$ 1,20/L

Parâmetros	ETDAM-SS-16
<b>1. Equipamentos</b>	
1.1 Agitadores do Reator (precipitação da etringita)	R\$ 14.000,00
1.2 Turbo homogeneizador	R\$ 24.720,00
1.3 Flotador Ar Dissolvido (350 m <sup>3</sup> /h)	R\$ 410.000,00
1.4 Tanque coletor de borra flotada	R\$ 19.890,00
1.5 Tanque de aquecimento de lodo	R\$ 56.000,00
1.6 Bomba alimentação filtro-prensa	R\$ 19.000,00
1.7 Filtro-prensa	R\$ 20.000,00
1.8 pHmetro on-line	R\$ 12.000,00
1.9 Quadro de comando	R\$ 26.000,00
<b>SUBTOTAL</b>	<b>R\$ 601.610,00</b>
<b>2. Projeto e Instalação</b>	
2.1 Instalação <sup>(1)</sup> e Start-up	R\$ 15.000,00
2.2 Obras civis (reator e outros)	R\$ 240.644,00
<b>SUBTOTAL</b>	<b>R\$ 255.644,00</b>
<b>3. Custos operacionais</b>	
3.1 Energia elétrica	R\$ 114.969,31
3.2 Mão-de-obra	R\$ 22.176,00
3.3 Consumo de reagentes químicos <sup>(2)</sup>	R\$ 6.596.153,51
3.4 Depreciação equipamentos	R\$ 60.161,00
3.5 Manutenções	R\$ 60.161,00
<b>SUBTOTAL</b>	<b>R\$ 6.853.620,82</b>
<b>4. Economia</b>	
4.1 Reúso de água tratada (economia água potável)	R\$ (83.125,40)
<b>SUBTOTAL</b>	<b>R\$ (83.125,40)</b>
<b>Total Anual</b>	<b>R\$ 7.627.749,42</b>

(1) Instalação elétrica e mecânica

(2) Reagentes = PAC, Alupan K, cal, HCl e floculante

Sendo assim, a estimativa de custos e investimento no 1º ano será de R\$ 7.630.000,00 e com o custo do m<sup>3</sup> tratado de R\$ 3,37, o que mostra que o custo operacional mais oneroso é o consumo de reagentes químicos.

### 5.3. Disposição de resíduos gerados

#### 5.3.1 Possíveis aplicações do resíduo sólido flotado como coagulante

O lodo resultante do tratamento a pH 12 (investigação em desenvolvimento), poderia ser empregado em diversos tratamentos de efluentes, pois seus constituintes (por exemplo etringita e outros hidróxidos) têm as estruturas estáveis em pH alcalino. A Tabela 23 - mostra resultados preliminares nesta linha, mostrando o potencial neutralizante em conjunto com precipitação e remoção por flotação de íons metálicos. Depois de uma neutralização do efluente, os íons Fe são eliminados a valores maiores de pH 5 com 0,5 g.L<sup>-1</sup> de lodo alcalino e os íons Mn (a concentrações superiores a 2,5 g.L<sup>-1</sup> de lodo) a pH 8,8. As condições de neutralização de efluentes com lodos ou resíduos alcalinos estão restritas às características iniciais do efluente (acidez inicial, quantidades de íons dissolvidos e entre outros). Esta alternativa poderia ser utilizada para reduzir custos em reagentes, realizando um reciclo do lodo, na alimentação do processo. Outra forma de emprego do lodo alcalino, também em estudo, seria o aproveitamento da grande quantidade de etringita e alumínio em clínques ou cimentos.

**Tabela 23 - Efeito da concentração de lodo na neutralização de efluentes mineiros ácidos, em conjunto com remoção de íons Fe e Mn. Condições iniciais: 5000 mg.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 50 mg.L<sup>-1</sup> de Fe, 7,2 mg.L<sup>-1</sup> de Mn e pH 2,3.**

[Lodo], g.L <sup>-1</sup>	pH	[Mn] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	[Fe] <sub>R</sub> , mg.L <sup>-1</sup>
0,0	2,3	7,2	50
0,5	5,0	6,4	0,5
2,5	8,8	0,5	ND
5,0	10	<0,1	ND

ND = Não detectável

#### 5.3.2 Aplicação do resíduo sólido flotado como aditivo em cimentos

A geração crescente de resíduos implica na necessidade de tratá-los e/ou dispô-los de forma segura, com mínimos prejuízos ambientais. Diante disto, a valorização de subprodutos industriais como matéria-prima alternativa para a obtenção de produtos da construção civil vem a cada ano ganhando mais importância no aspecto ambiental e



incorporando novos desafios tecnológicos. Desta forma, além de evitar a degradação das áreas onde estes resíduos normalmente são depositados, a valorização dos subprodutos tem por efeito a redução do consumo de matérias primas virgens.

O resíduo sólido flotado (lodo) na alternativa 2 contém altos teores de enxofre, alumínio, cálcio, silício, cloro e baixos teores de ferro, zinco e manganês. Os principais compostos cristalinos deste resíduo são silicatos de cálcio hidratado, etringita e hidróxidos metálicos, apresentando, portanto, grandes chances de ser reutilizado na fabricação de cimentos (em substituição total ou parcial do gesso).

A Tabela 24 mostra o efeito dos estudos preliminares da adição de massa de lodo na pasta de cimento sob o tempo de pega. Com 25% de lodo na composição da pasta de cimento, foi possível obter um retardo de 1,67 horas no tempo de pega, representando um diferencial para construções que exigem maior período para a finalização da obra. Outra opção, ainda em estudo, é a aplicação do lodo na constituição do próprio clínquer (matéria-prima para a fabricação de cimento).

**Tabela 24 – Efeito da adição de lodo sob o tempo de pega na pasta de cimento**

[Lodo], % (p/p)	Tempo de pega	
	Início, h	Final, h
0,0	3,67	5,0
5,0	3,73	5,2
25,0	4,75	5,67

## 6. CONCLUSÕES

1. O pH tem efeito significativo na remoção de íons, principalmente, no íon sulfato, onde com uma taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 5:1$  em pH 4,5 (alternativa 1) a remoção é de 49% e em pH 12 (alternativa 2) é de 86%. Os mecanismos envolvidos de remoção de íons sulfato foram, para a alternativa 1, co-precipitação entre hidróxidos de alumínio amorfos e interações específicas PAC- $\text{SO}_4^{2-}$ . Na alternativa 2, o mecanismo predominante foi pela formação do mineral Etringita, resultado das reações entre íons cálcio, alumínio e sulfato e condições adequadas (agitação e pH 12).
2. A alternativa 1 (uso de policloreto de alumínio a pH 4,5) apresentou uma efetiva remoção dos íons ferro (86%), alumínio (82%), sulfato (73%) e molibdato (98%) numa taxa  $[\text{PAC}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 7:1$ . Entretanto, ocorreu uma remoção incipiente de íons Mn (apenas 8%), devido a solubilidade do sal em  $\text{pH} > 8,5$ . Contudo, a concentração residual de íons cloretos foi muito elevada ( $> 250 \text{ mg.L}^{-1}$ ), diminuindo o potencial de aplicação desta alternativa, usando apenas PAC.
3. Para a alternativa 1, foram definidos os parâmetros B (basicidade) e  $\gamma$  (razão molar  $\text{Al}/\text{SO}_4^{2-}$ ) como ajustes finos de controle, além dos parâmetros de pH e concentração de PAC, por apresentarem melhores resultados. Os melhores resultados foram alcançados com  $B = 1$  e  $\gamma = 3$ . Esses parâmetros de ajustes finos foram definidos pelo estudo detalhado dos mecanismos de interação do PAC e íons sulfato.
4. O mecanismo para a alternativa 1 (pH 4,5) foi determinado pelo estudo das interações PAC- $\text{SO}_4^{2-}$  com o auxílio do método colorimétrico Al-Ferron (MAF), onde foi comprovada a diversidade da interação entre as espécies de alumínio com os íons sulfato. Foi constatada uma rápida precipitação entre as espécies  $\text{Al}_c$  (hidróxido de alumínio coloidal) com os íons sulfato. Espécies do tipo  $\text{Al}_a$  (alumínio solúvel) formam complexos solúveis com os íons sulfato. A cinética da remoção de íons sulfato também é influenciada pela porcentagem de espécies  $\text{Al}_b$  (alumínio polimérico) pois tendem a polimerizar lentamente com  $\text{SO}_4^{2-}$ .
5. A taxa de injeção de soda (injeção básica instantânea ou micro-injeção básica) apresentou relativo efeito na remoção de íons sulfato via alternativa 1, sendo

possível alcançar uma remoção de 86% na micro-injeção básica e 80% na injeção básica instantânea.

6. A Alternativa 2, utilizou sais de alumínio (PAC e Alupan K) e hidróxido de cálcio em meio alcalino, mostrou elevada eficácia na remoção de íons de metais e sulfato, via precipitação química e subsequente separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido (FAD). Esta alternativa com taxas mássicas de  $[\text{PAC}]:[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 2:1,2:1$  atingiu os padrões de emissões requeridos pela legislação brasileira e remove satisfatoriamente íons de metais (remoção de 99% de Fe e Mn e 98% de Al) e sulfato (77% de remoção) em uma única etapa, facilitando a operacionalidade do processo e resultando em estações mais compactas, com altas taxas de aplicação e eficiência de remoção de sólidos acima de 98%.
7. O mecanismo envolvido na alternativa 2 envolveu a formação do mineral etringita ( $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ), pela adição de cal e sais de alumínio numa razão mássica de  $\text{Ca}:\text{Al}:\text{SO}_4^{2-} = 2:0,3:1$ , agitação constante, concentração de cal de  $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 12, tempo de residência de 30 min e taxa mássica de  $[\text{PAC}]:[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 2:1,2:1$ . Esta segunda alternativa deu origem a um sistema alternativo de tratamento de íons sulfato e de íons de metais pesados, especificamente para o tratamento de DAM.
8. O processo de separação sólido-líquido (dos sólidos gerados na alternativa 2) por flotação por ar dissolvido (FAD) apresentou uma maior cinética com o processo de sedimentação, com uma taxa de aplicação de  $13 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  e turbidez residual de 0,5 NTU nos ensaios laboratoriais, nas seguintes condições: pH 12,  $[\text{PAC}]:[\text{Alu}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 2:1,2:1$ ,  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de Qemifloc (floculante), 30% de reciclo de água saturada a 5 atm. Sob as mesmas condições, a sedimentação apresentou uma taxa de aplicação de  $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  e turbidez residual de 3 NTU. Para aumentar a taxa de aplicação da FAD, na alternativa 1, devido ao aspecto de gel do sólido formado, foi aplicado  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de oleato de sódio, como reagente hidrofobizante (coletor).
9. O estudo, desenvolvido em escala piloto com a utilização de técnicas e equipamentos inéditos, visou remover os poluentes da DAM (íons Fe, Al e Mn) e íons sulfato via alternativa 2. O sistema piloto RGF<sup>®</sup>-FADAT apresentou uma

pequena área superficial ocupada (foot print) e elevada taxa de aplicação ( $13 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Esse sistema mostrou um bom potencial para o tratamento da DAM e aproveitamento da água na região, contribuindo para reduzir o impacto ambiental causado pela indústria da mineração. Os resultados são decorrentes da combinação de aplicação detalhada de conceitos científicos avançados de química, físico-química e engenharia. A água tratada poderá ser usada pela comunidade, carente deste recurso hídrico para fins de lavagem de pátios, ruas, carros, irrigação, entre outros.

## **7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

1. Estudos com o reciclo de lodo alcalino no mesmo processo ou a pH 9;
2. Validação da técnica proposta a pH 12 e a pH 9, em testes longos (não objetivando a remoção de íons sulfato);
3. Validação dos mecanismos envolvidos em meios ácido e alcalino;
4. Possíveis aplicações do lodo obtido na alternativa 2 em cimentos ou materiais cerâmicos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akitt, J. W.; NMR and Chemistry – An introduction to modern NMR spectroscopy. 3ed. London: Chapman & Hall, 1992. 272p.

Alexandre, N.; Krebs, A. S. J. Qualidade das Águas Superficiais do Município de Criciúma, SC. Relatório Final. PROGESC – Programa de Informações Básicas para a Gestão Territorial de Santa Catarina. Série Recursos Hídricos, v. 6. Porto Alegre, RS: CPRM, 1995.

Álvarez-Ayuso, E.; Nugteren, H. W.; Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminum anodizing industry. Water Research, vol. 39, p. 65-72, 2005.

APHA; Standard methods for the examination of water and wastewater. 20ed. Washington: APHA, 1998.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13.969**: Tanques sépticos: Unidades de Tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos: Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997.

Barr, A. Sulphate removal by nanofiltration. Filtration & Separation, v. 38, p. 18-20, 2001.

Baur, I.; Keller, P.; Mavrocordatos, D.; Wehrli, B.; Johnson, A. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research, vol. 34, p. 341-348, 2004.

Bi, S. et al.; Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “Core-links” model and “Cage-like” Keggin- $Al_{13}$  model. Coordination Chemistry Reviews, vol. 248, p. 441-455, 2004.

Bixio, D.; Thoeye, C.; De Koning, J.; Joksimovic, D.; Savic, D.; Wintgens, T.; Melin, T. Wastewater reuse in Europe. Desalination, v. 187, p. 89-101, 2006.

Braile, Pedro Marcio; Manual de tratamento de águas residuárias industriais. 764 p. São Paulo: CETESB, 1993.

Cadorin, L. M., Tabosa, E., Paiva, M. P., Rubio, J., 2006. Tratamiento de riles mineros ácidos por precipitación química y flotación por aire disuelto. Anais IX Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, 8 a 13 de outubro de 2006, La Habana – Cuba, 12 p., 2006.

Capponi, F.; Sartori, M.; Souza, M. L.; Rubio, J. Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates. International Journal of Mineral Processing, v. 79, n. 3, p. 141-208, 2006.

Carissimi, E. Desenvolvimento do reator gerador de flocos (RGF): aspectos teóricos e aplicações no tratamento e reúso de águas e efluentes. Porto Alegre, 2007. 180 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Carissimi, E.; Rubio, J. The flocs generator reactor – FGR: a new basis for flocculation and solid-liquid separation. International Journal of Mineral Processing, v. 75, n. 3-4, p. 237-247, 2005.

Carissimi, E.; Gomes, C. B.; Cadorin, L.; Matiolo, E.; Rubio, J. Reaproveitamento de águas ácidas residuais da mineração de carvão. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Ouro Preto, MG. A ser apresentado em Novembro de 2007.

Casani, S.; Rouhany, M.; Knöchel, S. A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry. Water Research, vol. 39, p. 1134-1146, 2005.

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera sul catarinense. RT 33/2000. Vol. 1, Jan. de 2001.

Ciminelli, V. S. T.; Salum, M. J. G.; Rubio, J.; Peres, A. E. C. Água e mineração. Em: Capítulo 13 do livro “Águas Doces no Brasil – Capital Ecológico, Uso e Conservação 3ª Edição”; Aldo da C. Rebouças, Benedito Braga e José Galizia Tundisi (Eds), Ed. Escrituras, p.433-460, 2006.

Cody, A.M.; Lee, H.; Cody, R. D.; Spry, P. G.; The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite  $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ . Cement and Concrete Research, vol. 34, p. 869-881, 2004.

Cohen, R. R. H. Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. Journal of Cleaner Production, vol. 14, p. 1146-1157, 2006.

Costa, C. A.; Rubio, J. Resultados não publicados, 2004.

Downward, S. R.; Taylor, R. An assessment of Spain's Programa AGUA and its implications for sustainable water management in the province of Almerinda, Southeast Spain. Journal of Environmental Management, *In Press*, 2006.

Eizavi, F. Determination of molybdenum in plant materials using a rapid, automated method. Commun. In Sci. Plant Anal., v. 13, n. 2, p. 135-150, 1982.

Eger, P.; Wetland treatment for trace metal removal from mine drainage: the importance of aerobic and anaerobic processes. Water Science and Technology, vol. 29, p. 249-256, 1994.

EPA; Health effects from exposure to sulfate in drinking water workshop. United States Environmental Protection Agency. Nro. EPA 815-R-99-002. Janeiro, 1999.

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.

Féris, L. Utilização de um rejeito de carvão na remoção de íons Cu, Zn e Ni por Sorção-Flotação (Processo FPS). Porto Alegre, 1998. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Féris, L. A.; Rubio, J. Dissolved air flotation (DAF) performance at low saturation pressures. Filtration & Separation, p. 61-65, November, 1999.

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.

INAP; Treatment of Sulphate in Mine Effluents. International Network for Acid Prevention. Outubro, 2003.

Inukai, Y.; Tanaka, Y.; Matsuda, T.; Mihara, N.; Yamada, K.; Nambu, N.; Itoh, O.; Doi, T.; Kaida, Y.; Yasuda, S. Removal of boron(III) by *N*-methylglucamine-type cellulose derivatives with higher adsorption rate. Analytica Chimica Acta, v. 511, p. 261-265, Jan. 2004.

Kontopoulos, A. Acid mine drainage control. In: Castro, S.H.; Vergara, F; e Sánchez, M.A., (Eds.). *Effluent Treatment in the Mining Industry*, University of Concepción, Chile. p.57-118. 1998.

Kun, L. E. A report on the reduction of the sulphate content of acid mine drainage by precipitation with barium carbonate. Anglo American Research Laboratories, 1972.

Laubscher, C.; Petersen, F.; Smit, J.; Treatment of Acid Mine Drainage Through Chemical Precipitation. XXII International Mineral Processing Congress, p. 1814-1820. Outubro, 2003.

Lee, H.; Cody, R. D.; Cody, A. M.; Spry, P. G.; The formation and role of ettringite in Iowa highway concrete deterioration. Cement and Concrete Research, Vol. 35, p. 332-343, 2005.

Li, F.; Zhaokun, L.; Hongxiao, T.; Quantitative model for species distribution of hydroxyl polyaluminum chloride. *Journal of Environmental Sciences*, vol. 9, nº. 3, p. 298-306, 1997.

Lyew, D., Sheppard, J. Technical note Use of conductivity to monitor the treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria. *Water Research*, vol. 35, nº. 8, p.2081-2086, 2001.

Mancuso, P.; Santos, H. Reúso de Água. 1ª ed. Barueri, SP: Manole, 2003. 576p.

Mann, J. G. Cultural changes and water-asset realignment to support water-reuse projects. Resources, Conservation and Recycling, vol. 37, p. 175-180, 2003.

Maree, J. P.; Hlabela, P.; Nengovhela, R.; Geldenhuys, A. J.; Mbhele, N.; Nevhulaudzi, T; Waanders, F. B.; Treatment of mine water for sulphate and metal removal using barium sulphide. Mine Water and Environment, Vol. 23, p. 195-203, 2004.

Matlock, M.M., Howerton, B.S., Atwood, D.A. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*, Vol.36, p.4757 – 4764, 2002.

Menezes, C. T. B.; Santo, E. L.; Rubio, J.; Da 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 de 2004, vol. 1, Sessão 04 – Drenagem Ácida de Mina, p. 599-608.

Mohan, D.; Chander, S. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite – A low cost sorbent. Journal Hazard Mater, vol. 137, p. 1545-1553, 2006.



Montana Tech Of The University Of Montana; Mse Technology Applications. Final Report – Berkeley Pit Innovative Technologies Project, Phase III: Hydrometrics, Inc., Demonstration of Sulfate Removal using The Walhalla Process. Mine Waste Technology Program, Activity IV, Project 7. Fevereiro, 1999.

Moret, A.; Rubio, J. Sulphate and molybdate ions uptake by chitin-based shrimp shells. *J. Minerals Engineering*, vol. 16, N. 8, p. 715-722, 2003.

Nunes, D. G.; Soares, A. C.; Da Rosa, J.; Rubio, J. Remoção de íons sulfato de águas de drenagem ácida de carvão por precipitação química. XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, SC, vol. 1, Sessão 04-Drenagem Ácida de Minas, p. 591-598, 15-18 de junho 2004.

Oliveira, C.; Rubio, J. New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *J. Minerals Engineering*, *In press*, 2006.

Ortiz, L.; Teixeira, E. C. Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização, FEPAM: Porto Alegre, 2002.

Parthasarathy, N.; Buffle, J.; Study of polymeric aluminum(III) hydroxide solutions for application in waste water treatment. Properties of the polymer and optimal conditions of preparation. *Water Research*, vol. 19, nº. 1, p. 25-36, 1985.

Portaria N.º 05/89 – SSMA – Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial, 29 março de 1989 p. 14-15, 1989.

Portaria N.º. 518. Procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde, 15p., em vigor desde 25 de março de 2004, 2004.

Potgieter-Vermaak, S. S.; Potgieter, J. H.; Kalibantonga, P. D. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, v. 19, p. 463-470, 2006.

Furtado, M. R. Reúso de água. *Química & Derivados*, Ed. 444, Dezembro de 2005.

Rebhun, M. Desalination of reclaimed wastewater to prevent salinization of soils and groundwater. *Desalination*, v. 160, p. 143-149, 2004.

Resolução N.º. 357 – CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Revoga a Resolução N.º. 20/89. Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. Ministério do Meio Ambiente. 23 p. Em vigor desde 17 de março de 2005, 2005.

Rhone-Poulenc Chimie. Policloreto ou policlorossulfato de alumínio, seu processo de preparação e sua aplicação no tratamento dos meios aquosos. Patente PI 9601712-0 A. Data de depósito: 22/05/1996. Data de Publicação: 13/10/1999.

Roberts, S.; Veiga, M.; Peiter, C. Panorama do fechamento de minas e da reabilitação nas américas. Sumário Executivo. Projeto Base de Dados Bibliográficos sobre o Fechamento de Minas e Reabilitação de áreas de Mineração. Vancouver, Canadá: Outubro de 2000.

Rodrigues, R. Desenvolvimento da técnica LTM-Biser para a caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação. Porto Alegre, 2004. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Rodrigues, R. T.; Rubio, J. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. Int. J. Miner. Process., n. 82, p. 1-13, 2007.

Rosa, J. J. Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação: Processo FF. Porto Alegre, 2002. 126 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Rubio, J. Relatórios de atividades do Projeto SIECESC-LTM, 2007.

Rubio, J.; Tessele, F.; Porcile, P. A. E Marinkovic, E. Flotación como proceso de remoción de contaminantes. II. Avances y aplicaciones en la flotación por aire disuelto. Minerales, 57, n. 243, p. 21-28, 2002.

Rubio, J.; Tessele, F. Tratamento de Efluentes Líquidos no Setor Mineiro-Metalúrgico. Em: Capítulo 16 do livro “Tratamento de Minérios 4ª Edição”; Da Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; Monte, M. B. de M.; De Almeida, S. L. (Eds). CETEM-CNPq-MCT, p. 639-699, 2004 Tratamento de Minérios. 4 ed. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2004.

Rubio, J.; Souza, M. L.; Smith, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. Minerals Engineering, v. 15, n. 3, p. 139-155, 2002.

Sakai, E.; Nikaido, Y.; Itoh, T.; Daimon, M. Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement. Cement and Concrete Research, Vol. 34, p. 1669-1673, 2004.

Şahin, S. A Mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption. Desalination, v. 143, p. 35-43, 2002.

Santos, S.; Machado, R.; Correia, M. J. N.; Carvalho, J. R. Treatment of acid mining waters. Minerals Engineering, vol. 17, p. 225-232, 2004.

Silva, A. J.; Varesche, M. B.; Foresti, E.; Zaiat, M. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. Process Biochemistry, vol. 37, p. 927-935, 2002.

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.

Solari, J. Informação pessoal, 2006.

Souilah, O.; Akretche, D. E.; Amara, M. Water reuse of an industrial effluent by means of electrodeionisation. Desalination, v. 167, p. 49-54, 2004.

Souza, S. M. A. G. U.; Melo, A. R.; Souza, A. A. U. Re-utilisation conditions of wastewaters from textiles industries. Resources, Conservation and Recycling, V. 49, p. 1-13, 2006.

Teixeira, M. R.; Rosa, M. J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Separation and Purification Technology, n. 53, p. 126-134, 2007.

Tessele, F.; da Rosa, J.; Rubio, J. Os avanços da flotação no tratamento de águas, esgoto e efluentes. Parte I: Fundamentos e mecanismos. Saneamento Ambiental, n. 102, Janeiro/Fevereiro, 2004.

Tessele, F.; da Rosa, J.; Souza, M. L.; Rubio, J. Os avanços da flotação no tratamento de águas, esgoto e efluentes. Parte II: Aplicações. Saneamento Ambiental, n. 115, Julho/Agosto, 2005.

Toze, S. Reuse of effluent water – benefits and risks. Agricultural Water Management, vol. 80, p. 147-159, 2006.

Trusler, G. E.; Edwards, R. I.; Brouckaert, C. J.; Buckley, C. A. The chemical removal of sulphates. Proc. 5<sup>th</sup> National Meeting of the S. A. Institution of Chemical Engineers, Pretoria, 1988.

Van Hee, P.; Lin, W. K.; Benac-Vegas, L.; Van der Lans, R. G. J. M.; Koper, G. J. M.; Van der Wielen, L. A. M. Selective recovery of micrometer particles from mixtures using a combination of selective aggregation and dissolved-air flotation. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, n. 280, p. 216-231, 2006.

Waggott, A. An Investigation of potential problem of increasing boron concentrations in rivers and water courses. Water Research, vol. 3, n°. 10, p. 749-765, 1969.

Wang, D.; Tang, H.; Gregory, J.; Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of kaolin with PACl: effect of sulfate ion. Environmental Science & Technology, vol. 36, p. 1815-1820, 2002.

WHO; Guidelines for drinking water quality. 2<sup>a</sup> ed. Geneva: World Health Organization, 1996.

Xu, Y.; Wang, D.; Tang, H.; Interaction of PACls with Sulfate. Journal of Environmental Sciences, vol. 16, n°. 3, p. 420-422, 2004.

Yang, H.; Cui, F.; Zhao, Q.; Ma, C.; Study on coagulation property of metal-polysilicate coagulants in low turbidity water treatment. Journal of Zhejiang University Science, vol. 5, n°. 6, p. 721-726, 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.

Zhang, M.; Reardon, E.; Removal of B, Cr, Mo, and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. Environmental Science & Technology, vol. 37, p. 2947-2952, 2003.

Zouboulis, A. I.; Avranas, A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, n. 172, p. 153-161, 2000.