

II-025 - APLICAÇÃO DE TÉCNICA INOVADORA DE SEPARAÇÃO- REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO DE EFLUENTES ÁCIDOS DA INDÚSTRIA DO CARVÃO

Jorge Rubio⁽¹⁾

DIC, MPhil e Ph.D em Mineral Resources Engineering - Imperial College, University of London. Pós-doutorados na University of Clarkson-New York e University of California. Professor da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-Engenharia de Minas e no PPGE3M. Coordenador do LTM-Prêmio Finep de Inovação: www.ufrgs.br/ltm.

Renato Silva⁽²⁾

Tecnólogo em Controle Ambiental. Mestre em Tecnologia Mineral e Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGE3M/UFRGS). Doutorando em Tecnologia Mineral e Ambiental no PPGE3M/UFRGS.

Endereço⁽¹⁾: Av. Bento Gonçalves, 9500 - Agronomia – Porto Alegre - RS - CEP: 91501-970 - Brasil - Tel: (51) 3308-9479 - e-mail: jrubio@ufrgs.br. Website: <http://www.ufrgs.br/ltm>

RESUMO

As atividades da mineração de carvão no sul do Brasil são responsáveis por severos impactos em águas submersas e superficiais e solos, especialmente pela presença de íons como ferro, alumínio e manganês, acidez e altas concentrações de íons sulfato, proveniente da oxidação de sulfetos metálicos. Os processos de remoção de íons sulfato apresentam dificuldades técnicas, com custos elevados ou limitações cinéticas. Desse modo, a transferência de tecnologias ao setor produtivo é limitada e representa um sério problema ao setor mineral. Frente a esse desafio, uma nova alternativa vem sendo estudada no intuito de compreender os mecanismos envolvidos na interação entre íons sulfato e espécies de alumínio em meio ácido (pH 4,5). Espécies poliméricas de alumínio (Alb) com dimensões menores que 5 µm e potencial eletrocinético fortemente positivo em pH 4,5 (+39 mV) foram identificadas pela dissolução de cloretos de alumínio em água. A presença de íons sulfato em solução resultou em agregação dessas espécies de alumínio formando um complexo amorfo com os ânions adsorvidos. O agregado alumínio sulfato apresentou tamanho médio de 20 µm e redução significativa das cargas superficiais no plano zeta para +23 mV, devido à efetiva compensação das cargas superficiais pelos ânions sulfato. Estudos de validação pelo tratamento de efluentes modelos da mineração de carvão (Drenagens Ácidas e Neutras de Minas) contaminados com íons sulfato foram conduzidos em unidades pilotos de tratamento (1 m³.h⁻¹). Estágios de precipitação a pH 4,5 e floculação em reatores hidráulicos e compactos com uso de poliacrilamida catiônica de baixa carga (15 ppm) foram seguidos por etapas de separação sólido-líquido de alta taxa via sedimentação lamelar (5,5 m³.m⁻².h⁻¹), com custos estimados em 2,6 R\$.m⁻³. A técnica proposta (imobilização de SO₄⁻² por espécies de alumínio em pH 4,5, seguida por filtração ou sedimentação lamelar) permitiu a remoção de íons sulfato em níveis superiores a 85%, 75% e 54% para soluções sinteticamente contaminadas, DAM e DNM, respectivamente, quando usadas razões molares de 3,5:1 Al:SO₄⁻². Os resultados obtidos justificam a potencialidade da técnica no tratamento de efluentes ácidos contendo íons sulfato.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de Efluentes da Mineração de Carvão, Imobilização de Íons Sulfato, Espécies de Alumínio, Coagulantes, Sedimentação Lamelar.

INTRODUÇÃO

Os íons sulfato se encontram naturalmente presentes em mananciais hídricos, especialmente associados aos sais de sódio e cálcio, mas podem ocorrer em concentrações mais elevadas pelo despejo de efluentes líquidos provenientes, dentre outros, de atividades da mineração e indústria têxtil. Em função dos sérios problemas, especialmente acidificando solos e em seres humanos, vinculados com distúrbios gastrointestinais (OMS, 2004), existe uma necessidade de estudos teórico-práticos visando à remoção deste ânion da água.

No tratamento de efluentes industriais, pouca atenção tem sido dispensada à remoção de íons sulfato, os quais podem ocorrer em concentrações de até 15000 mg.L⁻¹, em ambientes de mineração altamente contaminados (Silva, 2009). Este fato pode ser atribuído à falta de limites legais de emissão de efluentes e aos menores riscos ambientais e de toxicidade desse elemento quando comparado a parâmetros como acidez e íons metálicos. No

Brasil, o limite de concentração desses ânions em águas para abastecimento público é padronizado em 250 mg.L⁻¹ (Ministério da Saúde, 2004), porém não é listado entre os elementos com padrões de emissão definidos para efluentes industriais ou urbanos.

Agências de controle ambiental estão aumentando os cuidados com o descarte de efluentes contendo altos teores de sulfato. O principal cuidado é com a manutenção da classe de corpos de água, visto que o limite para águas doces é de 250 mg.L⁻¹ de SO₄⁻² e níveis maiores caracterizam a mudança de classe do corpo hídrico para salobra. Essa preocupação tem pressionado o setor industrial a se adequar a padrões mais restritivos de emissão. Inevitavelmente, em poucos anos, a remoção de sulfato dos efluentes, principalmente da indústria mineral, será exigida no mundo inteiro.

Pelo uso de tecnologias conhecidas, ainda existe uma séria dificuldade de remoção de íons sulfato de águas e efluentes por problemas de eficiência e custos envolvidos (Silveira et al. 2009). Técnicas de precipitação química, filtração por membranas, adsorção e redução biológica têm sido estudadas em todo mundo, porém por ineficiência técnica, altos custos ou restrições cinéticas, o setor produtivo ainda não incorporou efetivamente essas tecnologias em suas unidades.

Recentes estudos (Silva et al., 2010, Silva e Rubio, 2011) têm mostrado que os íons sulfato (e outros ânions) interagem fortemente com espécies de alumínio em faixa restrita de pH, em torno de 4,5. Uso de coagulantes convencionais (cloreto de alumínio) ou pré-polimerizados (cloreto de polialumínio) a base de alumínio resulta na imobilização dos ânions SO₄⁻² da solução e possibilita sua remoção. Especialmente, espécies poliméricas de alumínio, chamadas Al_b, são agregadas em soluções levemente ácidas (pH 4,5 à 5,0) na presença de íons sulfato. O presente trabalho teve o objetivo de estudar e compreender os mecanismos envolvidos na associação/interação entre espécies de alumínio e íons sulfato em soluções a pH 4,5. Como forma de validação desses mecanismos, efluentes modelo da mineração de carvão foram tratados pela precipitação do complexo Al-SO₄⁻² seguida por floculação e sedimentação lamelar em unidade piloto de 1 m³.h⁻¹.

EXPERIMENTAL

Estudos Básicos

Estudos de imobilização de íons sulfato foram conduzidos primeiramente em laboratório com o uso de cloreto de polialumínio comercial (PAC) e soluções de AlCl₃ (reagente de pureza analítica) em diferentes níveis de pH e sob diferentes razões entre os íons de alumínio e íons sulfato em solução (α). Os mecanismos dessa interação química foram investigados a partir da distribuição das espécies monoméricas, poliméricas e hidróxidos de alumínio em solução (Al_a, Al_b e Al_c, respectivamente) e da caracterização dos colóides gerados por técnicas espalhamento dinâmico de luz. Uma caracterização complementar dos precipitados gerados foi discutida por Silva e Rubio (2011).

Os estudos de especiação do alumínio nas soluções de PAC e AlCl₃ foram desenvolvidos por espectrometria de absorção molecular (método Ferron) a partir de metodologias descritas por Hsu e Cao (1991). O objetivo da aplicação dessa metodologia foi identificar as diferentes espécies de alumínio e a interação com íons sulfato e relacionar a ocorrência das espécies de alumínio com o pH. Alguns autores têm estudado a especiação do alumínio usando reagente Ferron (Wang e Hsu, 1994) e têm identificado que as espécies monoméricas, Al_a, formam complexos rapidamente com o reagente Ferron (< 1 min.) enquanto as espécies poliméricas, Al_b, reagem lentamente com esse reagente complexando-o integralmente após 120 min. As espécies coloidais (Al_c) não formam complexos Al-Ferron. Com base nesses conceitos, a distribuição das espécies de alumínio aplicada aos sistemas PAC e AlCl₃ pôde ser caracterizada.

Estudos de Validação. Sistema Piloto Aplicado ao Tratamento de Efluentes Modelos.

Uma unidade piloto de precipitação, floculação e sedimentação lamelar foi usada no tratamento de efluentes da mineração de carvão em duas localidades no estado do Rio Grande do Sul. A bacia de Drenagem Ácida de Minas (DAM) da localidade Capão da Roça no município de Charqueadas-RS constitui um passivo ambiental com volume de aproximadamente 15.000 m³. A Figura 1 ilustra a bacia de efluentes circundando uma pilha de rejeitos da mineração de carvão e a planta piloto instalada no local. A Figura 2 mostra a unidade piloto instalada na bacia de efluentes de carvão na Mina do Recreio, Butiá-RS. O efluente da Bacia Mina do Recreio

é caracterizado por pH neutro, altas concentrações de íons sulfato e baixas concentrações de metais, exceto o íon manganês.

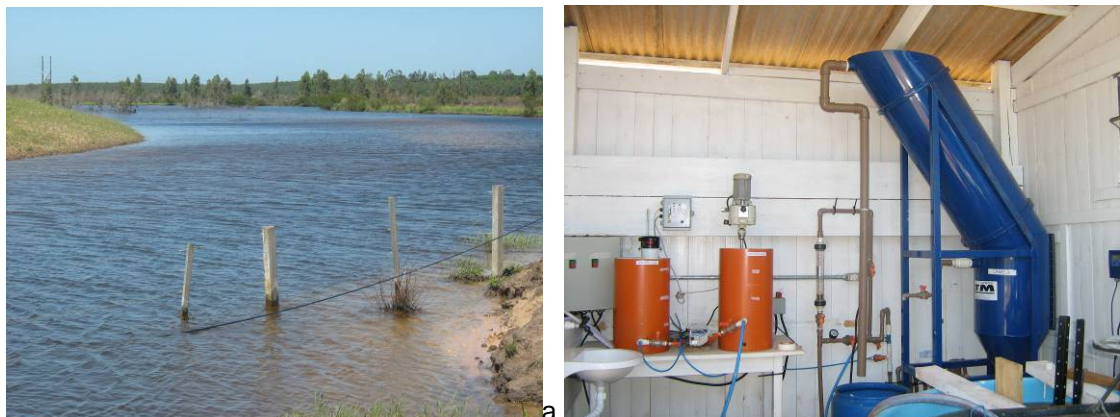


Figura 1. a) Detalhes da bacia de efluentes ácidos gerados ao redor da pilha de rejeitos de carvão Capão da Roça e b) Unidade de tratamento por PF-Sedimentação lamelar, $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.



Figura 2. a) Detalhes da bacia de efluentes neutros gerados pelo despejo de água do “lavador” de carvão na Mina do Recreio e b) Unidade de tratamento por PF-Sedimentação lamelar, $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

O esquema detalhado da unidade piloto para remoção de íons sulfato de efluentes de carvão com capacidade de tratar 1 m^3 do efluente por hora é mostrado na Figura 3. O efluente foi condicionado no tanque de precipitação juntamente com cloreto de polialumínio comercial e em seguida adicionada solução de cal para regular o pH em 4,5. A mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos e iniciado o bombeamento (alimentação) através dos reatores de floculação (FS e RGF® – patente desse grupo de pesquisa), onde eram adicionadas soluções poliméricas (“solução mãe” de poliácridamida catiônica Flonex FO 4115 SH preparada a $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) para alcançar 10 a $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de concentração de polímero na corrente de alimentação do tanque de sedimentação lamelar. Os flocos sedimentavam a uma velocidade de aproximadamente $60 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ e o lodo acumulado na base do tanque (underflow) foi coletado por um dispositivo de válvulas gavetas a vazões variadas (média de $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Alíquotas de água tratada foram coletadas (overflow) em frascos de polietileno e conservadas para determinação dos parâmetros físico-químicos em laboratório.

As características físicas dos reatores de floculação e do tanque de sedimentação lamelar são apresentadas na Tabela 1. O RGF foi constituído de um tubo flexível (mangueira comercial trançada com fio de poliéster) com diâmetro interno de $\frac{1}{2}$ ” envolto na parte externa de uma coluna fixa de polivinil cloreto (PVC), com raio interno de 0,1 m.

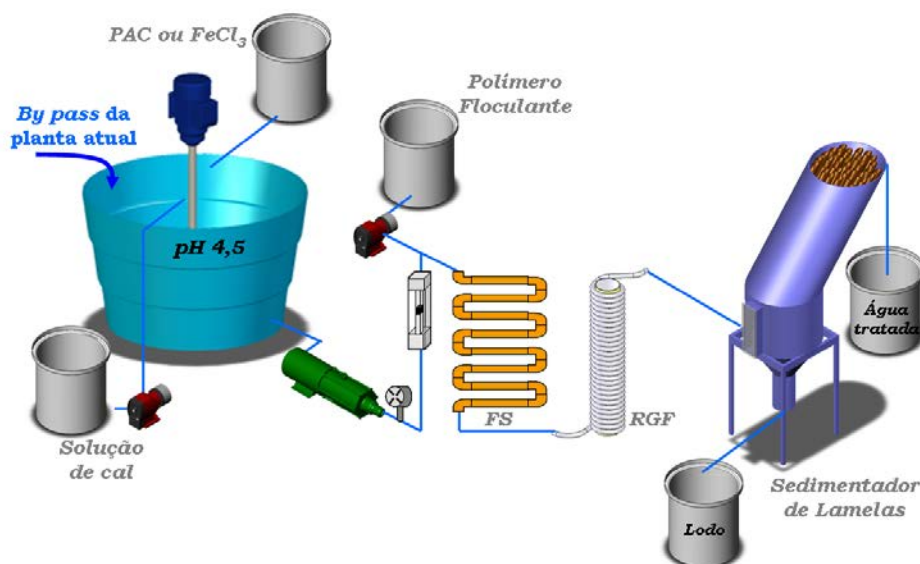


Figura 3. Processo PF-SL. Fluxograma da planta piloto de tratamento de efluentes da mineração de carvão-1,0 m³.h⁻¹ (COPELMI) instalada na localidade Capão da Roça e Mina do Recreio, RS. FS – Floculador Serpentinado; RGF – Reator Gerador de Flocos

Tabela 1. Parâmetros de design e operacionais dos equipamentos usados nos estudos de sedimentação

Processos	Parâmetros (operacionais)	Valores
FS – Floculador Serpentinado	Número de elementos do floculador	8
	Comprimento dos elementos, m	0,7
	Tempo de residência, min	0,08
	Gradiente de velocidade (G), s ⁻¹	1880
RGF® – Reator Gerador de Flocos	Número de anéis	19
	Diâmetro de tubos, m	0,025
	Comprimento, m	12
	Volume, m ³	5.9 x 10 ⁻³
	Tempo de residência, min	0.3
Sedimentador lamelar – SL	Gradiente de velocidade (G), s ⁻¹	1050
	Volume do tanque, L	330
	Tempo de residência, min	19
	Velocidade superficial do líquido, m ³ .m ⁻² .h ⁻¹	4.5
	Área, m ²	0.22
	Ângulo de inclinação dos tubos, °	55
	Diâmetro dos tubos, m	0,05
	Comprimento dos tubos, m	1,2

RESULTADOS

Distribuição das Espécies de Alumínio em pH 4,5 e 5 (Método Ferron)

A Tabela 2 mostra a distribuição das espécies de alumínio obtidas a partir dos dados experimentais (cinéticos) pelo método ferron e a predominância das espécies coloidais e poliméricas (Al_c e Al_b, respectivamente) no pH 4,5 e 5,0. Ainda, as soluções com PAC apresentou maiores concentrações das espécies Al_b e Al_c, responsáveis pela imobilização de íons sulfato, que soluções de AlCl₃. Devido a maior concentração de espécies poliméricas de alumínio nas soluções de PAC, foram observadas na sequência desse trabalho sempre uma maior complexação dos íons sulfato usando esse reagente comercial, comparado com o uso de AlCl₃.

Tabela 2. Distribuição das espécies de alumínio em soluções de PAC e AlCl_3 em pH 4, 4,5 e 5 de acordo com a reação com reagente Ferron pelo tempo

Reagentes – pH	% espécies de alumínio		
	Ala	Alb	Alc
PAC – 4,0	30,5	33,6	35,9
PAC – 4,5	20	33,8	46,2
PAC – 5,0	7,2	40,9	51,9
AlCl_3 – 4,0	60,9	8,1	30,9
AlCl_3 – 4,5	42,2	15,3	42,4
AlCl_3 – 5,0	18,8	33,1	48,1

Distribuição de tamanho e potencial zeta de espécies nanométricas de Al (Al_n)

A partir da dissolução de coagulante (PAC) em água, os colóides de alumínio, passantes em $1,2\ \mu\text{m}$, foram caracterizados. A distribuição de tamanho dos colóides de alumínio gerados na solução de íons sulfato em pH 4,5 (Figura 4) indica a presença de colóides maiores que $1000\ \text{nm}$, enquanto os colóides gerados em água deionizada, no mesmo pH, apresentaram tamanhos entre 100 e $500\ \text{nm}$. Esse efeito justifica a neutralização das cargas iônicas de espécies de alumínio pela presença de SO_4^{2-} em pH 4,5 ocasionando a agregação das unidades nanométricas, especificamente nesse pH. O complexo alumínio-sulfato co-precipitado pôde ser removido por etapas de separação sólido líquido, como filtração ou sedimentação.

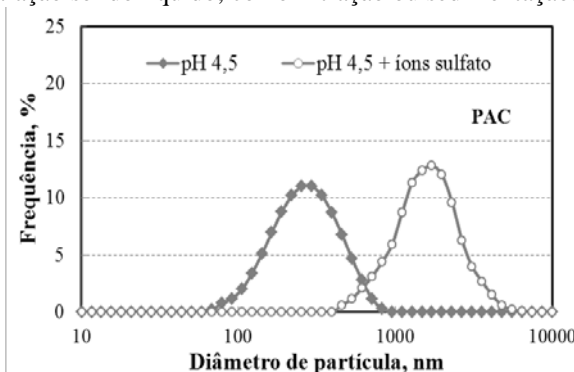


Figura 4. Distribuição de tamanho de espécies nanométricas de alumínio (passantes em membrana de $1,2\ \mu\text{m}$) obtidas por espalhamento dinâmico de luz (Zetasizer Nano-Malvern) no pH 4,5. Solução 1 de PAC: $\text{Al}_t = 1760\ \text{mg.L}^{-1}$; Solução 2 de PAC + Na_2SO_4 : $\text{Al}_t = 1760\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

Ainda, o PZ dos colóides de alumínio passantes em membranas de $1,2\ \mu\text{m}$ foi determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de luz. A Figura 5 mostra os resultados do PZ dos colóides de alumínio em função do pH. O PZ foi mais positivo no pH 4,5 (+37,8 mV), porém um forte decréscimo foi observado na presença de íons sulfato nesse pH. Esse decréscimo não pode ser comparado com o decréscimo do PZ observado em outros níveis de pH (4 e 5). Isso indica que a interação (complexação) de íons sulfato ocorre mais fortemente com espécies nanométricas (poliméricas) especificamente no pH 4,5.

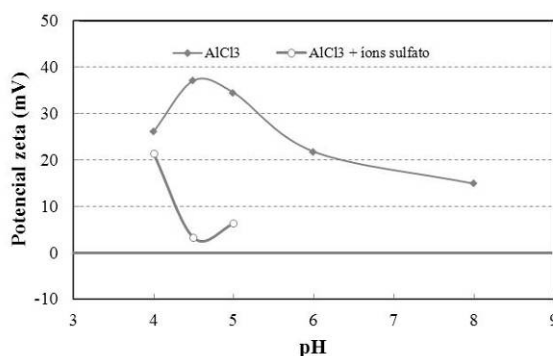


Figura 5. Potencial zeta dos colóides de alumínio passantes em membrana de $1,2\ \mu\text{m}$ gerados em água deionizada e soluções de sulfato ($1800\ \text{mg de SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$) em função do pH. Solução de AlCl_3 , $[\text{Al}] = 1800\ \text{mg.L}^{-1}$.

A distribuição do potencial zeta dos colóides de alumínio em pH 4,5 foi avaliada como critério de determinar a dispersão do potencial zeta dos colóides. A Figura 6 mostra que em pH 4,5 o potencial zeta dos colóides de alumínio tornou-se mais negativo pela complexação das espécies catiônicas presentes em solução. Dessa maneira, além de causar agregação dos colóides os íons sulfato complexam as espécies poliméricas no pH 4,5 de modo a alterar suas propriedades superficiais.

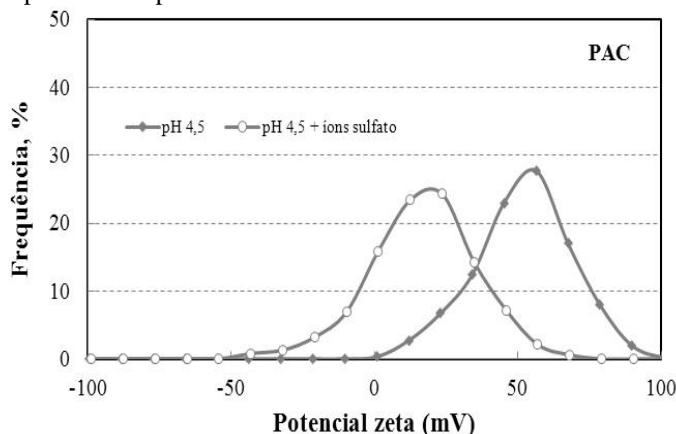


Figura 6. Distribuição do potencial zeta dos colóides de alumínio passantes em membrana de 1,2 μm gerados em água deionizada e soluções de sulfato (1800 mg.L^{-1}) em função do pH. Solução de PAC, $[\text{Al}] = 1760 \text{ mg.L}^{-1}$.

Estudos de precipitação-filtração em bancada

A Figura 7 mostra o efeito do pH na imobilização dos íons sulfato de soluções ácidas usando cloreto de polialumínio (PAC), após filtração. Foi possível observar um decréscimo na remoção dos íons sulfato em pH muito ácido sobretudo pela dificuldade de formação de precipitados metálicos. O ponto de maior complexação dos ânions foi observado no pH 4,5 e uma tendência gradual de decréscimo na remoção foi obtida com o aumento do pH, até 10,5. Os resultados comprovam que em pH 4,5 espécies poliméricas de alumínio predominam e são responsáveis pela complexação de ânions sulfato. Estudos complementares foram feitos com íons nitrato e cloreto e nenhum efeito de imobilização desses ânions foi observado. Fato que justifica a seletividade das espécies poliméricas de alumínio por ânions bivalentes.

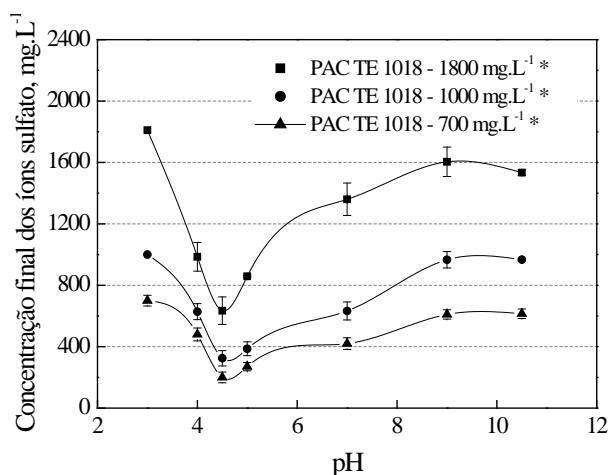


Figura 7. Efeito do pH na imobilização de íons sulfato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de polialumínio (PAC) e separação por filtração em solução artificialmente contaminada com sulfato usando Na_2SO_4 . Razão $\text{Al}:\text{SO}_4^{2-}$ igual a 0,5:1. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 1800, 1000 \text{ e } 700 \text{ mg.L}^{-1}$.

Estudos de Validação. Sistema Piloto.

As características físico-químicas da DAM Capão da Roça e DNM da Mina do Recreio são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Características físico-químicas do efluente bruto (DAM Capão da Roça e DNM Mina do Recreio)

Parâmetro	DAM (Capão da Roça)	DNM (Mina do Recreio)
pH	3	7
SO ₄ ⁻² , mg.L ⁻¹	1364	1760
Mn, mg.L ⁻¹	3	2,1
Fe, mg.L ⁻¹	57	0,7
Al, mg.L ⁻¹	21	1,2

Drenagem Ácida de Minas, Capão da Roça

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

Tabela 4. Características físico-químicas das amostras (DAM) tratadas pelo processo PF-SL - Efeito da relação PAC:Sulfato. [SO₄⁻²]_{inicial} = 1364 mg.L⁻¹

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

O overflow (água tratada) pelo processo PF-SL foi tratado em um segundo estágio em laboratório a pH 9,0 via filtração. Os resultados (Tabela 5) confirmam a eficiência do tratamento estagiado, na remoção conjunta de íons metálicos e de sulfato de DAM. Porém a concentração de íons cloreto provenientes da solubilidade do PAC mostrou-se superior a 1000 mg.L⁻¹ indicando um fator limitante do processo. Todavia, frente aos menores riscos humanos discutidos na literatura quanto à presença de íons cloreto em águas de abastecimento aos níveis supracitados, acredita-se que a qualidade da água obtida permite aplicação em diversas atividades de reúso. Ainda, o dinamismo da indústria química em produzir novas classes de reagentes permite vislumbrar que reagentes isentos de cloro na sua composição possam ser usados em breve. Essa técnica configura-se como uma eficiente alternativa para solucionar o problema dos impactos causados pelos íons metálicos e SO₄⁻² em DAMs (e em outros efluentes industriais) de diversos ambientes no mundo inteiro.

Tabela 5. Características físico-químicas das amostras provenientes do tratamento piloto usando a razão Al:SO₄⁻² (1,2:1) tratadas em segundo estágio a pH 9,0. [SO₄⁻²]_{inicial} = 1922 mg.L⁻¹

Parâmetros	Tratamento em pH 9 (Estágio 2)
pH	9,0
Fe, mg.L ⁻¹	0,3
Mn, mg.L ⁻¹	0,8
Al, mg.L ⁻¹	<0,06
Cl, mg.L ⁻¹	1267
SO ₄ ⁻² , mg.L ⁻¹	570

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

Drenagem Neutra de Minas, Mina do Recreio

A qualidade da água tratada pelo processo de precipitação, floculação e sedimentação lamelar (PF-SL) nos níveis de pH 4, 4,5 e 5 e uso de 6 litros de PAC para 1 m³ de DNM é mostrada na Tabela 6. Os melhores resultados de remoção de íons sulfato foram encontrados no pH 4,5, validando condições de laboratório. A remoção dos íons metálicos estudados foi ineficiente, especialmente o alumínio. A concentração de alumínio total em solução foi aumentada para níveis de 30 a 40 mg.L⁻¹ devido ao fato de espécies solúveis de alumínio não serem removidas em pH 5 ou mais ácido. Entretanto, o tratamento secundário desses efluentes em pH neutro pode ser usado como alternativa de adequação desses íons metálicos aos níveis exigidos pela legislação brasileira (CONSEMA e CONAMA).

Tabela 6. Características físico-químicas das amostras tratadas pelo processo PF-SL - Efeito do pH. Vazão de tratamento de 1 m³.h⁻¹. SO₄⁻² inicial igual a 1800 mg.L⁻¹.

Parâmetros	pH 4	pH 4,5	pH 5
SO ₄ ⁻² , mg.L ⁻¹	925	790	865
Cl ⁻ , mg.L ⁻¹	1030	945	967
Fe, mg.L ⁻¹	0,44	0,4	0,42
Mn, mg.L ⁻¹	2,7	3,1	2,8
Al, mg.L ⁻¹	72	54	88

A qualidade da água em função da razão entre alumínio e sulfato na DNM no tanque SL é mostrada na Tabela 7. Pode ser observado que o aumento da dosagem de PAC resultou efetivamente na redução progressiva dos íons sulfato. Os melhores resultados foram obtidos com uso de 6 litros de PAC, sulfato residual em 780 mg.L⁻¹.

Tabela 7. Características físico-químicas das amostras tratadas pelo processo PF-SL – Efeito da dosagem de PAC, em pH 4,5. Vazão de tratamento de 1 m³.h⁻¹. SO₄⁻² inicial igual a 1632 mg.L⁻¹.

Parâmetros	PAC L.m ⁻³		
	2	4	6
SO ₄ ⁻² , mg.L ⁻¹	1263	925	780
Fe, mg.L ⁻¹	---	---	---
Mn, mg.L ⁻¹	---	---	---
Al, mg.L ⁻¹	---	---	---

O efeito do uso de aluminato de potássio no intuito de controlar a quantidade de íons cloreto residual na água tratada pelo processo PF-SL é mostrado na Tabela 8. A remoção de sulfato da DNM nos estudos com PAC e aluminato de potássio foi similar aos dados obtidos pela dosagem apenas de PAC. O uso de aluminato não contribuiu de forma positiva para a imobilização dos íons sulfato da DNM. Esses resultados podem ser justificados em função do baixo nível de polimerização das espécies de alumínio no reagente de aluminato de potássio. Os íons cloreto residual na água tratada foi dependente da dosagem de PAC e os maiores valores foram em torno de 900 mg.L⁻¹, para 4 litros de PAC por 1 m³ de DNM.

Tabela 8. Características físico-químicas das amostras tratadas pelo processo PF-SL - Efeito da relação PAC:Sulfato. SO₄⁻² inicial igual a 1720 mg.L⁻¹ em pH 4,5.

Parâmetros	Dosagem PAC:aluminato L.L ⁻¹ para 1 m ³ de efluente		
	2,3:1	4:1	4:1,5
SO ₄ ⁻² , mg.L ⁻¹	1273	989	967
Cl ⁻ , mg.L ⁻¹	483	832	894
Fe, mg.L ⁻¹	0,7	0,3	0,3
Mn, mg.L ⁻¹	2,9	2,9	2,7
Al, mg.L ⁻¹	22,6	134,1	175,8

Apesar da contaminação da água tratada com íons cloreto pela dosagem de PAC, as perspectivas futuras são para que novos reagentes a base de alumínio possam ser usados no tratamento de águas contaminadas com íons sulfato. Desse modo a redução de íons secundários pela dosagem de reagente deve ser alcançada.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

A imobilização de íons sulfato de efluentes da mineração de carvão foi possível por mecanismos de co-precipitação em pH 4,5 com espécies poliméricas e coloidais de alumínio. As análises de potencial zeta indicaram que nesse valor de pH 4,5 os colóides de alumínio de dimensões nanométricas (Alb) em água apresentam potencial elétrico fortemente positivo (+38 mV). Após interação com íons sulfato o potencial eletrocinético do complexo Al-sulfato foi reduzido à +4 mV, justificando a forte interação das espécies de alumínio com esse ânion. A técnica proposta (imobilização de íons sulfato seguida por filtração ou sedimentação lamelar) permitiu a remoção de íons sulfato em níveis superiores a 85%, 75% e 54% para soluções sinteticamente contaminadas, DAM e DNM, respectivamente, quando usadas razões molares de 3,5:1 Al:SO₄⁻². Os resultados, em escala piloto, de validação dos estudos teóricos permitem acreditar que a técnica configura-se como uma eficiente alternativa para solucionar o problema dos impactos causados pelos íons metálicos e SO₄⁻² em DAMs (e em outros efluentes industriais) de diversos ambientes no mundo inteiro. Por outro lado, a aplicação de reagentes alternativos que evitem a eliminação de íons cloreto em solução será investigada em etapas posteriores desse estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos os colegas do LTM, alunos, professores e técnicos pelas contribuições na execução desse trabalho. Agradecimentos especiais às instituições de fomento a pesquisa no Brasil, em particular ao CNPq. À Copelmi Mineração pela parceria na etapa piloto do estudo realizado e os recursos humanos envolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hsu, P. H.; Cao, D. Effect of acidity and hydroxylamine on the determination of aluminum with Ferron. *Soil Science*, 152, 210-219, 1991.
2. Ministério da Saúde do Brasil. Portaria do Ministério da Saúde, número 518 de 2004. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2004.
3. OMS, Organização Mundial da Saúde. Sulfate in Drinking Water. Background document for development of WHO *guidelines for drinking water quality*, 2004.
4. Silva, R. D. R. “Tratamento de drenagens ácidas de minas de carvão pelo processo nsl – neutralização, floculação e sedimentação lamelar”. MSc Thesis. Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre-Brasil, 2009.
5. Silva, R., Cadorin, L., Rubio, J. Sulphate ions removal from an aqueous solution: I. Co-precipitation with hydrolysed aluminum-bearing salts. *Minerals Engineering Journal* 23, 1220-1226. 2010.
6. Silva, R. e Rubio, J. Clean technologies for the treatment of coal acid mining effluents. In.: Fifth International Conference on Clean Coal Technologies – CCT2011. Anais de congresso. Zaragoza, Espanha. Maio de 2011.
7. Silveira, A. N.; Silva, R. D. R.; Rubio, J. Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) in South Brazil. Comparative Active Process and Water Reuse, *International Journal of Mineral Processing*, v. 93 (2) 103-109, 2009.
8. Wang, W. Z.; Hsu, P. H. The nature of polynuclear OH-Al complexes in laboratory-hydrolyzed and commercial hydroxyaluminum solutions. *Clays and Clay Mineral*, 42, 356-368, 1994.