

# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



**Tese de doutorado**

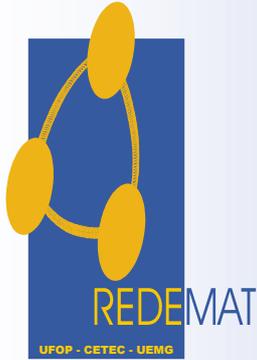
*"Remoção de sulfato por precipitação de hidróxidos duplos formados por  $\text{Ca-Al-SO}_4$  ou  $\text{Mg-Al-SO}_4$ "*



**Autora: Damaris Guimarães**  
**Orientador: Prof. DSc. Versiane Albis Leão**



**Fevereiro de 2016**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Damaris Guimarães

***"Remoção de sulfato por precipitação de hidróxidos  
duplos formados por  $\text{Ca-Al-SO}_4$  ou  
 $\text{Mg-Al-SO}_4$ "***

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de fabricação

Orientador: Prof. DSc. Versiane Albis Leão

Ouro Preto, Fevereiro de 2016

G963r      Guimarães, Damaris.  
Remoção de sulfato por precipitação de hidróxidos duplos formados por Ca-Al-SO<sub>4</sub> ou Mg-Al-SO<sub>4</sub> [manuscrito] / Damaris Guimarães. - 2016.  
137f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.  
Rede Temática em Engenharia de Materiais.  
Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Precipitação (Química). 2. Sulfatos. 3. hidróxidos. I. Leão, Versiane Albis.  
II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 628.54



**REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**UFOP - UEMG**

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



**“Remoção de Sulfato por Precipitação de Hidróxidos Duplos Formados por  $Ca-Al-SO_4$  ou  $Mg-Al-SO_4$ ”**

**Autora: Damaris Guimarães**

Tese defendida e aprovada, em 22 de fevereiro de 2016, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Versiane Albis Leão (Doutor) – Orientador  
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT

Profª Ana Cláudia Queiroz Ladeira (Doutora)  
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Prof. Roberto Luiz Moreira (Doutor )  
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Geraldo Magela da Costa (Doutor)  
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Sérgio Francisco Aquino (Doutor)  
Universidade Federal de Ouro Preto

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre os ombros de gigantes”.*

***Isaac Newton***

iii

À minha família e ao Paulo Henrique.

## Agradecimentos

A Deus por jamais me desamparar nessa trajetória.

À minha família e ao Paulo Henrique pelo apoio constante e incondicional.

Ao Prof. Versiane A. Leão por mais essa oportunidade de crescimento e aprendizagem.

Às bolsistas de iniciação científica Rafaela A. P. de Moraes, Natasha C. M. Rocha, Luiza B. Carvalho e Andreia D. B. P. Resende pelo empenho e dedicação na realização e discussão dos experimentos.

Aos professores Raimundo Costa e Geraldo Faria e ao Sr. Graciliano Dimas (Laboratório de Tratamentos Térmicos - DEMET) por abrirem as portas do laboratório para o uso de muflas, embutimento de amostras e pelas análises de porosidade e área superficial. Ao Sr. Ney Sampaio (NanoLab – DEMET e REDEMAT) pelas análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva. À Prof. Rosa Lima (DEMIN) e ao Sr. Luís (Laboratório de Propriedades Interficiais) pelas análises granulométricas, de potencial zeta, densidade e espectroscopia no infravermelho. À Prof. Angélica D. Varajão (DEGEO), juntamente com o Sr. Vanderlei (Laboratório de difração de raios-X - DEGEO) e o Prof. Geraldo Magela da Costa (DEQUI), pelas análises de difração de raios-X. De todos esses, eu agradeço em especial aos professores Geraldo Magela da Costa (DEQUI), Victor A. de Oliveira (DEMET) e Geraldo Faria (DEMET) por serem tão solícitos, me ajudando não somente com análises, mas com importantes discussões técnicas.

A todos aqueles que passaram pelo laboratório de Bio&Hidrometalurgia durante período de desenvolvimento do presente trabalho pelo convívio diário, o apoio e a aprendizagem.

Ao CNPq pela concessão da bolsa e à REDEMAT/ UFOP/ laboratório de Bio&Hidrometalurgia por dispor a infraestrutura necessária ao desenvolvimento e à conclusão deste projeto.

Aos membros da banca examinadora (Ana Claudia Queiroz Ladeira, Roberto Luiz Moreira, Geraldo Magela da Costa e Sérgio Francisco de Aquino) pelas importantes contribuições à presente tese.

Enfim, agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização do presente trabalho.

## Sumário

<b>1 – Introdução.....</b>	<b>18</b>
<b>2 – Objetivos .....</b>	<b>22</b>
2.1 - Objetivo geral.....	22
2.2 - Objetivos específicos.....	22
<b>3 – Revisão bibliográfica.....</b>	<b>23</b>
3.1 – Efluentes ricos em sulfato.....	23
3.1.2 – Métodos de controle aplicados à drenagem ácida de minas.....	26
3.2 – Fundamentos da Precipitação: Aspectos cinéticos e termodinâmicos.....	27
3.2.1 – Nucleação .....	28
3.2.2 – Crescimento cristalino .....	32
3.2.3 – Aglomeração.....	34
3.3 - Precipitação de sulfato em processos de tratamento de DAM.....	35
3.3.1 - Formação de gipsita .....	35
3.3.2 - Formação de barita.....	40
3.3.3 - Formação de compostos de ferro .....	41
3.3.4 - Formação de etringita.....	42
3.4 – Hidróxidos duplos lamelares (HDL) .....	48
3.4.1 – Aplicação de HDL no tratamento de efluentes.....	52
<b>4 – Materiais e Métodos .....</b>	<b>60</b>
4.1 – Determinação da influência do tempo de contato, pH e temperatura na eficiência de remoção de sulfato pela precipitação de etringita e do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ (ensaios em batelada).....	60
4.2 – Determinação do tempo de residência a ser empregado nos ensaios em sistema contínuo de precipitação de etringita e do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ utilizando solução sintética.....	63
4.3 – Ensaios em sistema contínuo de precipitação de etringita e do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ utilizando solução sintética .....	63
4.4 – Caracterização das amostras sólidas e líquidas .....	67

<b>5 – Resultados e Discussão.....</b>	<b>69</b>
5.1 – Determinação da influência do tempo de contato, da temperatura e do pH na eficiência de remoção de sulfato pela precipitação de etringita (ensaios em batelada) .....	69
5.2 - Determinação da influência do tempo de contato, da temperatura e do pH na eficiência de remoção de sulfato pela precipitação do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ (ensaios em batelada).....	76
5.3 - Ensaios em sistema contínuo de precipitação de etringita e do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ .....	83
5.4 – Caracterização dos sólidos gerados no processo de precipitação de etringita.....	88
5.5 – Caracterização dos sólidos gerados no processo de precipitação do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ .....	98
<b>6 – Conclusões.....</b>	<b>111</b>
<b>7 – Contribuições originais ao conhecimento .....</b>	<b>114</b>
<b>8 – Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>116</b>
<b>9 – Principais resultados obtidos.....</b>	<b>118</b>
<b>10 -Referências bibliográficas .....</b>	<b>121</b>
<b>11 - Apêndice.....</b>	<b>134</b>
11.1 – Curvas cinéticas referentes aos ensaios de determinação dos tempos de residência adotados nos experimentos em sistema contínuo de precipitação de etringita e do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ .....	134
11.2 – Carta de aceite de publicação do artigo “ <i>Kinetic and thermal decomposition of ettringite synthesized from aqueous solutions</i> ” no periódico “ <i>Journal of thermal analysis and calorimetry</i> ” .....	135

## Lista de Figuras

Figura 3.1: Características de cada tipo de drenagem e as respectivas faixas de pH de ocorrência de cada uma.....	25
Figura 3.2: Classificação dos mecanismos de nucleação.....	29
Figura 3.3: Variação da energia livre total do processo de nucleação em função do tamanho dos núcleos formados.....	30
Figura 3.4: Colunas de hidróxido duplo de cálcio e alumínio rodeadas por moléculas de água (paralelas ao eixo c) (a) e a disposição dos íons sulfato na região intercolunar (representação no plano a-b).....	43
Figura 3.5: Estrutura da Brucita (a), unidade octaédrica (b) e estrutura típica dos HDL (c) ...	49
Figura 3.6: Diferenças de empilhamento lamelar entre os três polítipos cristalográficos existentes para os HDL .....	50
Figura 3.7: Representação esquemática dos possíveis mecanismos de sorção em HDL.....	53
Figura 3.8: Representação esquemática de “efeito memória” na reconstrução do HDL que foi calcinado.....	55
Figura 4.1: Esquema de organização dos experimentos realizados no presente estudo. ....	60
Figura 4.2: Esquema da montagem dos ensaios cinéticos em sistema contínuo. ....	66
Figura 5.1: Concentrações finais dos íons formadores da etringita (a) e seus respectivos valores de remoção (b), observados após cada tempo de contato adotado em batelada. Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL): $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ , $\text{Ca}^{2+} = 1500\text{mg/L}$ e $\text{Al}^{3+} = 340\text{mg/L}$ , temperatura de $35^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=10 \pm 0,2$ e agitação de $150\text{min}^{-1}$ . ....	70
Figura 5.2: Concentrações finais dos íons formadores da etringita (a) e seus respectivos valores de remoção (b) que foram observados nos ensaios realizados em batelada, em diferentes temperaturas. Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL): $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ , $\text{Ca}^{2+} = 1500\text{mg/L}$ e $\text{Al}^{3+} = 340\text{mg/L}$ . Tempo de duração do ensaio = 5h, $\text{pH}=10 \pm 0,2$ e agitação de $150\text{min}^{-1}$ .....	72

Figura 5.3: Concentrações finais dos íons formadores da etringita (a) e seus respectivos valores de remoção (b) que foram observados nos ensaios realizados em batelada, sob diferentes condições de pH. Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL):  $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 1500\text{mg/L}$  e  $\text{Al}^{3+} = 340\text{mg/L}$ . Sistemas mantidos durante 5 horas, a  $35^\circ\text{C}$  e agitação de  $150\text{min}^{-1}$ . ..... 74

Figura 5.4: Concentrações finais dos íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (a) e os respectivos índices de remoção (b) observados nos ensaios realizados em batelada com diferentes tempos de contato que visavam à precipitação do HDL formado por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL):  $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $\text{Mg}^{2+} = 2700\text{mg/L}$  e  $\text{Al}^{3+} = 1010\text{mg/L}$ . Temperatura de  $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10 \pm 0,2$  e agitação de  $150\text{min}^{-1}$ . ..... 77

Figura 5.5: Concentrações finais dos íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (a) e os respectivos índices de remoção (b), obtidos em ensaios realizados em batelada com o objetivo de formar o HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , sob diferentes condições de temperatura, em  $\text{pH} = 10 \pm 0,2$  e agitação de  $150\text{min}^{-1}$ . Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL):  $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $\text{Mg}^{2+} = 2700\text{mg/L}$  e  $\text{Al}^{3+} = 1010\text{mg/L}$ . ..... 79

Figura 5.6: Concentrações finais dos íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (a) e os respectivos índices de remoção (b), obtidos em ensaios que visavam à precipitação do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , realizados em batelada sob diferentes condições de pH, a  $35^\circ\text{C}$ , com 5h de duração e agitação de  $150\text{min}^{-1}$ . Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL):  $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $\text{Mg}^{2+} = 2700\text{mg/L}$  e  $\text{Al}^{3+} = 1010\text{mg/L}$ . ..... 81

Figura 5.7: Concentrações de saída dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (a) e os respectivos índices de remoção (b), observados em sistema contínuo em ensaios que visavam à formação de etringita. Concentrações de entrada no meio reacional:  $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 1500\text{mg/L}$  e  $\text{Al}^{3+} = 340\text{mg/L}$ , Temperatura:  $26 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 11,5 \pm 0,2$ . ..... 85

Figura 5.8: Concentrações de saída dos íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (a) e os respectivos índices de remoção (b), observados em sistema contínuo nos ensaios que visavam à formação do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Concentrações de entrada no meio reacional:  $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $\text{Mg}^{2+} = 2700\text{mg/L}$  e  $\text{Al}^{3+} = 1010\text{mg/L}$ , Temperatura:  $26 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,5$ . ..... 86

Figura 5.9: Difrátogramas de raios-X referentes às amostras sólidas geradas nos ensaios que visavam à precipitação de etringita (a) em batelada (2 horas de ensaio, a  $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 12$  e agitação

de 150min <sup>-1</sup> ) e (b) em sistema contínuo (pH = 11,5 ± 0,2, agitação de aproximadamente 200min <sup>-1</sup> e temperatura = 26 ± 1°C).....	89
Figura 5.10: Espectro de infravermelho da amostra sólida obtida no ensaio de precipitação de etringita realizado em batelada utilizando solução sintética (35°C, pH=12, agitação de 150min <sup>-1</sup> e 2h de duração do ensaio).....	91
Figura 5.11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura referente à amostra sólida gerada nos ensaios que visavam à formação de etringita, em batelada, no ensaio com 2 horas de contato, a 35°C, pH=12, agitação de 150min <sup>-1</sup> e 2h de duração do ensaio.....	92
Figura 5.12: Análise termogravimétrica (TG) (a), análise termogravimétrica derivada (DTG) (b) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (c) do sólido gerado no processo de remoção de sulfato que visava à formação de etringita (em batelada, a 35°C, pH=12, agitação de 150min <sup>-1</sup> e 2h de duração do ensaio).....	93
Figura 5.13: Difrátogramas de raios-X da amostra de etringita, obtida experimentalmente nos ensaios em batelada (a), dos seus produtos de desidratação ocorrida com o aquecimento da amostra até 180°C (b) e dos seus produtos de decomposição ocorrida com aquecimento até 550°C (c). ....	96
Figura 5.14: Difrátograma de raios-X dos sólidos formados nos ensaios que visavam à formação do HDL formado por Mg <sup>2+</sup> e Al <sup>3+</sup> (a) em batelada (pH 10, 35°C, 5h de duração do ensaio e agitação de 150min <sup>-1</sup> ) e (b) em sistema contínuo (temperatura de 26 ± 1°C, agitação de aproximadamente 200min <sup>-1</sup> e sem ajuste de pH). ....	99
Figura 5.15: Microscopia eletrônica de varredura do sólido gerado no processo de remoção de sulfato pela formação do HDL composto por Mg <sup>2+</sup> e Al <sup>3+</sup> (pH 10, 35°C e 5h de duração do ensaio) (a), juntamente com os respectivos mapeamentos dos principais elementos presentes (b) e o espectro de energia dispersiva (c). ....	103
Figura 5.16: Espectro de infravermelho da amostra sólida obtida em batelada, nos ensaios que visavam à formação do HDL composto por Mg <sup>2+</sup> e Al <sup>3+</sup> (pH 10, 35°C e 5h de duração do ensaio). ....	106
Figura 5.17: Análise termogravimétrica (TG) (a), análise termogravimétrica diferencial (DTG) (b) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (c) do sólido gerado no processo de remoção	

de sulfato pela formação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (batelada, pH 10, 35°C e 5h de duração do ensaio)..... 108

Figura 11.1: Concentração final de sulfato e os respectivos índices de remoção, observados no ensaio cinético determinação do tempo de residência que foi empregado em sistema contínuo na precipitação de etringita. Concentrações iniciais no meio reacional:  $SO_4^{2-} = 1800mg/L$ ,  $Ca^{2+} = 1500mg/L$  e  $Al^{3+} = 340mg/L$ , Temperatura:  $26 \pm 1^\circ C$ ; pH =  $11,5 \pm 0,2$ . ..... 134

Figura 11.2: Concentração final de sulfato e os respectivos índices de remoção, observados no ensaio cinético determinação do tempo de residência que foi empregado em sistema contínuo na precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . Concentrações iniciais no meio reacional:  $SO_4^{2-} = 1800mg/L$ ,  $Ca^{2+} = 1500mg/L$  e  $Al^{3+} = 340mg/L$ , Temperatura:  $26 \pm 1^\circ C$ ; pH =  $11,5 \pm 0,2$ . ..... 135

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Combinações de cátions bivalentes e trivalentes que podem ser usados na síntese de HDL.....	51
Tabela 3.2: Possíveis ânions de intercalação na estrutura lamelar.....	51
Tabela 4.1: Condições experimentais adotadas nos ensaios em batelada* <sup>1</sup> de precipitação de etringita e do HDL composto por Mg <sup>2+</sup> e Al <sup>3+</sup> .....	62
Tabela 4.2: Condições experimentais adotadas nos ensaios realizados com solução sintética em sistema contínuo* <sup>1</sup> de precipitação de etringita e do HDL composto por Mg <sup>2+</sup> e Al <sup>3+</sup> . .....	65
Tabela 5.1: Dados dos eventos endotérmicos A, B e C ocorridos ao aquecer de 25°C a 1100°C os sólidos gerados durante o processo de remoção de sulfato pela precipitação de etringita. .	94
Tabela 5.2: Reflexões (hkl) observadas no difratograma apresentado na Figura 5.14 (a), juntamente com as respectivas posições, espaçamentos, intensidades relativas à altura do pico principal e características. ....	100
Tabela 5.3: Proporção mássica entre Mg <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , determinada a partir da técnica de EDS para o sólido formado experimentalmente, e os respectivos valores teóricos esperados para o HDL do tipo Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>z</sub> .xH <sub>2</sub> O. ....	104
Tabela 5.4: Dados dos eventos endotérmicos A, B e C ocorridos ao aquecer de 25°C a 1100°C os sólidos gerados durante o processo de remoção de sulfato pela formação do HDL composto por Mg <sup>2+</sup> e Al <sup>3+</sup> .....	109

## Lista de notações

**a:** Atividade

**A:** Parâmetro relacionado à frequência das colisões entre as partículas

**A<sup>m-</sup>:** Ânion de compensação, cuja carga é  $m^-$

**c:** Parâmetro de Rede da Célula Unitária

**CESR<sup>®</sup>:** “Cost Effective Sulfate Removal”

**CKD:** “Cement Kiln Dust”

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**d:** Espaçamento Basal

**DAM:** Drenagem Ácida de Minas

**DNM:** Drenagem Neutra de Minas

**DS:** Drenagem Salina

**DSC:** “Differential Scanning Calorimetry”

**DTG:** Termogravimetria Derivada

**DRX:** Difração de Raios-X

**E<sub>A</sub>:** Energia de Ativação

**EDS:** Espectroscopia de Energia Dispersiva

**FA:** “Fly Ash”

**FAD:** Flotação por Ar Dissolvido

**g:** Ordem de Crescimento

**G:** Velocidade de Crescimento

**hkl:** Índices de Miller

**HDL:** Hidróxidos Duplos Lamelares

**ICDD:** “International Committee of Diffraction Data”

**INAP:** “International Network for Acid Prevention”

**IR:** Infravermelho

**J<sub>hom</sub>:** Taxa de Nucleação

**J<sub>het</sub>:** Taxa de Nucleação Primária Heterogênea

**k<sub>g</sub>:** Constante de Crescimento

**M<sup>2+</sup>:** Metal Bivalente

**M<sup>3+</sup>:** Metal Trivalente

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**MSMPR:** “Mixed Suspension Mixed Product Removal”

**m<sub>T</sub>:** Concentração dos Cristais na Suspensão

**n:** Número de Moléculas de Água Localizadas na Região Interlamelar

**N:** Número de Cristais

**PAC:** Cloreto de Polialumínio

**pH:** Potencial Hidrogeniônico

**R:** Constante Universal dos Gases

**r:** Raio

**r<sub>crít</sub>:** Raio Crítico

**s:** Superfície

**S:** Supersaturação do Sistema

**SAVMIN<sup>®</sup>:** “Savanah Mining”

**t:** Tempo

**T:** Temperatura

**TG:** Termogravimetria

**V:** Volume

**WHO:** “World Health Organization”

**X:** Relação  $M^{3+}/[M^{2+} + M^{3+}]$

**y:** Número de Moles de  $NO_3^-$  no HDL Formado Experimentalmente

**z:** Número de Moles de  $OH^-$  no HDL Formado Experimentalmente

**$\Delta G$ :** Variação da Energia Livre de Gibbs

**$\Delta G_{\text{máx}}$ :** Variação da Energia Livre de Gibbs Máxima

**$\Delta G_s$ :** Variação da Energia Livre de Gibbs de Formação da Superfície

**$\Delta G_v$ :** Variação da Energia Livre de Gibbs de Formação do Sólido de Volume V

**$\theta$ :** Ângulo de Molhamento

**$\sigma$ :** Tensão Superficial

## Resumo

A presente tese investigou a viabilidade técnica da remoção íons sulfato a partir de meios aquosos por meio da sua precipitação, em condições neutras de pH, na forma de um hidróxido duplo lamelar (HDL) composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . Além disso, um estudo de remoção de sulfato pela precipitação do hidróxido duplo do tipo etringita foi realizado nas mesmas condições para que as eficiências de ambas as rotas de precipitação pudessem ser comparadas. Os ensaios foram realizados pelo método de coprecipitação utilizando volumes iguais de soluções sintéticas que continham os agentes precipitantes, cujas concentrações apresentavam proporções estequiométricas para a formação das fases sólidas de interesse. Tanto em batelada quanto em sistema contínuo, a concentração de íons sulfato no sistema foi de 1800mg/L (parâmetro de comparação). Em batelada, foi investigada a influência do tempo de contato (30min a 8h), da temperatura (34°C a 70°C) e do pH (2 a 12) na eficiência de remoção de sulfato. Nesse caso, a precipitação de etringita e do HDL formado por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  não foram influenciadas pela variação da temperatura e nem pelo tempo de contato entre os respectivos agentes precipitantes. Porém, o pH do meio se mostrou uma variável importante em ambos os casos, pois a eficiência máxima de remoção de sulfato pela precipitação de etringita (90%) foi alcançada em  $pH \geq 10$ . No caso do HDL formado por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , foi visto que o pH do meio deve ser mantido acima de 4 para garantir a formação desse composto, já que, uma vez formado, a eficiência de remoção de sulfato se mantém constante (75%, pH de 4 a 12). Em sistema contínuo, a precipitação de etringita foi conduzida em  $pH = 11,5 \pm 0,2$  e do HDL formado por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , em  $pH = 6,5 \pm 0,5$ . Observou-se que, em ambos os casos, foram obtidas eficiências de remoção de sulfato comparáveis aos ensaios realizados em batelada. A caracterização dos sólidos formados experimentalmente foi feita por difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura acoplada à técnica de espectroscopia de energia dispersiva e análise térmica e, no caso do HDL formado por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , também foi feita a análise dos elementos carbono e enxofre. Com base na caracterização, foi possível concluir que: (i) temperatura e tempo de contato, nas faixas empregadas experimentalmente, não interferem na cristalinidade da etringita, mas que o pH do meio interfere; (ii) o aumento na concentração de íons  $Ca^{2+}$  nos ensaios de precipitação de etringita favorece o aumento da eficiência de remoção de sulfato, uma vez que parte do  $Ca^{2+}$  presente no meio é precipitada na forma de calcita ( $CaCO_3$ ); (iii) a decomposição térmica da etringita pode ser subdividida em quatro eventos endotérmicos, para os quais foram propostas equações químicas para representar os fenômenos observados (desidratação da etringita e o colapso da sua estrutura formando sulfato de cálcio e, provavelmente, aluminato de cálcio); (iv) foi confirmada a possibilidade de se remover sulfato em condições neutras de pH, sendo formado experimentalmente o composto  $Mg_6Al_2(SO_{4(0,5)},NO_{3(y)})(OH)_z.nH_2O$ ; (v) a eficiência de remoção de sulfato a partir de sua precipitação pode ser elevada caso se use uma combinação de sais fonte de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  que favoreça os íons sulfato na competição pelas cargas descompensadas presentes nas lamelas de hidróxido duplo lamelar. Essa rota de remoção de sulfato ainda não tinha sido proposta e se constitui uma alternativa à técnica tradicionalmente aplicada, ou seja, a precipitação de etringita.

Palavras chave: Precipitação. Remoção de sulfato. Etringita. HDL. Caracterização.

## Abstract

The present thesis investigated the technical feasibility of removing sulfate ions from aqueous media by its precipitation as a layered double hydroxide (LDH) formed by  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$ , in neutral pH conditions. Furthermore, a sulfate removal study comprising the precipitation of the double hydroxide ettringite was conducted under the same conditions so that the precipitation efficiencies of both processes could be compared. Experiments were carried out by the coprecipitation method using equal volumes of the precipitating synthetic solutions, whose concentrations were stoichiometrically proportional to the formation of the solid phases of interest. In both batch and continuous systems, the concentration of the synthetic sulfate solution was 1800mg/L (reference). Batch wise tests investigated the effect of mixing time (30min - 8h), temperature ( $34^{\circ}C$  -  $70^{\circ}C$ ) and pH (2 - 12) on sulfate efficiency removal. In this case, the precipitation of both ettringite and the LDH containing  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$  was not influenced by either temperature or the time of mixing of the respective precipitating agents. However, the pulp pH was an important parameter in both cases because the maximum sulfate removal efficiency during ettringite precipitation (90%) was achieved at  $pH \geq 10$ . In the case of LDH formed by  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$ , the pH had to be kept above 4 to ensure the formation of this compound. Furthermore, the sulfate removal yields remained constant (75%) up to pH 12. In continuous experiments, the ettringite precipitation data were obtained at  $pH=11,5 \pm 0,2$  and for the precipitation of the LDH formed by  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$  the pH  $6,5 \pm 0,5$  was used. The sulfate removal efficiencies were comparable to that reported for the batch tests. The characterization of the solids experimentally precipitated was carried out by X-Ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy and thermal analysis. Moreover in the case of the LDH containing  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$ , carbon and sulfur content analysis was also conducted. The characterization enabled concluding that: (i) unlike pH, both temperature and mixing time did not interfere in ettringite crystallinity at the experimental conditions adopted; (ii) the increase in the  $Ca^{2+}$  concentration in the ettringite precipitation experiments leads to a higher sulfate removal efficiency because part of these ions is precipitated as  $CaCO_3$ ; (iii) ettringite thermal decomposition comprised four endothermic events, dehydration and collapse of its structure forming calcium sulfate and, probably, calcium aluminate; (iv) there is an alternative for sulfate removal in neutral pH conditions through the formation of  $Mg_6Al_2(SO_{4(0,5)},NO_{3(y)})(OH)_z.nH_2O$ ; (v) the sulfate removal efficiency during the precipitation of the LDH formed by  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$  can be increased if it is selected a combination of the  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$  sources, which improves the sulfate ions competition for the uncompensated charges present on the LDH layers. The currently sulfate removal route has not been proposed yet and is an alternative to ettringite precipitation, particularly for effluents containing magnesium and aluminum.

Key words: Precipitation. Sulfate removal. Ettringite. LDH. Characterization.

## 1 – Introdução

A mineração faz parte do setor básico da economia, cujas atividades podem trazer inúmeros benefícios para a comunidade na qual essas se desenvolvem, proporcionando o aumento da oferta de emprego e renda, da disponibilidade de bens e serviços, da arrecadação de impostos e, conseqüentemente, da qualidade de vida da população local (BORMA e SOARES, 2002; SINGH, 2009). Porém, à medida que suas atividades extrativas se iniciam, observam-se associados às mesmas sérios impactos negativos no meio ambiente e na sociedade, o que pode comprometer principalmente a saúde dos indivíduos que residem próximos às mineradoras ou às regiões de alcance de seus efluentes e resíduos (JOHNSON e HALLBERG, 2005; SINGH, 2009).

Um importante agente causador desses impactos ambientais na mineração de sulfetos é a Drenagem de Mina, um efluente gerado quando minerais sulfetados são expostos à ação da água e do oxigênio, sendo oxidados com ou sem a atuação de micro-organismos (AKCIL e KOLDAS, 2006; SIMATE e NDLOVU, 2014; PARBHAKAR-FOX e LOTTERMOSER, 2015). Quando o resultado desse processo é um percolado caracterizado pelo seu baixo pH e pela alta concentração de sulfato e de metais dissolvidos, tais como ferro, alumínio, zinco, chumbo, cobre e arsênio, tem-se a Drenagem Ácida de Mina (DAM) (KONTOPOULOS, 1998). De acordo com INAP (2010), também é possível encontrar drenagens de origem semelhante à da DAM, mas que não apresentam o mesmo perfil de acidez ou de teor de sulfato. Por isso, esses efluentes são chamados de (i) Drenagem Neutra de Mina (DNM), a qual é caracterizada pela baixa acidez e pelo teor de sulfato abaixo de 1000mg/L, ou (ii) Drenagem Salina (DS), a qual também apresenta baixa acidez, porém com um teor de sulfato acima de 1000mg/L. Outra importante fonte de poluição por sulfato são os processos nos quais o ácido sulfúrico é usado como reagente. Exemplos incluem a lixiviação ácida de minérios, a galvanoplastia e outros processos da indústria química.

De maneira geral, efluentes ricos em sulfato, uma vez produzidos, ainda dentro das dependências da indústria, estão associados à ocorrência de corrosão de tubulações, estruturas e equipamentos compostos por diferentes tipos de materiais. Depois de lançados no meio

ambiente, esses efluentes estão relacionados a impactos ambientais como, por exemplo, o aumento de acidez de solos e de corpos hídricos e o aumento no teor de sais dissolvidos (INAP, 2003; BOWELL, 2004). Em caso da água contaminada por esse tipo de efluente ser consumida por seres humanos e animais, conforme seu teor de sulfato, essa pode apresentar gosto de amargo a repugnante e, em teores mais elevados (acima de 500mg/L), pode resultar em diarreia que pode levar a sérios quadros de desidratação (WHO, 2004; 2011).

Devido aos riscos oferecidos à saúde humana, a Organização Mundial de Saúde recomenda que as águas de abastecimento sejam consumidas contendo no máximo 500mg/L de sulfato (WHO, 2004; 2011). Em função do seu alto potencial de impacto ao meio ambiente, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio das resoluções 357 de 2005 e 430 de 2011, estabelece que o descarte de efluentes não pode fazer com que o corpo receptor, após a zona de mistura, ultrapasse a concentração máxima de sulfato de 250mg/L (CONAMA, 2005; 2011).

Várias técnicas vêm sendo investigadas e testadas no tratamento de drenagens de mina visando à remoção de íons sulfato como, por exemplo, a precipitação, a adsorção, o uso de bactérias redutoras de sulfato, o emprego de membranas, entre outras (INAP, 2010). Entretanto, nenhuma delas é ao mesmo tempo eficiente e economicamente viável (RUBIO e SILVA, 2012). Em função: (i) dessa deficiência tecnológica, (ii) de todos os transtornos associados aos efluentes ricos em sulfato, sejam eles ambientais, industriais ou de saúde pública e (iii) das imposições dos órgãos ambientais, observa-se que o desenvolvimento de uma tecnologia para remover esse íon de águas de minas representa atualmente um grande desafio para o setor metalúrgico. Essa situação ainda é agravada pelo fato de importantes metais não ferrosos utilizados pela sociedade atualmente serem obtidos a partir do beneficiamento e transformação de minerais sulfetados, cujos processos têm sido economicamente viáveis por vias hidrometalúrgicas, como é o caso do níquel, zinco e cobre, por exemplo (SOBRAL *et al.*, 2010). Logo, nessas condições, a produção de efluentes ricos em sulfato é inevitável devido à forma como esses metais têm sido obtidos a partir dos respectivos minérios.

Dentro desse contexto, o presente trabalho foi desenvolvido investigando a hipótese de ser viável tecnicamente a remoção de íons sulfato a partir de meios aquosos pela sua precipitação em condições neutras de pH como um hidróxido duplo lamelar (HDL) composto por magnésio

e alumínio. Para tal, em paralelo, um estudo de remoção de sulfato pela precipitação do hidróxido duplo do tipo etringita foi realizado nas mesmas condições para que as eficiências de ambos os processos pudessem ser comparadas.

Na presente tese, a técnica de precipitação foi escolhida por ser operacionalmente muito simples e pela possibilidade de ser bastante promissora, caso se encontre uma fase sólida que seja estável em meio aquoso e que sua solubilidade permita que os teores residuais de íons sulfato atendam às exigências da legislação. Em geral, os estudos envolvendo a remoção de sulfato pela técnica de precipitação consistem principalmente na formação de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , item 3.3.1) e de etringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , item 3.3.4). Porém, esses processos apresentam algumas limitações. Enquanto a gipsita possui uma solubilidade alta, o que resulta em altas concentrações finais de sulfato em relação aos limites determinados pelo CONAMA, não permitindo que os mesmos sejam alcançados (CONAMA, 2005; 2011), a formação de etringita somente é viável em meios altamente alcalinos (LEÃO *et al.*, 2014). Assim, observa-se que a literatura da área ainda carece de estudos que apontem a viabilidade de precipitação de do sulfato na forma de fases sólidas alternativas à gipsita e à etringita que possam ser empregadas eficientemente no tratamento de drenagens de mina de caráter ácido ou pelo menos neutro, sem a necessidade da elevação do pH do efluente. Na busca por essa fase sólida alternativa, o presente trabalho investigou a precipitação de HDL, uma classe de compostos que vem ganhando destaque na área de tratamento de efluentes (GOH *et al.*, 2008). Esses compostos são formados pelo empilhamento de camadas formadas por hidróxidos de metais bi e trivalentes, as quais são intercaladas por ânions e moléculas de água (FORANO *et al.*, 2006). Além disso, foi feita a comparação da precipitação do HDL formado experimentalmente com a formação da etringita, a qual já é conhecida por ser eficiente na remoção de sulfato em meio alcalino.

Os resultados obtidos com a presente pesquisa contribuem com a literatura da área, pois são encontrados poucos trabalhos que reportam a remoção de íons sulfato a partir de meios aquosos por meio da precipitação de HDL (ALVAREZ-AYUSO e NUGTEREN, 2006). No contexto de tratamento de efluentes, os estudos que relatam a remoção desse íon normalmente apresentam a remoção de outros ânions contaminantes como foco e o íon sulfato é apontado como um forte interferente no processo de remoção desses outros ânions (por exemplo, GOH e LIM, 2010;

TEIXEIRA, 2011; THEISS *et al.*, 2014) Entretanto, relatos em que a formação de HDL tenha sido promovida visando à remoção do íon sulfato no tratamento de águas de mina, tal como foi proposto e investigado na presente tese, não foram encontrados na literatura.

## **2 – Objetivos**

### **2.1 - Objetivo geral**

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de investigar viabilidade técnica de precipitar íons sulfato na forma dos hidróxidos duplos do tipo etringita e HDL composto por magnésio e alumínio.

### **2.2 - Objetivos específicos**

- Avaliar, em batelada e em sistema contínuo, o efeito dos parâmetros experimentais tempo de contato, temperatura e pH no processo de precipitação de sulfato na forma de hidróxidos duplos de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  ou  $Ca^{2+}$  e  $Al^{3+}$ .
- Definir por meio de diferentes técnicas de caracterização o mecanismo pelo qual ocorre o processo de remoção de sulfato em meios aquosos contendo  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ .
- Identificar o tipo de HDL formado experimentalmente com auxílio das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva, análise térmica e análise elementar de carbono e enxofre.
- Contribuir com os conhecimentos das características morfológicas da etringita formada no processo de remoção de sulfato.

### **3 – Revisão bibliográfica**

#### **3.1 – Efluentes ricos em sulfato**

Os efluentes ricos em sulfato são gerados por indústrias em cujos processos são utilizados ácido sulfúrico ou matérias-primas compostas por sais de sulfato, sulfito, tiosulfato ou sulfeto. Por exemplo, mineradoras, fundições, curtumes, estações de exploração de petróleo, indústrias têxteis, entre outros (LENS *et al.*, 1995). Trata-se, portanto, de um fenômeno abrangente que afeta indústrias de diversos setores da economia e que estão presentes em vários países do mundo (JOHNSON e HALLBERG, 2005).

A presença de íons sulfato em águas de processo é associada à ocorrência de corrosão de tubulações, estruturas e equipamentos compostos por diferentes tipos de materiais. Além disso, à medida que essas águas são lançadas no meio ambiente, aos íons sulfato são atribuídos diversos impactos ambientais como, por exemplo, o aumento da condutividade dos corpos hídricos, o aumento no teor de sais dissolvidos etc. (BOWELL, 2004; WHO, 2004). Devido aos impactos causados ao meio ambiente, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio das resoluções 357 de 2005 e 430 de 2011, estabelece que o lançamento de efluentes ricos em sulfato não pode fazer com que o corpo receptor, após a zona de mistura, ultrapasse a concentração máxima de sulfato de 250mg/L (CONAMA, 2005; 2011).

Caso a água contaminada por íons sulfato seja consumida por seres humanos e animais, conforme o teor do íon, essa pode apresentar suas propriedades organolépticas alteradas e, em teores superiores a 500mg/L, seus consumidores podem apresentar sérios quadros de diarreia e desidratação (WHO, 2004; 2011). Embora ainda não sejam conhecidos os limites exatos de concentração de sulfato em meios aquosos que podem causar efeitos adversos à saúde humana, a Organização Mundial de Saúde recomenda que as águas sejam consumidas contendo no máximo 500mg/L de sulfato (WHO, 2004; 2011).

### 3.1.1 – Drenagens de Mina

As drenagens de minas são produzidas pela oxidação natural de diversos minerais sulfetados como, por exemplo, pirita ( $\text{FeS}_2$ ), a pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), dentre outros (BORMA e SOARES, 2002; PARBHAKAR-FOX e LOTTERMOSER, 2015). O processo de geração das drenagens de mina se inicia quando esses minerais são expostos à ação da água e do oxigênio sendo oxidados com o auxílio da atuação de micro-organismos (AKCIL e KOLDAS, 2006; PARBHAKAR-FOX e LOTTERMOSER, 2015). Apesar de ser de ocorrência natural, esse processo pode ser acelerado por atividades mineradoras, as quais aumentam a exposição desses minerais ao ar, à água e aos micro-organismos. Dessa forma, esse fenômeno é muito observado em minas a céu aberto, minas abandonadas, pilhas de estéril, pilhas de rejeitos etc. (INAP, 2010; SIMATE e NDLOVU, 2014).

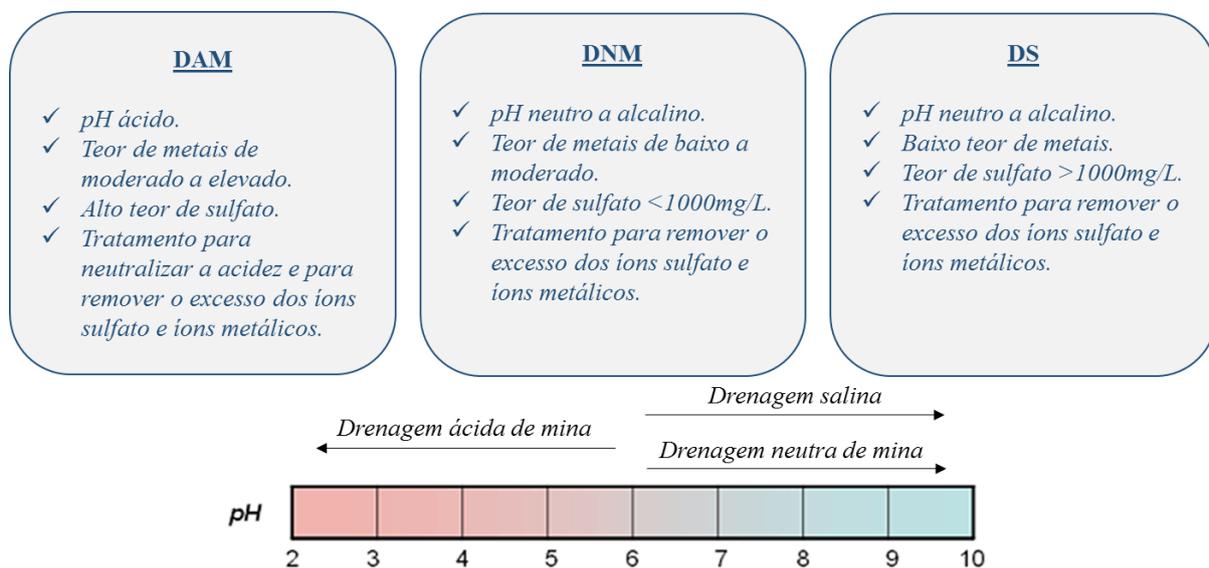
As drenagens de mina são resultado de uma série de reações complexas que envolvem mecanismos diretos, indiretos e ação microbiana (KONTOPOULOS, 1998). Dentre os minerais citados acima, o mais comum é a pirita até mesmo por causa da sua abundância (BROUGH *et al.*, 2013). De acordo com SIMATE e NDLOVU (2014), seu processo de oxidação pode ser resumido em três estágios:

- 1- Oxidação do sulfeto de ferro formando o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), íons sulfato e hidrogênio ( $\text{H}^+$ ). Essa etapa pode ser intensificada à medida que os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) surgem no meio;
- 2- Oxidação do íon ferroso a íon férrico;
- 3- Hidrólise e precipitação do íon férrico e de outros minerais.

Segundo Akcil e Koldas (2006), os principais fatores que influenciam na produção de ácido a partir da oxidação de sulfetos são o pH, o teor de oxigênio presente na fase gasosa e aquosa, a área de exposição do sulfeto metálico, a atividade bacteriana e outros.

A oxidação de alguns sulfetos metálicos resulta na geração de ácido, o que pode resultar na dissolução e na mobilização de metais (KONTOPOULOS, 1998). Em função disso, a drenagem produzida a partir desse processo de oxidação pode ser desde ácida até levemente alcalina, pode

conter ou não metais tóxicos dissolvidos (tais como zinco, chumbo, cobre e arsênio), mas sempre conterá sulfato. De acordo com sua acidez e seu teor de sulfato, as drenagens de mina podem ser classificadas em drenagem ácida de minas (DAM), drenagem neutra de minas (DNM) e drenagem salina (DS). A DAM é caracterizada pela alta acidez e pelos teores de metais tóxicos e de sulfato que variam de moderado a elevado, a DNM é caracterizada pela baixa acidez e pelo teor de sulfato abaixo de 1000mg/L e a DS, que também apresenta baixa acidez, mas seu teor de sulfato fica acima de 1000mg/L (INAP, 2010). Na Figura 3.1, é apresentado um esquema que relaciona as características de cada tipo de drenagem com as respectivas faixas de pH de ocorrência.



**Figura 3.1:** Características de cada tipo de drenagem e as respectivas faixas de pH de ocorrência de cada uma (Adaptado de INAP, 2010).

Devido à alta concentração de metais e de sulfato nas drenagens de mina e ainda a alta acidez, no caso da DAM, esse tipo de efluente é considerado altamente tóxico à saúde humana e ao meio ambiente, além de ser responsável por corroer estruturas compostas por diferentes tipos de materiais. O agravante é que, uma vez que o processo de geração dessas drenagens for iniciado, dificilmente o mesmo será interrompido. Esse continuará e poderá ser acelerado até que um ou mais dos reagentes (minerais sulfetados, oxigênio e água) seja esgotado ou não esteja disponível para reação (INAP, 2010). Além disso, esse processo pode continuar ativo mesmo depois de as atividades de mineração terem se cessado, como é o caso de muitas mineradoras

brasileiras. Como a DAM é um efluente altamente tóxico, a necessidade de contenção e de tratamento faz com que a mesma seja considerada por especialistas da área como um dos maiores problemas ambientais da atualidade (RUBIO e SILVA, 2012) na área mineral.

### **3.1.2 – Métodos de controle aplicados à drenagem ácida de minas**

Diante da problemática relacionada à DAM (a mais frequentemente reportada na literatura), podem-se adotar métodos de controle, os quais são classificados como preventivos, de contenção e de remediação. Os métodos preventivos são aqueles que visam a evitar a oxidação dos sulfetos, minimizando, assim, a geração da DAM. Dentre esses, encontram-se a remoção ou o isolamento dos sulfetos, a exclusão do oxigênio pelo uso de coberturas secas ou água, a adição de compostos alcalinos e o uso de bactericidas (KONTOPOULOS, 1998).

Os métodos de contenção e de remediação, por sua vez, são aqueles voltados para a minimização dos efeitos adversos causados pela DAM. Dentre as técnicas de contenção, estão o desvio do fluxo de água, o uso de barreiras reativas porosas e a disposição do efluente em locais apropriados para sua contenção. Já as técnicas de remediação envolvem métodos classificados como passivos ou ativos.

Os sistemas passivos são aqueles que não exigem um acompanhamento contínuo, sendo, por isso, operacionalmente mais fáceis. Esses incluem as barreiras produtoras de alcalinidade (drenos anóxicos de calcário e sistemas de fluxo vertical), as barreiras permeáveis reativas, os filtros de calcário e os alagados construídos (*wetlands*) (KONTOPOULOS, 1998; INAP, 2003).

Os sistemas ativos, por sua vez, são aqueles que operacionalmente requerem uma ação contínua de adição de reagentes ou de controle operacional. Dentre esses, estão combinações de etapas de neutralização e precipitação dos metais e do sulfato presentes, adsorção/troca-iônica ou redução biológica em reatores, podendo esse último caso envolver ainda uma etapa de precipitação de sulfetos (KONTOPOULOS, 1998; INAP, 2010). Embora sejam menos frequentes, também são encontrados na literatura relatos de aplicação das técnicas de aeração, evaporação, oxidação com peróxido, osmose reversa e de eletrodiálise no tratamento de DAM (FENG *et al.*, 2000; INAP, 2003; BOWELL, 2004; SILVEIRA *et al.*, 2007, INAP, 2010).

Como o presente trabalho tem como foco de estudo a remoção de íons sulfato pela técnica de precipitação, a seguir, são apresentados os fundamentos teóricos relacionados à essa técnica e, em seguida, são listados alguns estudos em que a mesma foi empregada com objetivo de remover sulfato de meios aquosos.

### 3.2 – Fundamentos da Precipitação: Aspectos cinéticos e termodinâmicos

A precipitação é um fenômeno observado quando uma fase sólida se forma a partir de um meio sólido, líquido ou gasoso. Trata-se de uma importante operação unitária, que compõe muitos processos industriais, estando presente desde a síntese de materiais até a fase de tratamento dos efluentes gerados nesses processos (DEMOPOULOS, 2009). Na presente tese, será abordada a precipitação em meio aquoso.

Ao considerar a formação de uma fase sólida a partir de uma solução aquosa (equação (3.1)), é importante observar quais são as condições de temperatura, pressão e força iônica da solução, para que se possa determinar a viabilidade termodinâmica do processo (GARSIDE *et al.*, 2002; DEMOPOULOS, 2009). Nessa perspectiva, pela equação (3.2), a formação da fase sólida somente será observada se:



$$\Delta G = -RT \ln \left( \frac{a(A_m B_n)_{eq}}{a(A^{n+}) \cdot a(B^{m+})} \right) < 0 \quad (3.2)$$

Na equação (3.1),  $A^{n+}$  e  $B^{m+}$  representam os solutos que irão reagir para precipitar o composto  $A_m B_n$  e, na equação (3.2),  $\Delta G$  representa a variação da energia livre de Gibbs,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura,  $a(A^{n+})$  e  $a(B^{m+})$  a atividade dos solutos  $A^{n+}$  e  $B^{m+}$  na solução e  $a(A_m B_n)_{eq}$  a atividade do sólido  $A_m B_n$  na solução, em condições de equilíbrio. A relação do produto das atividades dos solutos, fora e no equilíbrio,  $(a(A_m B_n)_{eq}) / (a(A^{n+}) \cdot a(B^{m+}))$  indica a supersaturação do meio. Com base nessa equação, observa-se que a variação da energia livre de Gibbs somente será menor que zero quando a relação  $(a(A_m B_n)_{eq}) / (a(A^{n+}) \cdot a(B^{m+}))$  for

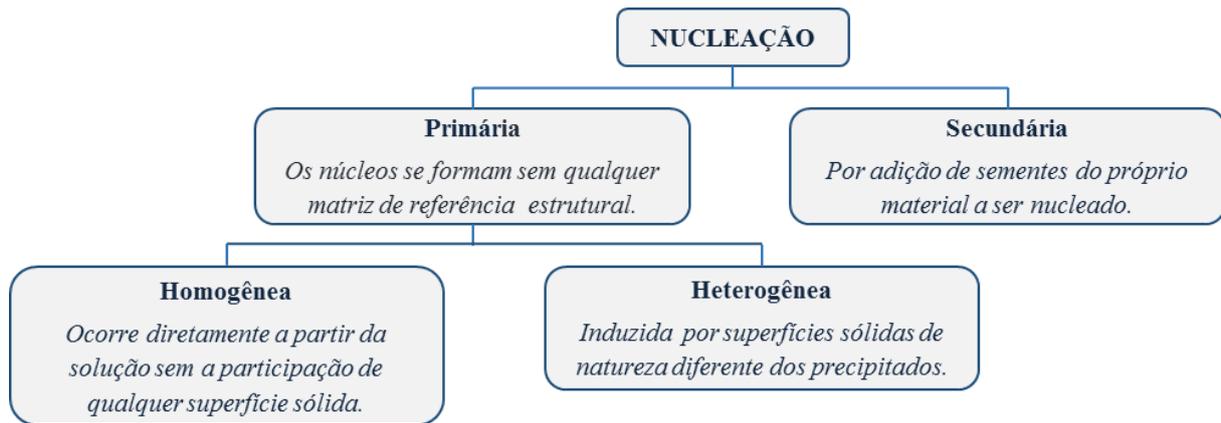
maior que um, ou seja, quando o sistema estiver supersaturado. Logo, considerando um meio aquoso, somente será observada a formação de uma fase sólida a partir desse meio se o produto das concentrações dos solutos que se precipitarão encontrar-se acima daquela em equilíbrio com a fase sólida a ser formada no referido meio (DEMOPOULOS, 2009).

Em termos cinéticos, o processo de precipitação pode ser subdividido em duas etapas: a de nucleação e a de crescimento dos cristais, os quais depois de formados podem passar pelos fenômenos de agregação e separação (AL-TARAZI *et al.*, 2004). Essas etapas influenciam diretamente a pureza, a distribuição do tamanho e a forma dos cristais formados e o entendimento das mesmas é de fundamental importância para se prever, por meio de modelamentos específicos, o comportamento dos processos de precipitação de cristais em diferentes escalas de aplicação (GIULIETTI *et al.*, 2001; NÝVLT *et al.*, 2001; AL-TARAZI *et al.*, 2004).

### **3.2.1 – Nucleação**

O processo de nucleação é iniciado quando o estado de supersaturação é atingido. Nessa etapa, as moléculas ou pares iônicos da solução supersaturada se combinam para formar núcleos da fase cristalina. Segundo van Rosmalen e Witkamp (1992, *apud* LEÃO, 1993), os constituintes da fase sólida que se formam nessa etapa devem se associar com uma orientação adequada à fixação na rede do cristal, além de resistirem à tendência de redissolução.

A nucleação pode ocorrer segundo diferentes mecanismos, os quais variam conforme a região onde tal processo ocorre e com a maneira como os núcleos se distribuem depois de formados. Desses mecanismos, os principais encontram-se esquematizados na Figura 3.2.



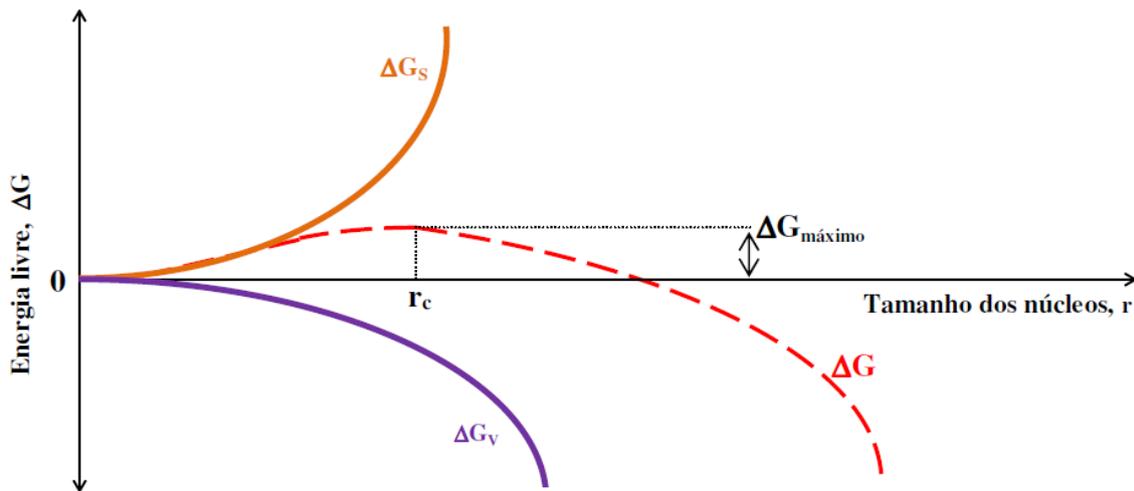
**Figura 3.2:** Classificação dos mecanismos de nucleação.

A nucleação primária é considerada homogênea quando o cristal é formado a partir de uma solução sem a participação de qualquer superfície sólida que atue como um local preferencial para a formação do cristal. Esse tipo de nucleação consiste em um estágio inicial da precipitação de substâncias pouco solúveis que ocorre a partir de soluções puras e em condições de alta saturação (VAN ROSMALEN e WITKAMP, 1992, *apud* LEÃO, 1993).

Uma vez atendidas às condições de supersaturação, o processo de nucleação é iniciado, porém, dos núcleos formados, somente serão estáveis aqueles que forem maiores que o respectivo tamanho crítico ( $r_{crit.}$ ). Do ponto de vista termodinâmico, a energia livre total ( $\Delta G$ ) desse processo é uma associação da energia envolvida na formação de um núcleo sólido de volume  $V$  ( $\Delta G_v$ ) com a energia gasta para formar uma nova superfície  $S$  ( $\Delta G_s$ ). Essa relação pode ser expressa pela equação (3.3) (DEMOPOULOS, 2009).

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (3.3)$$

Graficamente, a equação (3.3) pode ser representada pela Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Variação da energia livre total do processo de nucleação em função do tamanho dos núcleos formados (SILVA, 2011).

Pela da Figura 3.3, é possível observar que, à medida que núcleos de tamanho  $r$ , vão se formando e crescendo, a variação da energia livre total do processo de nucleação vai aumentando até chegar a um valor máximo ( $\Delta G_{máx.}$ ), o qual é específico para as partículas de  $r = r_{crít.}$ . A partir de então, continuando a aumentar os valores de  $r$  ( $r > r_{crít.}$ ), os valores de  $\Delta G$  tendem a cair. Logo, para  $r < r_{crít.}$ , observa-se que os núcleos formados por serem muito pequenos tendem a se redissolver, uma vez que, nessas condições, a energia associada à formação da superfície ( $\Delta G_s$ ) predomina sobre a energia envolvida no aumento do volume ( $\Delta G_v$ ) desse núcleo. Porém, os núcleos formados com  $r \geq r_{crít.}$  possuem tamanhos que os permitem vencer termodinamicamente a tendência de redissolução, podendo, assim, crescer. Em média, os valores típicos de  $r_{crít.}$  estão na faixa de 10 a 100Å (GONÇALVES, 2005).

O processo de nucleação primária homogênea pode ser estudado quantificando a respectiva taxa de nucleação,  $J_{hom}$ , a qual é definida como a mudança no número de cristais,  $N$ , que são formados em um período de tempo,  $t$ , em um volume  $V$  de solução. Sua equação representa a velocidade de formação de novos núcleos que conseguem dar origem a novos cristais. Considerando um sistema em condições de potencial químico constante e os precipitados como sendo de formato esférico, a taxa de nucleação primária homogênea pode ser determinada pela equação (3.4) (VAN ROSMALEN e WITKAMP, 1992, *apud* LEÃO, 1993).

$$J_{\text{hom}} = A.S \exp \left[ - \frac{16\pi v_a^2 \sigma^3}{3(RT \ln S)^2} \right] \quad (3.4)$$

Na equação (3.4),  $A$  é um parâmetro relacionado à frequência das colisões entre as partículas do sistema estudado,  $S$  é a supersaturação do sistema,  $v_a$  é o volume molar do monômero formador do núcleo,  $\sigma$  é a tensão superficial entre o líquido e o sólido sendo formado,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura.

Conforme pode ser visto na equação (3.4), a taxa de nucleação primária homogênea cresce de forma não linear com a supersaturação. Em sistemas pouco saturados, a taxa de nucleação é muito baixa, porém, com o aumento da supersaturação, essa taxa aumenta de maneira significativa (VAN ROSMALEN e WITKAMP, 1992, *apud* LEÃO, 1993).

Enquanto a nucleação primária homogênea é predominante em sistemas muito supersaturados, a nucleação primária heterogênea ocorre com maior frequência em sistemas de baixa supersaturação, o que faz com que as moléculas do soluto tenham afinidade não somente pelas partículas do precipitado, como também pelas superfícies sólidas de composição diferentes da fase sólida em formação. Ao interagir com a superfície de outro sólido, a energia livre necessária à formação de um novo núcleo é reduzida em relação à necessária para nucleação primária homogênea, facilitando assim a nucleação (GIULIETTI *et al.*, 2001). A taxa de nucleação primária heterogênea ( $J_{\text{het}}$ ) pode ser determinada pela equação (3.5). Essa equação é bastante semelhante à equação (3.4), diferindo apenas com relação ao termo de tensão superficial ( $\sigma_{\text{efe}}^3$ ), o qual, nesse caso, é função do ângulo de molhamento ( $\theta$ ) entre o embrião sólido e o substrato (solução aquosa), conforme expressa a equação (3.6) (VAN ROSMALEN e WITKAMP, 1992, *apud* LEÃO, 1993).

$$J_{\text{het}} = A.S \cdot \exp \left( - \frac{16\pi v_a^2 \sigma_{\text{efe}}^3}{3(RT \ln S)^2} \right) \quad (3.5)$$

$$\sigma_{\text{efe}}^3 = \sigma^3 f(\theta) = \sigma^3 \cdot \left( \frac{(1 - \cos\theta)^2}{4} \right) \quad (3.6)$$

Há ainda o processo de nucleação secundária, a qual é observada quando há adição do material que está sendo precipitado (sementes) ao sistema que contém os íons ou moléculas formadoras desse material (GONÇALVES, 2005). Segundo Garside *et al.* (2002), o processo de nucleação secundária não depende somente da supersaturação do sistema, mas também da concentração dos cristais na suspensão ( $m_T$ ) e de algumas medidas de interações hidrodinâmicas entre o cristal e a solução como, por exemplo, a agitação do sistema. Como a presente tese não contemplará tal mecanismo de nucleação, esse não será apresentado em maiores detalhes.

### 3.2.2 – Crescimento cristalino

Uma vez formados núcleos estáveis, esses tendem a crescer. Nesse processo, os íons ou as moléculas formadoras do cristal são direcionados a sua superfície, onde se incorporam à rede cristalina (GIULIETTI *et al.*, 2001). Segundo Bernardo (2007), ainda não se tem uma teoria unificada que explique o processo de crescimento cristalino envolvendo todas as variáveis que atuam no mesmo, mas sim há um conjunto de teorias complementares entre si, cada uma lidando com apenas um dos vários parâmetros. Enquanto algumas abordam aspectos morfológicos, outras investigam aspectos cinéticos, porém nem todas levam em consideração as tensões mecânicas e térmicas a que está sujeito o processo de cristalização, os quais podem causar dispersão na velocidade de crescimento e o crescimento dependente do tamanho. Dessa forma, de maneira geral, emprega-se uma expressão básica (equação (3.7)), a qual correlaciona a velocidade de crescimento ( $G$ ) à supersaturação ( $S$ ) (força motriz do processo):

$$G = K_g S^g \quad (3.7)$$

Na equação (3.7), o termo  $g$  expressa a ordem de crescimento e normalmente assume valores entre 1 e 2. Já  $k_g$  representa a constante de crescimento, a qual é dependente da temperatura sendo frequentemente ajustada pela equação (3.8) (BERNARDO, 2007):

$$K_g = K_g^0 \exp(-E_A / RT) \quad (3.8)$$

onde  $E_A$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura.

Conforme a composição do sistema, nessa fase de crescimento cristalino, com o surgimento e o aumento da extensão das interfaces sólido-líquido são estabelecidas interações entre elas que permitem a ocorrência de fenômenos paralelos à precipitação, os quais, segundo Karthikeyan *et al.* (1998), podem ser:

- (i) Adsorção: concentração espontânea de soluto (adsorvato) na interface do sólido recém-precipitado (adsorvente) com o fluido (líquido ou gás) no qual o soluto está presente.
- (ii) Precipitação na superfície ou nucleação primária heterogênea: caracteriza-se pela formação de multicamadas de núcleos de uma determinada fase sólida sobre a superfície dos precipitados (previamente formados) de composição diferente a da fase nucleada.
- (iii) Coprecipitação: precipitação simultânea de íons diferentes dos que compõe uma determinada fase sólida, os quais passam a fazer parte da estrutura do cristal como impurezas. Esse fenômeno também pode ser descrito ainda como a precipitação simultânea de uma ou mais fases sólidas, além da de interesse.

Todos esses processos podem ocorrer ao mesmo tempo e nem sempre os distinguir é uma tarefa fácil. Em muitos casos, a remoção de um dado íon ou molécula se inicia pelo mecanismo de adsorção, o qual ocorre até um determinado ponto a partir do qual essa passa a seguir uma reação com estequiometria diferente da de adsorção (KARTHIKEYAN *et al.*, 1999; LI e STANFORTH, 2000).

Dentro do contexto de remoção de sulfato, alguns trabalhos reportam a possibilidade de ocorrência simultânea de alguns desses processos e a dificuldade de diferenciá-los. Por exemplo, Silva *et al.* (2010) estudaram a remoção de sulfato de efluentes sintéticos promovida por cloreto de polialumínio (PAC) e por cloreto de alumínio ( $AlCl_3$ ). Como os sólidos formados nesse processo eram compostos basicamente por hidróxido de alumínio, a remoção de mais de 80% dos íons sulfato presentes inicialmente foram atribuídos à adsorção ou à coprecipitação do íon na superfície dos precipitados formados.

Silva *et al.* (2012) realizaram ensaios, em batelada e em sistema contínuo, visando à remoção de sulfato, via interação entre calcário calcítico e soluções sintéticas ou DAM. Nesses estudos,

os autores mencionaram que o processo de remoção de sulfato pode ter sido promovido tanto pelo mecanismo de adsorção quanto de precipitação do íon na superfície do calcário (nucleação primária heterogênea). Ao tratar os dados obtidos, foram observados bons ajustes aos modelos de isoterma de Langmuir, modelo de Thomas, Yoon e Nelson, Dose-Resposta e BDST para dados de leito fixo. Embora sejam modelos tipicamente empregados para descrever processos de adsorção, matematicamente, nenhum deles permite inferir que o mecanismo de precipitação na superfície não faça parte do processo global. A possibilidade de esse mecanismo fazer parte do processo global de adsorção foi sugerida pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as amostras de calcário que foram postas em contato com as amostras líquidas que continham sulfato.

### **3.2.3 – Aglomeração**

Além dos fenômenos básicos de nucleação e crescimento dos cristais, em processos de precipitação, o fenômeno de aglomeração é muito frequente particularmente para partículas de pequeno tamanho. Esse se inicia quando as partículas sólidas apresentam energia cinética suficiente para superar a energia de repulsão e se agregam. Caso elas se mantenham em contato por um tempo suficiente para que ocorra crescimento, observa-se, então, a formação de um aglomerado. De acordo com Giulietti *et al.* (2001), a fim de se ter controle sobre esse processo, alguns parâmetros devem ser monitorados, tais como:

- (i) A supersaturação do sistema (quanto mais baixa, menos favorecido fica o processo de aglomeração, pois o tamanho individual dos cristais aumenta);
- (ii) A intensidade de agitação (quanto mais alta, mais difícil é para que duas partículas se mantenham em contato);
- (iii) A força iônica da solução (quanto mais alta, maior a tendência de depressão da dupla camada elétrica, o que favorece o processo de aglomeração);
- (iv) A concentração de sólidos (quanto maior, mais facilmente esses se aglomeram);
- (v) O pH do sistema (quanto mais distante do ponto isoelétrico da substância, menos as partículas tendem a se aglomerar).

### **3.3 - Precipitação de sulfato em processos de tratamento de DAM**

Embora a presença de elevados teores de sulfato em efluentes líquidos seja comum a vários setores industriais, o presente projeto terá como foco a remoção de sulfato contido em drenagens de mina. Dentre as técnicas envolvidas na remediação das drenagens de mina, a de precipitação tem sido uma das mais aplicadas devido ao fato de ser relativamente simples e barata (INAP, 2010), a qual é empregada mesmo quando outra técnica é utilizada, sendo a de precipitação adotada como etapa de tratamento preliminar. Além disso, essa técnica pode ser utilizada em efluentes com elevada concentração de sulfato ou de metais tóxicos, conforme demonstram os trabalhos apresentados a seguir.

De uma maneira geral, a técnica de precipitação consiste na captação do efluente, o qual é bombeado para um reator, onde, em condições pré-determinadas em função das características do efluente a ser tratado e/ou do precipitado que se pretende formar, ocorre a adição de reagentes que promoverão a precipitação das espécies solúveis presentes no efluente. No caso da DAM, é muito comum lhe serem adicionados compostos de caráter básico para promover a sua neutralização ou de agentes oxidantes quando a mesma contém elevadas concentrações de íons  $Fe^{2+}$  ou  $Mn^{2+}$  (JOHNSON e HALLBERG, 2005). Os sólidos formados nesse processo são separados da fase líquida por filtração, após passarem por decantadores ou bacias de sedimentação, e são encaminhados para leitos de secagem, enquanto que o efluente tratado é descartado no corpo receptor (INAP, 2003; BOWELL, 2004).

A seguir, são apresentados alguns trabalhos reportados na literatura nos quais a técnica de precipitação foi empregada para remover sulfato presente em drenagens de minas. Esses foram organizados conforme as fases sólidas contendo sulfato que foram formadas durante a etapa de precipitação.

#### **3.3.1 - Formação de gipsita**

A precipitação de sulfato envolvendo a formação de gipsita ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) é normalmente promovida pela adição de hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ), carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) ou óxido de cálcio ( $CaO$ ) ao efluente até que seja atingida a saturação do sulfato de cálcio (BOWELL,

2004). Esses reagentes promovem a neutralização da DAM, seguida da precipitação dos metais na forma de hidróxidos e dos íons sulfato na forma de gipsita (INAP, 2003). As respectivas equações químicas de formação de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a partir das substâncias citadas são apresentadas a seguir nas equações de 3.9 a 3.11.



Dentre as diversas formas de precipitação de sulfato conhecidas, a que envolve a formação de gipsita é mais utilizada devido ao fato de  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaO}$  serem reagentes relativamente baratos e de fácil obtenção (FENG *et al.*, 2000). Embora seja um processo relativamente barato, que permite a neutralização do efluente e que possibilita uma remoção considerável dos metais dissolvidos, o mesmo gera muito lodo (precipitado) e é considerado pouco eficiente na remoção de íons sulfato por deixar um teor residual desse íon de aproximadamente 1200mg/L, não atendendo os limites estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes (CONAMA, 2005; 2011). Em função disso, normalmente esse processo é mais indicado para ser aplicado em etapas de pré-tratamento (INAP, 2003).

Embora, com relação aos sais de sulfato em geral, a gipsita apresente uma baixa solubilidade, tendo em vista os parâmetros ambientais aos quais os efluentes devem ter seus teores de sulfato adequados, é importante ressaltar que a solubilidade da gipsita não permite que tais teores sejam alcançados apenas pela sua precipitação. Por isso, dentro desse contexto, sua solubilidade é considerada alta.

Há na literatura vários trabalhos em que a precipitação de gipsita foi promovida com intuito principal de se retirar íons sulfato de determinado efluente. Por exemplo, Feng *et al.* (2000) avaliaram a eficiência do tratamento de drenagem ácida de mina utilizando as técnicas de precipitação seguida de adsorção em resinas de troca iônica. Para isso, a um efluente da mineração de ouro foram adicionados hidróxido de cálcio e sulfeto de sódio para remover, respectivamente, os íons sulfato e os metais tóxicos dissolvidos no efluente. Foi observado que, especificamente, no caso dos íons sulfato, após a etapa de precipitação, a concentração do íon

foi reduzida de 6300mg/L para cerca de 3300mg/L, sendo essa queda na concentração de sulfato atribuída à precipitação de gipsita.

Doye e Duchesne (2003) estudaram o tratamento de uma DAM pela precipitação de sulfato pela adição de dois tipos de resíduos industriais com caráter fortemente alcalino, o “cement kiln dust” (CKD), um coproduto gerado na produção do cimento Portland, e a “lama vermelha”, a qual é gerada na extração alcalina da bauxita (Processo Bayer). Os autores variaram a porcentagem desses agentes precipitantes no sistema, os quais foram empregados de forma isolada e/ou misturada. Seus resultados mostraram que com o uso de 5% de CKD, de 10% de CKD ou de 10% da mistura CKD + lama vermelha é possível aumentar o pH do meio e reduzir consideravelmente as concentrações de Al, Fe, Cu, Zn e sulfato. Nesses ensaios, as concentrações de alumínio foram principalmente controladas pela precipitação de fases secundárias como a boemita e a gipsita; as de ferro pela precipitação de goetita e de ferrohídratos; as de Cu e Zn por oxihidróxidos e as de sulfato pela formação de gipsita.

Utilizando o CKD, Mackie *et al.* (2010) realizaram estudos com amostras do co-produto oriundo de diferentes cimenteiras, caracterizando e avaliando seu desempenho de neutralização de DAM. Os dados obtidos nesse estudo foram comparados com a eficiência de remoção alcançada quando a neutralização da DAM foi realizada utilizando óxido de cálcio comercial (CaO). Os lodos gerados nesses ensaios foram caracterizados e comparados entre si. Os autores observaram que os lodos produzidos utilizando CKD apresentaram menor tamanho de partícula e maior área superficial. Além disso, tanto o CKD quanto o CaO produziram lodos que continham gipsita em sua composição, a qual foi associada à remoção de sulfato.

Geldenhyus *et al.* (2003) estudaram a técnica de neutralização da DAM seguida da remoção parcial de sulfato pela formação de gipsita com os objetivos: (i) de aliar o uso do calcário ao da cal nesse processo e (ii) de avaliar o efeito da adição de cloreto de polialumínio (PAC) para auxiliar na coagulação e floculação dos sólidos formados. Para isso, foi preparado um efluente sintético, de composição semelhante à de uma drenagem ácida produzida em uma mineração de carvão, o qual continha 3000mg/L de sulfato, além de metais como o magnésio. Inicialmente, esse efluente foi tratado com carbonato de cálcio para elevar o pH para 7 e produzir CO<sub>2</sub> para, em seguida, haver a adição de Ca(OH)<sub>2</sub> para elevar o pH para 12 e promover a precipitação de

hidróxido de magnésio e gipsita. À solução tratada, injetou-se o CO<sub>2</sub> produzido na primeira etapa para recuperar o CaCO<sub>3</sub> e reduzir o teor de cálcio residual. O PAC foi adicionado ao efluente logo no início do processo de tratamento promovendo a coagulação e a floculação dos sólidos suspensos na solução tratada, sedimentando-os rapidamente. Nesse processo, a concentração de sulfato foi reduzida de 3000 para 1094mg/L. Segundo Geldenhyus *et al.* (2003), estudos semelhantes envolvendo a formação de gipsita foram desenvolvidos por Maree *et al.* (1992; 1994; 1996 e 1998), nos quais foram obtidos resultados similares.

Maree *et al.* (2004a) investigaram em escala piloto (batelada e sistema contínuo) o processo de neutralização de uma DAM oriunda de uma mina de carvão, visando à oxidação do ferro e à remoção de sulfato. Nos ensaios, CaCO<sub>3</sub> era posto em contato com um efluente sintético e o sistema era aerado. A partir desse processo, a acidez do meio foi reduzida de 12000mg(CaCO<sub>3</sub>)/L para 300mg(CaCO<sub>3</sub>)/L e o pH elevado de 2,2 para 7,0, a concentração de ferro foi reduzida de 5000mg/L para 10mg/L e de sulfato foi reduzida de 15000mg/L para 2500mg/L pela formação de gipsita. O processo proposto pelos autores foi implantado em escala industrial em quatro cidades do sul da África: Empangeni, Boltswana, Witbank e Springs com o objetivo de neutralizar águas ácidas nessas regiões.

Potgieter-Vermaak *et al.* (2006) realizaram um estudo comparativo entre o uso de calcário, dolomita e *Fly Ash* (FA), um resíduo industrial originado na queima do carvão em termelétricas, como opções para serem utilizados em etapas de pré-tratamento de DAM. Os autores utilizaram um efluente simulado composto por 6000mg/L de sulfato e observaram que dos três agentes precipitantes estudados, a dolomita e o FA foram os mais econômicos. O FA foi o mais eficiente e reduziu a concentração de sulfato para cerca de 1300mg/L contra 1800mg/L, obtido utilizando calcário, e 2160mg/L, alcançado pela utilização da dolomita. Os sólidos formados nesses processos continham basicamente gipsita, sendo observada também a presença de etringita no lodo formado durante o processo em que o FA foi utilizado.

Tait *et al.* (2009) estudaram a viabilidade de aplicação da técnica de precipitação para remover sulfato de uma drenagem ácida gerada a partir de uma mina abandonada, onde foi instalado um aterro que recebia os resíduos sólidos gerados em Sydney, na Austrália. Os experimentos foram realizados avaliando-se o efeito da adição de sementes de gipsita em sistemas contendo (i)

apenas o efluente; (ii) o efluente e cloreto de cálcio; (iii) efluente, sais de potássio, alumínio e ferro (III) e hidróxido de cálcio; (iv) efluente e hidróxido de cálcio (variando o pH do sistema); (v) efluente e sementes de gipsita recirculada do processo e (vi) sem adição de sementes de gipsita. Foi observado que, em todos os sistemas, os cristais formados eram predominantemente de gipsita. Nos ensaios realizados em pH's mais altos houve também a formação de hidróxidos. As amostras continham inicialmente entre 1,1g/L e 3,8g/L de sulfato e ao final apresentaram teores do íon próximos de 250mg/L.

Em busca de uma substância alternativa ao CaO comercial para ser aplicada na neutralização de DAM, Tolonen *et al.* (2014) investigaram a eficiência do uso de quatro subprodutos da calcinação do calcário e compararam os resultados aos obtidos utilizando CaO e Ca(OH)<sub>2</sub>. Todos os subprodutos apresentaram eficiência de remoção dos metais (Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) próxima de 99% e remoção de sulfato de aproximadamente 60%, as quais foram comparáveis às obtidas com o CaO e Ca(OH)<sub>2</sub>.

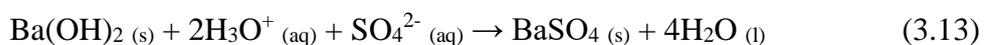
Em outro estudo, Tolonen *et al.* (2015) avaliaram a influência da presença de íons Mg<sup>2+</sup> na eficiência de remoção de sulfato pela precipitação de gipsita. Os ensaios foram realizados com uma água de mina que continha inicialmente 9310mg/L de sulfato e 2170mg/L de magnésio. Como a solubilidade do sulfato de magnésio é consideravelmente mais alta que a da gipsita, devido ao efeito do íon comum, a solubilidade da gipsita é aumentada em presença do íon Mg<sup>2+</sup>. Esse fato foi observado durante o tratamento da DAM que foi realizado em pH 9,6, o qual não foi eficiente. Já em pH próximo de 12, esse fenômeno deixa de ocorrer, pois nessas condições de pH o magnésio tende a se precipitar na forma da brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>) e, então, o íon sulfato fica livre para se precipitar na forma de gipsita. Além disso, os cristais de Mg(OH)<sub>2</sub> podem auxiliar na cristalização da gipsita (nucleação primária heterogênea), podendo também remover metais presentes no meio por adsorção dos mesmos em sua superfície. Nesse processo, a eficiência máxima de remoção de sulfato (84%) foi observada em pH 12,5, a qual ocorreu na forma de gipsita.

Em um estudo de remoção de sulfato a partir de meios aquosos sem foco de aplicação em DAM, Benatti *et al.* (2009) propuseram e avaliaram a viabilidade de tratar efluentes ricos em sulfato a partir de um processo integrado de oxidação de metais e matéria orgânica e precipitação do

ânion pela adição de cálcio ou bário. Os experimentos foram conduzidos utilizando dois efluentes oriundos de um laboratório acadêmico, um que continha 263g/L de sulfato e o outro que continha 296g/L do íon. Antes da realização dos ensaios, os efluentes foram centrifugados e os estudos foram conduzidos avaliando a eficiência de remoção de sulfato quando essa era realizada antes da etapa de oxidação com o reagente de Fenton e quando essa era realizada após tal operação. Em cada caso, as influências do pH (2 – 8) e da dose de cálcio e bário foram investigadas (20 – 80g/L do metal). Nesse estudo, a realização da etapa de precipitação de sulfato antes ou após a etapa de oxidação não influenciou na eficiência de remoção de sulfato e os melhores índices de remoção do íon foram obtidos nos ensaios realizados em pH 4 utilizando 80g/L de cálcio ou de bário. Com bário, cerca de 61,4% de íons sulfato foram removidos deixando uma concentração final do íon próxima de 115g/L no efluente tratado, o qual continha inicialmente 263g/L. Já com cálcio, a remoção do íon em ambos os efluentes estudados foi maior que 99% e a concentração final do íon no efluente tratado foi próxima de 1,0g/L.

### 3.3.2 - Formação de barita

O processo de precipitação pela formação de barita ( $\text{BaSO}_4$ ) consiste na adição de sulfeto de bário ( $\text{BaS}$ ), hidróxido de bário ( $\text{Ba(OH)}_2$ ) ou carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) à DAM, promovendo a sua neutralização seguida da precipitação dos íons sulfato na forma de barita. A seguir, as equações 3.12, 3.13 e 3.14 representam as reações químicas de formação de sulfato de bário a partir dos compostos citados.



Embora esses compostos promovam uma remoção eficiente dos íons sulfato, devido à baixa solubilidade dessa fase sólida, eles são relativamente caros, o que torna o processo global economicamente inviável para ser aplicado em escala industrial, mesmo que haja recirculação dos compostos que contém o bário (KUN, 1972). Além disso, operacionalmente, esse processo deve ser bastante cuidadoso, pois os íons bário são tóxicos aos seres humanos e animais,

podendo causar gastroenterites, hipertensão, arritmia cardíaca, paralisia muscular etc. (WHO, 2001).

Tendo em vista esses fatores, Maree *et al.* (2004b) desenvolveram um estudo em que as quantidades de sulfeto de bário necessárias à realização do processo foram reduzidas pela adoção de uma etapa de pré-tratamento do efluente com  $\text{CaCO}_3$  e pela recuperação e redução do  $\text{BaSO}_4$  a  $\text{BaS}$ , em atmosfera redutora. Nesse processo, com a etapa de pré-tratamento, as concentrações de sulfato foram reduzidas de 2650mg/L para 1250mg/L e, após o tratamento com  $\text{BaS}$ , essa concentração caiu para 250mg/L.

Swanepoel (2011), levando em consideração a necessidade de redução dos teores de sais de bário remanescentes do processo de tratamento, estudou a precipitação de sulfato utilizando  $\text{BaCO}_3$ , dosado em quantidades estequiométricas e não em excesso. Como isso comprometeria a eficiência de remoção de sulfato, antes de se adicionar o  $\text{BaCO}_3$ , eram adicionadas ao efluente sementes de gipsita, as quais auxiliavam na dissolução desse sal, pois o sulfato liga-se preferencialmente ao bário e o cálcio ao carbonato. Nesse estudo, um efluente contendo inicialmente 1910mg/L de sulfato teve essa concentração reduzida para 90mg/L.

### **3.3.3 - Formação de compostos de ferro**

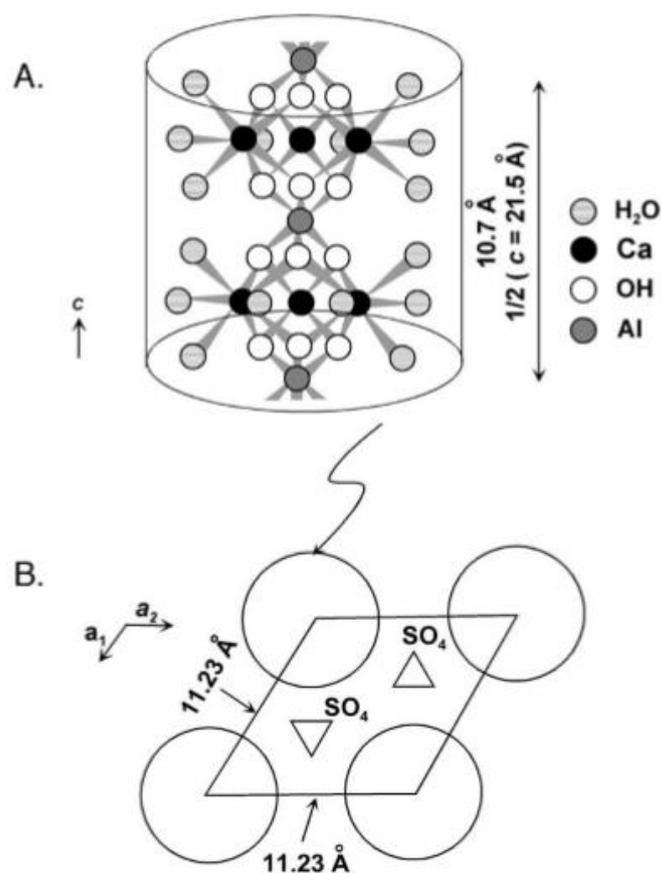
A precipitação de sulfato pela formação de compostos de ferro é frequentemente observada quando águas ácidas ricas nesses íons são submetidas a condições de pH e Eh pré-determinadas. Esses precipitados se formam normalmente em pH abaixo de 6, os quais podem ser compostos por  $\text{Fe}^{2+}$ , como é o caso da rozenita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e da halotrichita ( $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ), ou por  $\text{Fe}^{3+}$ , como é o caso da schwertmannita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) e da jarosita ( $\text{MeFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , sendo Me qualquer um dos íons monovalentes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$ . Com exceção da jarosita, em função da alta solubilidade relativa desses compostos, sua formação é normalmente observada em pequena quantidade em sistemas de precipitação de sulfato e, em maior escala, em sistemas de evaporação, onde condições de supersaturação são mais facilmente atingidas (BIGHAM *et al.*, 1996; HAMMARSTROM *et al.*, 2005; ACERO *et al.*, 2006).

Lee *et al.* (2002) analisaram efluentes líquidos de três minas diferentes localizadas no Tennessee, EUA, dos quais um era rico em ferro (cerca de 87,5% dos íons dissolvidos e pH=2,2), outro rico em alumínio (79,4% e pH=3,4) e outro rico em manganês (51,4% e pH=3,1). As amostras desses efluentes foram filtradas, centrifugadas e gradativamente neutralizadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH). Nos três casos, quando o pH do meio chegou próximo ao valor de 4, os primeiros precipitados começaram a se formar, os quais apresentavam ferro em sua composição. Em pH próximo de 5, formaram-se os precipitados contendo alumínio e, em pH próximo de 8, formaram-se os precipitados contendo manganês. Nesses efluentes, a remoção de sulfato ocorreu predominantemente na forma de schwertmannita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ), sendo a remoção dos demais elementos na forma de hidróxidos.

Com o propósito de desenvolver uma tecnologia alternativa para se tratar os efluentes ácidos da mineração, Ferreira (2010) estudou a formação de amônio-jarosita investigando a influência da variação molar dos íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , do pH e da temperatura nesse processo. Em todos esses ensaios, a concentração inicial de sulfato foi de 1500mg/L, sendo observado o maior percentual de remoção do íon, cerca de 40%, nos ensaios realizados seguindo a proporção estequiométrica de  $\text{NH}_4^+:\text{Fe}^{3+}:\text{SO}_4^{2-}$ , na faixa de pH entre 1,5 e 2,0 e nas temperaturas mais altas, próximas a 90°C.

### **3.3.4 - Formação de etringita**

Os íons sulfato presentes em efluentes ácidos da mineração também podem ser removidos pela precipitação de etringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) (INAP, 2003), um material cristalino de estrutura acicular, a qual é formada por colunas de hidróxido duplo de cálcio e alumínio que são rodeadas por moléculas de água contendo íons sulfato na região intercolunar. (CODY *et al.*, 2004). Na Figura 3.4, é apresentada de forma esquemática a estrutura do cristal da etringita.



**Figura 3.4:** Colunas de hidróxido duplo de cálcio e alumínio rodeadas por moléculas de água (paralelas ao eixo c) (a) e a disposição dos íons sulfato na região intercolunar (representação no plano a-b) (CODY *et al.*, 2004).

A equação química de formação da etringita em meios aquosos é representada a seguir na equação 3.15.



Os trabalhos obtidos na literatura, que reportam a precipitação de etringita como alternativa para o tratamento de DAM, demonstram que se trata de uma técnica promissora, pois, embora exija um meio alcalino para se formar, por meio dela, é possível alcançar elevados índices de remoção de sulfato, devido à baixa solubilidade do composto. A seguir, são descritos alguns desses trabalhos em que a formação desse composto foi observada.

Nunes *et al.* (2004) avaliaram a precipitação de sulfato na forma de etringita por meio de um processo integrado de neutralização e separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido (FAD). Nesse estudo, as amostras tratadas consistiam em soluções sintéticas, DAM natural e DAM previamente tratada por neutralização com cal e FAD, as quais continham, respectivamente, 1750mg/L, 1800mg/L e 1700mg/L de sulfato. A esses efluentes foram adicionados hidróxido de cálcio, cloreto de alumínio e nitrato de alumínio. O meio foi mantido em pH próximo de 12 e ao final dos experimentos, independentemente do tipo de efluente, foram observadas remoções de sulfato na forma de etringita superiores a 95%.

Silveira *et al.* (2007) utilizaram um processo semelhante ao de Nunes *et al.* (2004), o qual integrava etapas de neutralização e separação sólido-líquido por flotação e sedimentação com o propósito de remover íons sulfato e metais tóxicos para se produzir água industrial. Para o estudo de remoção dos íons sulfato, foram coletadas duas amostras de uma drenagem ácida gerada em uma mina de carvão, as quais foram postas nas condições de formação de etringita, adicionando a cada uma delas cloreto de polialumínio (PAC), aluminato de sódio e cal (para atingir pH 12). Após a formação dos sólidos, o sistema foi submetido à separação sólido-líquido, sendo observado que em média, 85% dos íons sulfato presentes no sistema foram removidos na forma de etringita. As concentrações iniciais de sulfato nas amostras 1 e 2 eram, respectivamente, iguais a 815mg/L e 939mg/L.

Em outro estudo, Cadorin (2008) também utilizou o PAC para precipitar íons sulfato presentes em dois sistemas distintos. O primeiro caso consistiu na adição PAC a um efluente sintético de pH igual a 4,5. Foi observado que utilizando a proporção de PAC:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> igual a 10:1, em um sistema contendo inicialmente 750mg/L de sulfato, cerca de 67% de remoção desse íon foi alcançada, restando apenas 229mg/L no sistema. O segundo sistema, por sua vez, utilizou uma drenagem ácida produzida em uma mina de carvão contendo aproximadamente 700mg/L do ânion, à qual foram adicionados cal e sais de alumínio respeitando a relação estequiométrica de formação da etringita (Ca<sup>2+</sup>:Al<sup>3+</sup> de 3:1). Nesse caso, foi observada uma remoção de 77% dos íons sulfato inicialmente presentes no sistema, os quais se precipitaram na forma de etringita.

Também trabalhando com o PAC, Silva *et al.* (2010) avaliaram a remoção de íons sulfato por coloides de alumínio. Nesse estudo, a influência do pH do meio foi avaliada entre 3 e 11,

colocando 500mL de soluções de sulfato contendo 700mg/L, 1000mg/L e 1800mg/L, as quais foram agitadas a  $150\text{min}^{-1}$  em contato com os reagentes de alumínio (PAC e  $\text{AlCl}_3$ ), cuja dosagem foi feita na proporção de 7:1 (Reagente: $\text{SO}_4$ ). Além da influência do pH, os autores também investigaram o efeito do tempo de reação, da proporção entre os reagentes de alumínio e sulfato e a força iônica do meio. Os melhores resultados de remoção de sulfato foram obtidos utilizando  $\text{AlCl}_3$ , na proporção de 7:1, em pH igual a 4,5, com dez minutos de reação. Nesses ensaios, partindo da concentração inicial de sulfato de 1800mg/L, mais de 80% do íon foi removido. Com PAC, uma menor eficiência de remoção foi obtida, cerca de 64%, partindo da concentração inicial de sulfato de 1800mg/L, utilizando uma proporção de 10:1 (PAC: $\text{SO}_4$ ). Entretanto, nesse estudo a caracterização dos sólidos formados experimentalmente não foi conduzida.

Ferreira (2010) estudou a formação de etringita, a princípio em batelada e com solução sintética, avaliando a influência do pH, da temperatura, do tempo de contato entre os reagentes e das razões molares entre os cátions cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) presentes no meio reacional. Nesses ensaios, observou-se que a temperatura não exerceu influência significativa na formação de etringita, a qual ocorreu predominantemente quando foram adotadas concentrações de sulfato, cálcio e alumínio de acordo com a sua proporção estequiométrica e quando os sistemas foram mantidos em valores de pH entre 10,5 e 13,0. Nessas condições operacionais, com exceção dos ensaios em que se variaram as concentrações dos íons, cada sistema continha inicialmente cerca de 1500mg/L de sulfato, sendo, ao final, observado que em média 93% desses íons foram removidos. Em sistema contínuo, a formação da etringita foi avaliada a partir de soluções sintéticas e de um efluente do setor mineiro-metalúrgico, utilizando um reator do tipo “Mixed Suspension Mixed Product Removal” (MSMPR). Nesses ensaios, a DAM e a solução sintética tinham uma concentração de sulfato de aproximadamente 1500mg/L e ao final foi observado que as respectivas remoções do íon sulfato foram em média de, respectivamente, 70% e 85%.

Pina *et al.* (2011) desenvolveram um trabalho visando à avaliação, em escala piloto, de duas tecnologias disponíveis no mercado para remoção de sulfato e de metais, as quais são frequentemente aplicadas no tratamento de DAM. Uma delas é o Processo Sulfateq® (redução biológica de sulfato) e a outra o “Processo Etringita” (precipitação de gesso e etringita). Nesse

estudo, os autores observaram que a tecnologia que apresentou a maior viabilidade técnico-econômica foi a de precipitação, cujos resultados foram usados como referência para o projeto de uma unidade industrial nas dependências da empresa onde esses estudos foram desenvolvidos. Em geral, o efluente tratado com esse processo apresentava, inicialmente, cerca de 2000mg/L de sulfato, dos quais mais de 90% foram removidos com o emprego do “Processo Etringita”.

### ***Processos SAVMIN<sup>®</sup>, CESR<sup>®</sup> e Outotec***

Os processos SAVMIN<sup>®</sup> (desenvolvido por *Savanah Mining*) e *Cost Effective Sulphate Removal* (CESR<sup>®</sup>, também conhecido como *Walhalla*) são processos frequentemente citados na literatura por promover a remoção de sulfato pela formação de etringita. Esses processos realizam a precipitação do ânion citado e dos metais presentes na drenagem ácida de mina por meio de sucessivos estágios nos quais os reagentes vão sendo adicionados ao efluente.

A princípio, adiciona-se hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) para aumentar o pH para aproximadamente 12, precipitando, assim, íons metálicos na forma de hidróxidos. Em seguida, após a remoção dos hidróxidos precipitados, parte dos íons sulfato é removida pela adição cristais de gipsita, os quais são responsáveis por induzir a nucleação secundária do sulfato de cálcio dihidratado na solução supersaturada. Na etapa seguinte, é adicionado ao sistema uma fonte de alumínio, promovendo a precipitação de uma quantidade considerável de sulfato na forma de etringita, a qual ocorre entre pH 11,6 e 12,0. Separado da etringita, o efluente é tratado com injeção de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) para reduzir o pH e precipitar o cálcio residual na forma de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (INAP, 2003).

A diferença entre os processos SAVMIN<sup>®</sup> e CESR<sup>®</sup> está na fonte de alumínio. Enquanto o primeiro utiliza hidróxido de alumínio, o CESR<sup>®</sup> utiliza um resíduo gerado na indústria cimenteira (INAP, 2003). Apesar de, por meio desses processos, ser possível alcançar altos índices de remoção de sulfato e de íons metálicos, ambos apresentam como desvantagem o elevado número de etapas de separação sólido-líquido e a formação de um grande volume de lodo (INAP, 2003; Laubsher *et al.*, 2003).

Madzivire *et al.* (2010) adotaram um processo de tratamento de DAM semelhante ao SAVMIN<sup>®</sup> e ao CERS<sup>®</sup>, porém, em vez de se adicionar  $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ , os autores utilizaram um resíduo industrial originado na queima do carvão, o *Fly Ash* (FA). Inicialmente, o FA foi adicionado à drenagem promovendo a redução da concentração de sulfato de 4600mg/L para 1043mg/L pela formação de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , o que ocorreu em pH 12,25. Em seguida, hidróxido de alumínio foi adicionado ao sistema promovendo a redução da concentração de sulfato de 1043mg/L para 213mg/L, pela formação de etringita. Dentre os sólidos formados, além de gipsita e etringita, foram observados hidróxido de magnésio (formado quando o sistema foi mantido em pH 12,25), sulfato de magnésio, hidróxido de manganês e carbonato de cálcio (precipitado quando dióxido de carbono foi injetado ao sistema). Atualmente, um processo de remoção de sulfato semelhante ao SAVMIN<sup>®</sup> e CESR<sup>®</sup> é comercializado pela multinacional Outotec<sup>®</sup> (Nevetalo *et al.*, 2014).

Em geral, independente do processo de precipitação de sulfato na forma de etringita, pode-se afirmar que, dos compostos já estudados e aplicados em escala industrial para precipitar sulfato no tratamento de DAM, a etringita é a que tem se mostrado mais viável, uma vez que é a que melhor alia os fatores eficiência e economia. Entretanto, conforme pode ser constatado em todos os trabalhos citados no item 3.3.4, esse processo apresenta alguns pontos desfavoráveis que precisam ser aprimorados ou contornados como, por exemplo, o fato de somente ser viável em ambiente altamente alcalino (pH acima de 10).

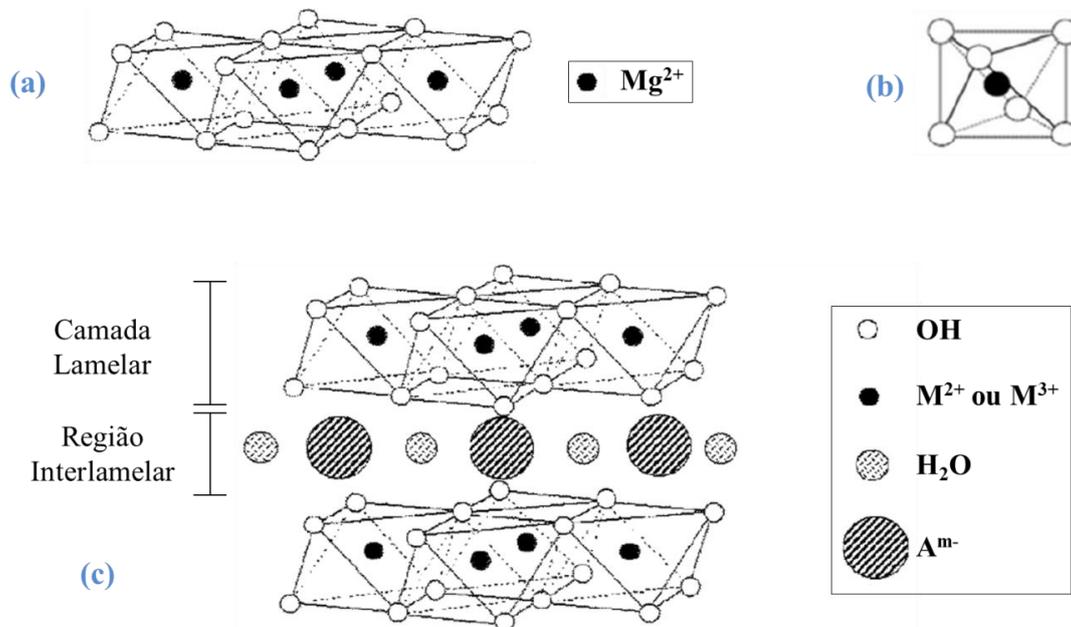
Álvarez-Ayuso e Nugteren (2005) estudaram a viabilidade de tratar um efluente ácido de uma indústria de anodização rico em sulfato (~90g/L) e alumínio (10g/L) pela precipitação de etringita. Os autores observaram que esse composto se formou principalmente quando o efluente foi aquecido a 60°C, em pH próximo de 12, e posto em contato com óxido de cálcio e aluminato de cálcio, seguindo as proporções estequiométricas de formação da etringita. Não foi mencionado o percentual de remoção de sulfato, apenas que houve a formação gipsita a qual foi recirculada no processo otimizando, assim, a produção de etringita. Nesse processo, cerca de 90% do alumínio inicialmente presente no sistema foi removido.

### 3.4 – Hidróxidos duplos lamelares (HDL)

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) também são conhecidos como argilas aniônicas ou compostos do tipo hidrotalcita, uma vez que essa é o composto de ocorrência natural mais representativo desse grupo. Sua estrutura  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}.4\text{H}_2\text{O}]$  consiste de um hidróxido duplo de magnésio e alumínio intercalado com íons carbonato (FORANO *et al.*, 2006). As argilas aniônicas naturais são minerais relativamente raros e estão associadas a formações metamórficas que ocorrem em baixas condições de pressão e temperatura, sendo geralmente encontradas em depósitos salinos (CARDOSO, 2002). Entretanto, os compostos do tipo HDL podem ser sintetizados em laboratório com facilidade por várias rotas (GOH *et al.*, 2008).

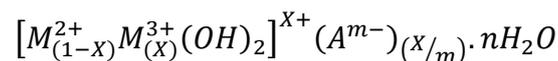
A nomenclatura dos HDL se refere às características estruturais desses materiais, os quais possuem redes cristalinas lamelares típicas da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), nas quais os íons  $\text{Mg}^{2+}$  são parcialmente ou totalmente substituídos por outros metais bivalentes ( $\text{M}^{2+}$ ) e trivalentes ( $\text{M}^{3+}$ ). Esse processo ocorre de forma isomórfica e a estrutura lamelar adquire cargas positivas resultantes da presença do cátion  $\text{M}^{3+}$ . Dessa forma, na região interlamelar, ânions são atraídos para compensar as cargas positivas da rede cristalina, enquanto moléculas de água se ligam às lamelas por meio de ligações de hidrogênio (GOH *et al.*, 2008). Nessa região, os ânions e as moléculas de água encontram-se localizados de forma pouco ordenada em comparação com as camadas lamelares e apresentam maior liberdade, portanto, para se moverem a partir da quebra e estabelecimento de novas ligações (BELLOTTO *et al.*, 1996).

Na Figura 3.5, é apresentada uma representação da estrutura da brucita, da unidade octaédrica e de um HDL.



**Figura 3.5:** Estrutura da Brucita (a), unidade octaédrica (b) e estrutura típica dos HDL (c) (Adaptado de TSUNASHIMA e HIBINO, 2002; GOH *et al.* 2008).

Devido à possibilidade de vários metais bivalentes e trivalentes participarem do processo de substituição dos íons  $Mg^{2+}$  na estrutura da brucita e de diferentes ânions ocuparem a região interlamelar estabilizando as cargas positivas residuais das lamelas, existe uma grande variedade de compostos do tipo HDL. Dessa forma, a fórmula química geral para esses compostos pode ser representada pela seguinte expressão (VACCARI, 1998):



Onde:

$M^{2+}$  representa o metal bivalente;

$M^{3+}$  o metal trivalente;

$A^{m-}$  o ânion de compensação, cuja carga é  $m^-$ ;

$n$  é o número de moléculas de água localizadas na região interlamelar;

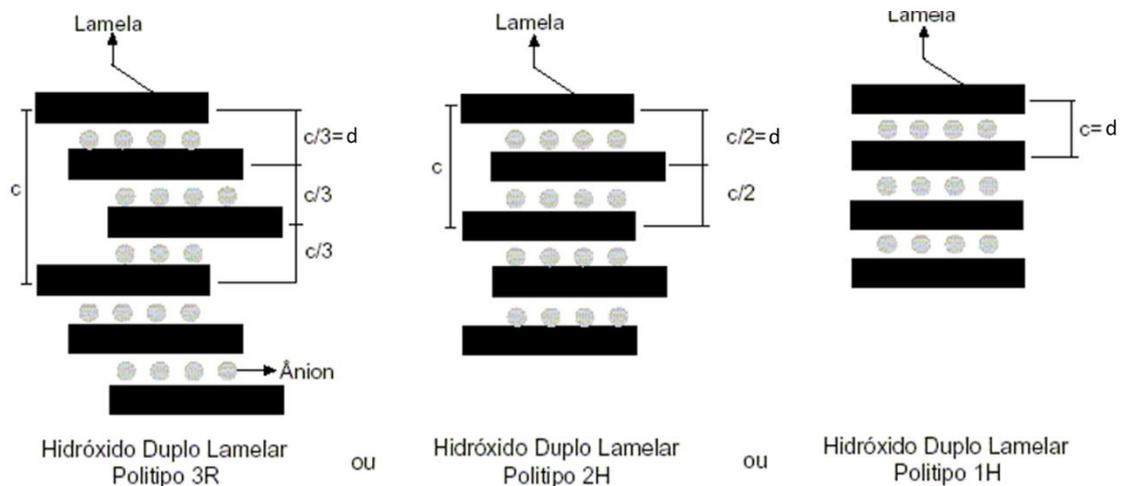
$X$  é a relação  $M^{3+}/[M^{2+} + M^{3+}]$ , a qual pode assumir valores entre 0,1 e 0,33 (FORANO *et al.*, 2006).

A razão  $M^{2+}/M^{3+}$  na composição das lamelas define a densidade de carga no material. Quanto menor for essa razão, maior será a densidade de cargas da lamela, sendo necessária uma quantidade maior de ânions de compensação na região interlamelar (CAVANI *et al.*, 1991).

Segundo Crepaldi *et al.* (2000), conforme a sequência de empilhamento das lamelas, é possível observar três tipos de sistemas cristalográficos para os HDL, os quais são classificados nos seguintes grupos:

- 3R: Estrutura romboédrica, no qual o parâmetro “*c*” da célula unitária é igual a três vezes seu espaçamento basal “*d*”.
- 2H: Estrutura hexagonal, sendo seu parâmetro “*c*” igual a duas vezes o espaçamento basal.
- 1H: Estrutura hexagonal, normalmente representado por uma variedade de HDL altamente hidratados.

A diferença de empilhamento lamelar apresentado pelos três grupos supracitados pode ser observada na Figura 3.6.



**Figura 3.6:** Diferenças de empilhamento lamelar entre os três polítipos cristalográficos existentes para os HDL (CREPALDI *et al.*, 2000).

Os HDL são compostos que apresentam uma ampla variedade de composições. Na Tabela 3.1, são apresentados os metais bivalentes e trivalentes que podem se combinar para formar as lamelas de hidróxidos duplos.

**Tabela 3.1:** Combinações de cátions bivalentes e trivalentes que podem ser usados na síntese de HDL (CREPALDI e VALIM, 1998).

Cátion	Trivalente														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr**	Ti**
Mg	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	
Ni	X	X	X	X	X	X			X						
Zn	X		X												
Cu	X		X												
Co	X	X	X	X					X						X
Mn	X		X		X										
Fe	X	X													
Ca	X														
Li*	X														
Cd	X														

\* Monovalente; \*\* Tetraivalente.

Na Tabela 3.2, são apresentados os ânions que podem ocupar a região interlamelar estabilizando as cargas positivas das lamelas de hidróxidos duplos.

**Tabela 3.2:** Possíveis ânions de intercalação na estrutura lamelar (VIEIRA, 2009).

Espécies aniônicas	Exemplos
Carboxilatos	Tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos
Polímeros aniônicos	Poli(acrilato), poli(acrilonitrila), poli(estirenosulfato)
Macrocielos	Ftalocianinas, porfinas
Biomoléculas	Peptídeos, trifosfato de adenosina (ATP)
Sulfatos orgânicos	Dodecil-sulfato, octil-sulfato
Haletos	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
Oxiânions	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
Iso e heteropolioxo-metalatos	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> , [NiCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>

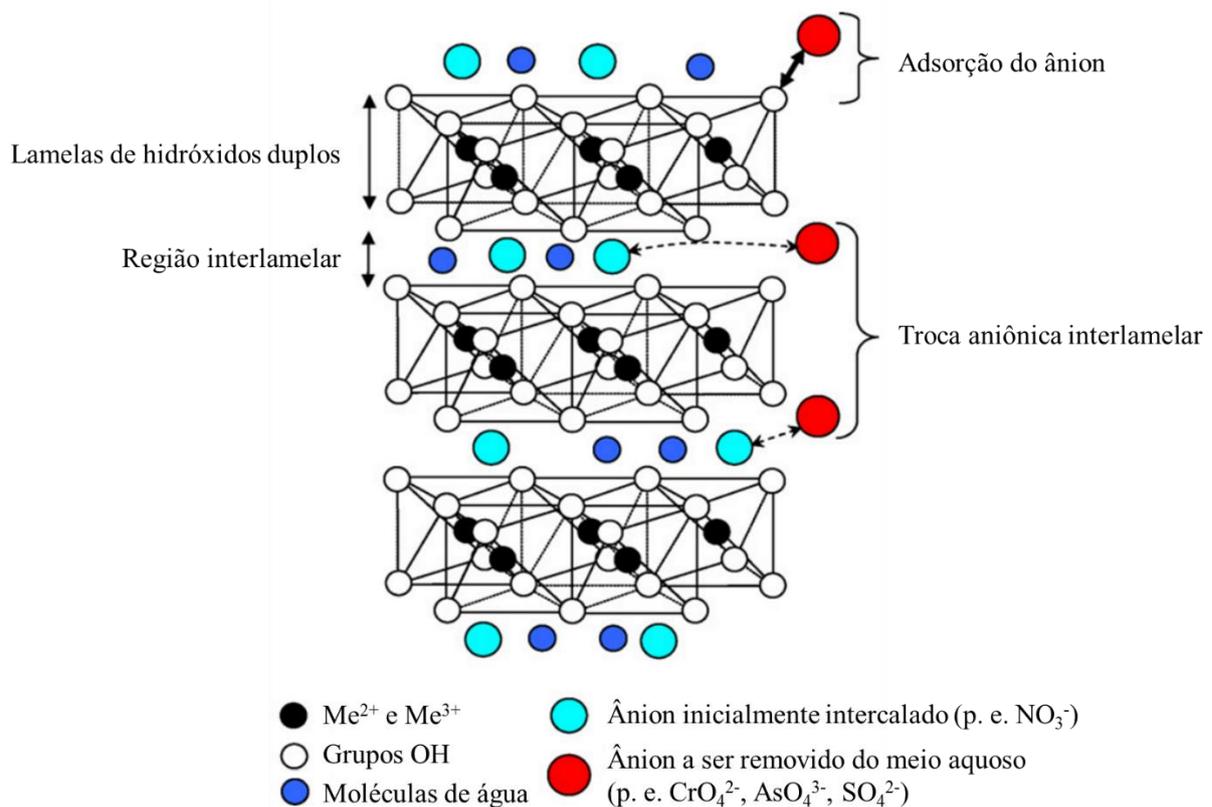
Além das espécies citadas na Tabela 3.2, moléculas neutras também podem ser intercaladas na região interlamelar juntamente com ânions. Isso aumenta a variedade de composição para os HDL (FORANO *et al.*, 2006). Devido à grande variedade de HDL que podem ser sintetizados a partir de várias combinações de cátions e ânions (Tabelas 3.1 e 3.2) e dos diferentes arranjos cristalinos (Figura 3.6) que esses podem assumir, tais materiais podem apresentar propriedades muito variadas como, por exemplo, estabilidade térmica, capacidade de adsorção e troca iônica, elevada porosidade e área superficial. Como consequência, tais materiais apresentam muitas aplicações (REIS, 2009).

### **3.4.1 – Aplicação de HDL no tratamento de efluentes**

Dentre as rotas de remoção de ânions a partir de meios aquosos via precipitação ou troca iônica, uma importante classe de compostos vem ganhando atenção da indústria e da academia nos últimos anos, a dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) (GOH *et al.*, 2008). Como citado anteriormente, trata-se de uma ampla classe de compostos, já que muitos metais bivalentes e trivalentes podem se combinar formando lamelas de hidróxidos duplos, as quais, por sua vez, podem habitar no espaço interlamelar diferentes ânions e moléculas neutras (FORANO *et al.*, 2006). Como normalmente esses compostos são facilmente sintetizados (GOH *et al.*, 2008), a precipitação dos mesmos pode ser promovida em meio aquoso visando à remoção dos metais tóxicos bivalentes e trivalentes, assim como de ânions. Além disso, os HDL apresentam propriedades importantes para serem aplicados no tratamento de efluentes como adsorventes ou trocadores iônicos (FORANO *et al.*, 2006). A seguir, as possíveis formas de aplicação dos HDL no tratamento de efluentes é sintetizada.

A alta capacidade de adsorção e de troca aniônica permite que HDL específicos possam ser convertidos em outros pela troca do ânion interlamelar. Esse processo recebe bastante atenção em estudos voltados para o tratamento de efluentes ricos em contaminantes inorgânicos como, por exemplo, oxiânions e haletos (GOH *et al.*, 2008). Normalmente, nesses estudos, um HDL precursor é sintetizado, o qual é intercalado por um ânion que interage fracamente com as lamelas. À medida que esse composto é disperso no meio aquoso que contém ânions capazes de interagir mais fortemente com as lamelas de hidróxidos duplos, o ânion inicialmente intercalado é substituído pelo que é mais fortemente atraído pelas cargas positivas das lamelas.

Além disso, os ânions presentes no meio aquoso também podem ser adsorvidos na superfície dos HDL, devido à presença de cargas positivas desestabilizadas que também estão presentes nessa região. Esses mecanismos de sorção encontram-se esquematizados na Figura 3.7, conforme a proposição de Goh e Lim (2010).



**Figura 3.7:** Representação esquemática dos possíveis mecanismos de sorção em HDL (Adaptado de GOH e LIM, 2010).

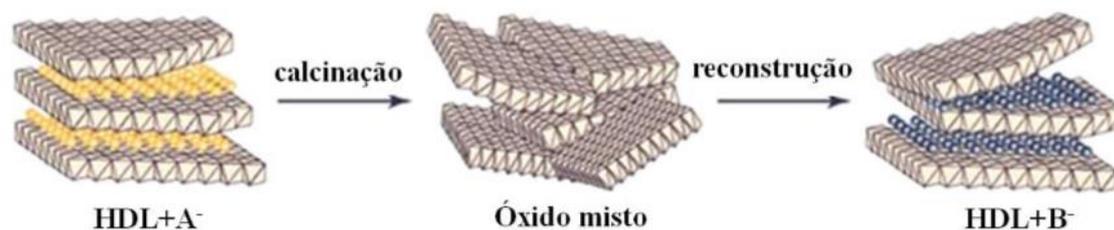
Entretanto, para que os processos de sorção esquematizados na Figura 3.7 ocorram de forma efetiva, segundo Miyata (1980; 1983), é preciso que o pH do meio seja controlado para que a estabilidade do HDL seja mantida. Além disso, de acordo com Forano *et al.* (2006), é preciso estar atento à seletividade do HDL, a qual para os ânions inorgânicos é a seguinte:



De acordo com a ordem de seletividade dos ânions, observa-se que o íon carbonato possui uma alta capacidade de intercalação, logo, HDL constituídos por esse íon não são recomendados para serem utilizados como precursores, pois são muito estáveis. Dessa forma, HDL intercalados por  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{Cl}^-$ , por exemplo, são mais indicados para tal aplicação, uma vez que interagem mais fracamente com as lamelas (TSUJI *et al.*, 2000). Da mesma forma, não é recomendado utilizar HDL como trocador iônico na remoção de ânions contaminantes presentes em um efluente rico em íons carbonato. Nesse caso, é grande a possibilidade de os ânions inicialmente ligados às lamelas de hidróxidos duplos serem preferencialmente substituídos pelos íons carbonato em vez dos íons contaminantes presentes no efluente a ser tratado. Como exemplo, essa técnica foi empregada por Millange *et al.* (2000) em estudos de remoção de troca iônica interlamelar do íon nitrato presente no HDL do tipo  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por ftalato e tereftalato. Outro exemplo, é o trabalho de Inacio *et al.* (2001), os quais estudaram a técnica de troca iônica interlamelar na remoção do pesticida ácido 4-cloro, metilfenoxiacético pelos HDL compostos por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e intercalados pelos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ . Desses HDL, o intercalado por  $\text{NO}_3^-$  foi o mais eficiente na remoção do pesticida.

Embora os HDL intercalados por íons carbonato sejam estáveis, eles podem ser usados no tratamento de efluentes desde que sejam previamente calcinados. Esse material quando aquecido em temperaturas próximas de  $500^\circ\text{C}$  libera  $\text{CO}_2$ , resultando na formação um óxido misto do metal bivalente e trivalente. Em seguida, esse produto é disperso no meio aquoso onde os ânions contaminantes estão presentes. Nesse processo, a camada de hidróxido duplo é recomposta e se liga aos ânions presentes no meio que apresentam maior afinidade pelas lamelas (FORANO *et al.*, 2006). Esse fenômeno de reconstrução da estrutura típica de um HDL é chamado “efeito memória” e para que o mesmo ocorra é preciso calcinar o HDL precursor até a temperatura de decomposição do seu ânion lamelar. No caso dos HDL intercalados por cloreto a temperatura de calcinação varia entre  $400^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  e entre  $1200^\circ\text{C}$  a  $1240^\circ\text{C}$  para o sulfato (VACCARI, 1998). Acima dessas temperaturas, os respectivos óxidos mistos se decompõem em óxidos simples ou tem sua estrutura transformada de forma irreversível para a estrutura cúbica, observada nos óxidos duplos da classe dos espinélios, na qual o “efeito memória” não é observado (CREPALDI *et al.*, 1998).

A seguir, na Figura 3.8, é apresentada uma representação esquemática do “efeito memória” na reconstrução da estrutura do HDL que foi previamente calcinado.



**Figura 3.8:** Representação esquemática de “efeito memória” na reconstrução do HDL que foi calcinado (Vieira, 2009).

Na Figura 3.8, é possível observar um HDL intercalado por ânions A<sup>-</sup>, o qual ao ser aquecido até a temperatura de decomposição desses ânions passa a apresentar suas lamelas de óxidos duplos na forma livre (óxido misto). Ao dispersar esse material calcinado no meio que contém os ânions B<sup>-</sup>, a estrutura do HDL é recomposta, porém passa a ser intercalada pelos íons B<sup>-</sup>.

Assim como mencionado anteriormente para a aplicação de um HDL como trocador iônico, é importante levar em consideração a ordem de seletividade dos ânions no processo de intercalação das lamelas de hidróxidos duplos.

Os trabalhos de Vieira (2009) e Teixeira (2011) são alguns exemplos do estudo da técnica de reconstrução do precursor calcinado visando à aplicação na remoção de contaminantes presentes em efluentes líquidos. Em ambos os casos, o HDL do tipo  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$  foi sintetizado pelo método de coprecipitação e, em seguida, foi calcinado a 500°C, durante 4 horas. O óxido misto oriundo desse processo ( $Mg_4Al_2O_7$ ) foi, então, misturado às soluções que continham íons cloreto, no caso do trabalho de Vieira (2009), ou os corantes Amarelo Remazol GR 110 e Amarelo Remazol Ouro RNL no caso de Teixeira (2011). Nessas pesquisas, a eficiência de remoção desses contaminantes foi avaliada e os sólidos resultantes desse procedimento de adsorção foram caracterizados.

Em se tratando apenas da remoção de cátions de metais de transição, tais como  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , essa pode ser promovida pelo processo de substituição do metal bivalente,

principalmente, em HDL composto por  $Mg^{2+}$ . Nesse caso, HDL compostos por  $Mg-Al-CO_3$  ou  $Mg-Al-NO_3$  devem ser misturados à solução aquosa ou ao efluente que contém os íons metálicos citados, o pH do meio deve ser ajustado entre 4 e 5 e o sistema precisa ser agitado a temperatura ambiente durante aproximadamente um dia (FORANO *et al.*, 2006).

Além dessas possibilidades, efluentes também podem ser tratados pela precipitação de HDL. Nessa perspectiva, a técnica pode ser aplicada não somente na remoção de ânions ou somente de metais, mas sim de ambos, já que que vários contaminantes metálicos bivalentes e trivalentes podem se combinar com diferentes ânions e coprecipitarem-se na forma de um HDL (FORANO *et al.*, 2006). Nesse caso, conforme o que se deseja remover do efluente, adiciona-se ao meio os metais ou o ânion requerido para a formação do HDL desejado. Embora essa perspectiva de aplicação seja menos reportada na literatura, na presente tese, essa foi a escolhida para estudo, pois é operacionalmente a mais simples.

Especificamente para efluentes ricos em sulfato, há poucos trabalhos na literatura da área em que a remoção do íon foi investigada com o uso de HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . Conforme pode ser visto a seguir, foi encontrado apenas um trabalho que relata a remoção de íons sulfato do efluente de uma indústria de anodização. Os demais artigos que reportam a formação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  e intercalado por íons sulfato a partir de meios aquosos, sua síntese foi realizada principalmente visando à caracterização morfológica, físico-química, térmica etc. do material obtido. Porém, não foram encontrados quaisquer relatos em que a formação do HDL tenha sido promovida visando à remoção do íon no tratamento de águas de mina tal como foi proposto e investigado na presente tese.

Álvarez-Ayuso e Nugteren (2006) estudaram uma forma de reduzir os teores de alumínio presentes no efluente de uma indústria de anodização, que continha 5,8g/L de alumínio e 90g/L de sulfato. Os autores utilizaram a técnica de coprecipitação, realizando os ensaios em sistema contínuo pela adição de óxido de magnésio (MgO) ao efluente, em pH entre 8 e 10 e temperatura de 30°C. Nesse estudo, foi observado que praticamente 100% do alumínio presente foi removido na forma do HDL de composição  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.4H_2O$ . Como o foco dos autores não era a remoção de sulfato, o percentual de remoção dos íons não foi mencionado,

porém observa-se na formação desse composto uma possibilidade de precipitação de sulfato em condições mais amenas de pH.

O HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.4H_2O$  foi sintetizado por Miyata e Okada (1977) a partir do método de coprecipitação utilizando soluções de hidróxido de sódio, sulfato de magnésio e cloreto de alumínio, cujas concentrações eram, respectivamente, iguais a 3,5mol/L (NaOH), 0,75mol( $Mg^{2+}$ )/L e 0,25mol( $Al^{3+}$ )/L. Essas soluções eram misturadas a uma vazão total de 40mL/min. O pH do sistema foi de  $10 \pm 0,2$  e a temperatura entre 20°C e 40°C. O material sólido formado experimentalmente foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho e análise térmica. Esse estudo mostrou que o material sintetizado apresentou parâmetros de rede típicos de uma estrutura cristalográfica ortorrômbica.

Miyata (1983) adotou o mesmo procedimento de síntese empregada nos estudos de Miyata e Okada (1977) para formar HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.4H_2O$ , o qual teve sua capacidade de troca iônica interlamelar avaliada levando em consideração sua seletividade para os ânions  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  e naftol amarelo  $S^{2-}$  ( $NYS^{2-}$ ). Nesse estudo, a seletividade iônica observada para os ânions monovalentes foi de  $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ , enquanto que a seletividade para os ânions bivalentes foi de  $CO_3^{2-} > NYS^{2-}$ .

Constantino e Pinnavaia (1995) também utilizaram o procedimento proposto por Miyata e Okada (1977) para sintetizar o HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.4H_2O$ , o qual foi ativado termicamente a diferentes temperaturas de 150°C a 900°C. O HDL citado foi caracterizado por difração de raios-X e por espectroscopia de infravermelho e seus produtos gerados na ativação térmica foram caracterizados por difração de raios-X e adsorção de nitrogênio (BET). Todos esses materiais, juntamente com HDL compostos por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  e intercalados por  $Cl^-$  ou  $CO_3^{2-}$  e os respectivos produtos da ativação térmica tiveram sua reatividade avaliada com base na eficiência de catálise da reação de desproporcionamento do 2-metil-3-butin-2-ol a acetileno e acetona. Embora o HDL citado tenha apresentado uma baixa área superficial em relação aos demais compostos estudados com o mesmo propósito, esse apresentou alta reatividade na catálise da reação utilizada como teste.

A formação dos HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.nH_2O$ ,  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$  e  $Mg_6Al_2(SO_4,CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$  foi observada por Palmer *et al.* (2011) em ensaios de síntese de hidrotalcitas pelo método de coprecipitação a partir de soluções de aluminato de sódio (0,2mol/L) e de três diferentes soluções de  $Mg^{2+}$ , 0,05mol( $Mg^{2+}$ )/L, (cloreto de magnésio, água do mar sintética e água de mar real). Os experimentos foram realizados utilizando nove combinações da solução de aluminato de sódio e uma das soluções que continha  $Mg^{2+}$ , as quais alimentavam o sistema a 30mL/min. Desses ensaios, três foram realizados em pH próximo de 14, enquanto que os demais foram conduzidos em pH 12. O meio foi agitado a  $400min^{-1}$  por 2h. As amostras sólidas produzidas em cada condição de composição do meio reacional foram caracterizadas por difração de raios-X, por espectroscopia Raman e por espectroscopia no infravermelho. Esse estudo demonstrou que as hidrotalcitas do tipo  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$  sem contaminações de outras fases sólidas foram obtidas a partir da mistura de soluções de aluminato de sódio e cloreto de magnésio na proporção volumétrica de 1:1, em pH 14. Quando os ensaios foram realizados com água do mar e solução de aluminato de sódio, na proporção volumétrica de 4,5:1, foi observada a formação do HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.nH_2O$ . Nas demais condições testadas, foi observada a formação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , os quais apresentaram tanto  $SO_4^{2-}$  quanto  $CO_3^{2-}$  em diferentes teores na região interlamelar.

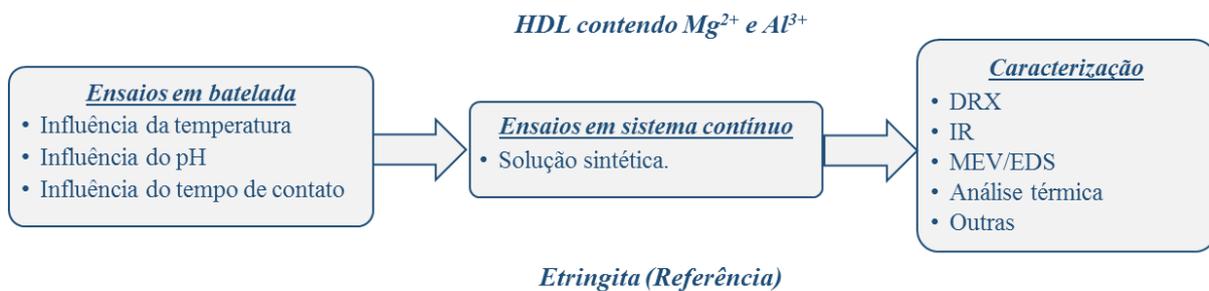
Frost *et al.* (2005) sintetizaram os HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.nH_2O$ ,  $Mg_6Al_2(CrO_4)(OH)_{16}.nH_2O$  e  $Mg_6Al_2(MoO_4)(OH)_{16}.nH_2O$  a partir de soluções de hidróxido de sódio (2mol/L), nitrato de magnésio (0,75mol( $Mg^{2+}$ )/L), de nitrato de alumínio (0,25mol( $Al^{3+}$ )/L) e de sais contendo sulfato, cromato ou molibdato. Antes de iniciar os ensaios, as soluções foram purgadas durante 20 minutos com nitrogênio e, em seguida, foram misturadas. O sistema foi mantido em pH 9, sob agitação, durante 18h, em atmosfera de nitrogênio. Os sólidos obtidos submetidos a estudos de decomposição térmica e, tanto as matérias-primas, quanto os produtos da decomposição térmica foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de raios-X.

Na literatura, também são encontrados alguns trabalhos que investigaram a remoção de diferentes ânions presentes em meios aquosos e que, ao avaliar a eficiência de remoção do processo, apontaram o íon sulfato como um forte interferente no mesmo. Embora, nesses

estudos, as técnicas empregadas tenham sido a de troca aniônica interlamelar ou a reconstrução do precursor calcinado, esses trabalhos demonstram a forte atração do íon sulfato pelas lamelas de hidróxidos duplos. Por exemplo, a forte interferência do íon sulfato em procedimentos de remoção de ânions por HDL foi reportada por Goh e Lim (2010) e por Theiss *et al.* (2014) quando esses autores investigaram, por troca iônica interlamelar, respectivamente, a remoção de (i) fluoreto, cloreto, clorato, brometo, bromato, iodeto e iodato; e de (ii) arsenato, cromato, bromato e vanadato. Teixeira (2011) também apontou o íon sulfato como um interferente para o processo de sorção de corantes usados na indústria têxtil presentes em meios aquosos; a partir da técnica de reconstrução do precursor calcinado.

## 4 – Materiais e Métodos

Visando ao estudo da viabilidade técnica de remover íons sulfato presentes em meios aquosos pela sua precipitação como HDL do tipo  $(Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.xH_2O)$ , realizou-se os experimentos conforme mostra o fluxograma da Figura 4.1. Conforme pode ser visto nesse fluxograma, em paralelo aos ensaios de precipitação do referido HDL, foram realizados os mesmos experimentos promovendo a precipitação de etringita. Essa fase foi escolhida como parâmetro de comparação para o processo de remoção de sulfato, pois, de todas as fases sólidas precipitadas no tratamento de drenagens de minas e outros efluentes, a etringita é a que atualmente apresenta a melhor relação custo-benefício.



**Figura 4.1:** Esquema de organização dos experimentos realizados no presente estudo.

### 4.1 – Determinação da influência do tempo de contato, pH e temperatura na eficiência de remoção de sulfato pela precipitação de etringita e do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ (ensaios em batelada)

A determinação da influência do tempo de contato, do pH e da temperatura na precipitação da etringita  $(Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O)$  e do HDL do tipo  $(Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.xH_2O)$  foi realizada em batelada com o propósito de determinar as melhores condições operacionais para se obter os índices de remoção de sulfato mais altos a partir da precipitação de cada uma das fases sólidas mencionadas. Para isso, em um *erlenmeyer* de 250mL de capacidade, foram adicionados 50mL de cada uma das soluções que continha os elementos formadores das fases sólidas de interesse em proporção estequiométrica, resultando em um volume total de 150mL. A concentração de sulfato no meio reacional (após diluição) adotada como referência para todos

os ensaios foi de 1800mg/L, uma vez que esse valor representa um teor médio do que é reportado para esse ânion na literatura com relação às drenagens de minas. O sulfato de sódio foi o sal utilizado para o preparo dessa solução. Nos ensaios de precipitação de etringita, a fonte de alumínio foi o aluminato de sódio e a fonte de cálcio o nitrato de cálcio, cujas soluções forneceram ao meio reacional as concentrações de alumínio e cálcio, respectivamente, próximas de 340mg/L e 1500mg/L. Já nos ensaios de precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , o nitrato de alumínio foi utilizado como fonte de alumínio e o nitrato de magnésio foi utilizado como fonte de magnésio. As soluções de cada uma dessas espécies foram preparadas para disponibilizar no meio 1010mg/L de alumínio e 2700mg/L de magnésio. Tanto nos ensaios de precipitação de etringita quanto do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , devido à mistura de volumes iguais de três soluções diferentes, considera-se o fator de diluição do meio igual a três. Logo, as soluções iniciais foram preparadas com uma concentração dos agentes formadores das fases sólidas de interesse três vezes maior que as respectivas concentrações esperadas para o meio reacional.

O pH do sistema aquoso foi mantido fixo nos valores de 2, 4, 6, 8, 10, 12 durante todo o tempo de duração dos ensaios (30min, 1h, 2h, 4h e 6h), os quais foram aferidos de 30 em 30 minutos com soluções de ácido nítrico e de hidróxido de sódio, admitindo-se variações de  $\pm 0,2$ . Os *erlenmeyers* foram agitados a  $150\text{min}^{-1}$  em *shakers* termostatizados (marca *New Brunswick Scientific*, modelo “Inova 44”), os quais mantiveram a temperatura do meio constante em  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  e  $70^{\circ}\text{C}$ . Vencido o tempo de duração dos ensaios, esses foram filtrados em papel de filtro faixa azul. As amostras sólidas foram secas a  $50^{\circ}\text{C}$ , durante aproximadamente 24h, sendo, em seguida, mantidas em dessecador até serem encaminhadas para a caracterização juntamente com as amostras líquidas.

É importante destacar que as condições padrão dos ensaios era tempo de contato igual a 5h, temperatura de  $35^{\circ}\text{C}$ , pH 10 e agitação de  $150\text{min}^{-1}$ . Logo, todas essas variáveis eram mantidas fixas durante a realização dos ensaios, sendo que variava apenas o parâmetro cuja influência era investigada.

A seguir, as condições experimentais adotadas nos ensaios em batelada de precipitação de etringita e do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  são sintetizadas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Condições experimentais adotadas nos ensaios em batelada\*<sup>1</sup> de precipitação de etringita e do HDL composto por Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>.

Fase sólida	Fonte de Me <sup>2+</sup> * <sup>2</sup>	[Me <sup>2+</sup> ] Solução individual (mg/L)	[Me <sup>2+</sup> ] Meio reacional (mg/L)	Fonte de Me <sup>3+</sup> * <sup>3</sup>	[Me <sup>3+</sup> ] Solução individual (mg/L)	[Me <sup>3+</sup> ] Meio reacional (mg/L)	Tempo de contato	Temperatura (°C)	pH	Agitação (min <sup>-1</sup> )
Etringita	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4500mg(Ca <sup>2+</sup> )/L	1500mg(Ca <sup>2+</sup> )/L	NaAlO <sub>2</sub>	1020mg(Al <sup>3+</sup> )/L	340mg(Al <sup>3+</sup> )/L	30min	35	2	150
							1h		4	
							2h	50	6	
							4h		8	
							6h	70	10	
							8h		12	
HDL composto por Mg <sup>2+</sup> e Al <sup>3+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8100mg(Mg <sup>2+</sup> )/L	2700mg(Mg <sup>2+</sup> )/L	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3030mg(Al <sup>3+</sup> )/L	1010mg(Al <sup>3+</sup> )/L	30min	35	2	150
							1h		4	
							2h	50	6	
							4h		8	
							6h	70	10	
							8h		12	

\*<sup>1</sup> Para ambas as fases sólidas, a fonte de sulfato para o preparo da solução empregada experimentalmente foi o sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), cuja concentração da solução individual foi de 5400mg(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/L, a qual no meio reacional era diluída para 1800mg(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/L.

\*<sup>2</sup> Me<sup>2+</sup>: Metal bivalente (cálcio ou magnésio).

\*<sup>3</sup> Me<sup>3+</sup>: Metal trivalente (alumínio).

#### **4.2 – Determinação do tempo de residência a ser empregado nos ensaios em sistema contínuo de precipitação de etringita e do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ utilizando solução sintética**

Na medida em que foram determinadas as melhores condições operacionais de precipitação das duas fases sólidas em estudo, experimentos cinéticos em batelada foram realizados para definir os tempos de residência que seriam empregados nos ensaios de precipitação dessas fases em sistema contínuo. Para isso, foram utilizados 100mL de cada solução dos íons formadores do sólido de interesse (metal bivalente - cálcio ou magnésio, alumínio e sulfato), cujas concentrações eram as mesmas adotadas nos ensaios listados no item 4.1 (Tabela 4.1). Logo, assim como nos ensaios em que as influências do tempo de contato da temperatura e do pH foram investigadas, a diluição do meio reacional já foi considerada no preparo dessas soluções. O reator batelada, contendo um volume total de 300mL, foi agitado por um agitador orbital suspenso da marca Ika, modelo RW 20 D S32 durante duas horas a  $200\text{min}^{-1}$ , a temperatura ambiente (monitorada durante todo o ensaio), sendo amostrado a cada 5 minutos. Em cada amostragem, cerca de 2mL eram retirados do sistema com o auxílio de uma seringa e logo em seguida a amostra era filtrada por uma unidade filtrante de polietileno com membrana Durapore® acoplada à seringa. Nesses ensaios, apenas fase líquida foi analisada para a quantificação da concentração de seus principais elementos (Ca, Al e S ou Mg, Al e S) pela técnica de ICP/OES.

#### **4.3 – Ensaios em sistema contínuo de precipitação de etringita e do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ utilizando solução sintética**

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados alimentando o reator pela parte superior por três vias simultaneamente, através das quais passavam as soluções contendo separadamente os íons formadores da fase sólida de interesse. As soluções eram bombeadas a vazões constantes de  $8 \pm 0,5\text{mL}/\text{min}$  por bombas peristálticas (Milan, modelo 623, dois canais) para dentro de um reator de 10cm de diâmetro interno com capacidade total de 600mL. Cada uma dessas soluções continha as mesmas concentrações dos íons formadores da fase sólida de interesse que foram empregadas nos ensaios descritos no item 4.1. O sistema foi constantemente agitado a

200min<sup>-1</sup> durante todo o ensaio com o auxílio de um agitador mecânico suspenso da marca Ika, modelo RW 20 D S32. O pH do meio foi mantido fixo em  $11 \pm 0,2$  no ensaio de precipitação de etringita e em  $6,5 \pm 0,5$  no ensaio de precipitação do HDL composto por Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>. No caso dos ensaios de precipitação de etringita, a manutenção do pH foi feita com solução de hidróxido de sódio, a qual era gotejada no sistema na vazão mínima permitida pela bomba, ou seja, de  $1,5 \pm 0,5$  mL/min durante todo o tempo do ensaio. Entretanto, a real concentração de hidróxido de sódio não foi quantificada, pois as soluções eram preparadas adicionando quantidades aleatórias da base até que se conseguia no meio o valor de pH desejado ( $11,5 \pm 0,2$ ).

Nas condições experimentais citadas, devido às vazões adotadas, o volume da polpa presente no reator durante os ensaios de etringita era de aproximadamente 300mL e nos ensaios de precipitação do HDL composto por Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> era próximo de 240mL.

Na Tabela 4.2, são apresentadas as condições experimentais adotadas nos ensaios realizados utilizando solução sintética em sistema contínuo de precipitação de etringita e do HDL composto por Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>.

**Tabela 4.2:** Condições experimentais adotadas nos ensaios realizados com solução sintética em sistema contínuo\*<sup>1</sup> de precipitação de etringita e do HDL composto por Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>.

Fase sólida	Fonte de Me <sup>2+</sup> * <sup>2</sup>	[Me <sup>2+</sup> ] Solução individual (mg/L)	[Me <sup>2+</sup> ] Meio reacional (mg/L)	Fonte de Me <sup>3+</sup> * <sup>3</sup>	[Me <sup>3+</sup> ] Solução individual (mg/L)	[Me <sup>3+</sup> ] Meio reacional (mg/L)	pH * <sup>4</sup>	Temperatura (°C)	Agitação (min <sup>-1</sup> )
Etringita	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4500mg(Ca <sup>2+</sup> )/L	1500mg(Ca <sup>2+</sup> )/L	NaAlO <sub>2</sub>	1020mg(Al <sup>3+</sup> )/L	340mg(Al <sup>3+</sup> )/L	11,5 ± 0,2	26 ± 1°C	200
HDL composto por Mg <sup>2+</sup> e Al <sup>3+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8100mg(Mg <sup>2+</sup> )/L	2700mg(Mg <sup>2+</sup> )/L	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3030mg(Al <sup>3+</sup> )/L	1010mg(Al <sup>3+</sup> )/L	6,5 ± 0,5	26 ± 1°C	200

\*<sup>1</sup> Para ambas as fases sólidas, a fonte de sulfato para o preparo da solução empregada experimentalmente foi o sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), cuja concentração da solução individual foi de 5400mg(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/L, a qual no meio reacional era diluída para 1800mg(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/L.

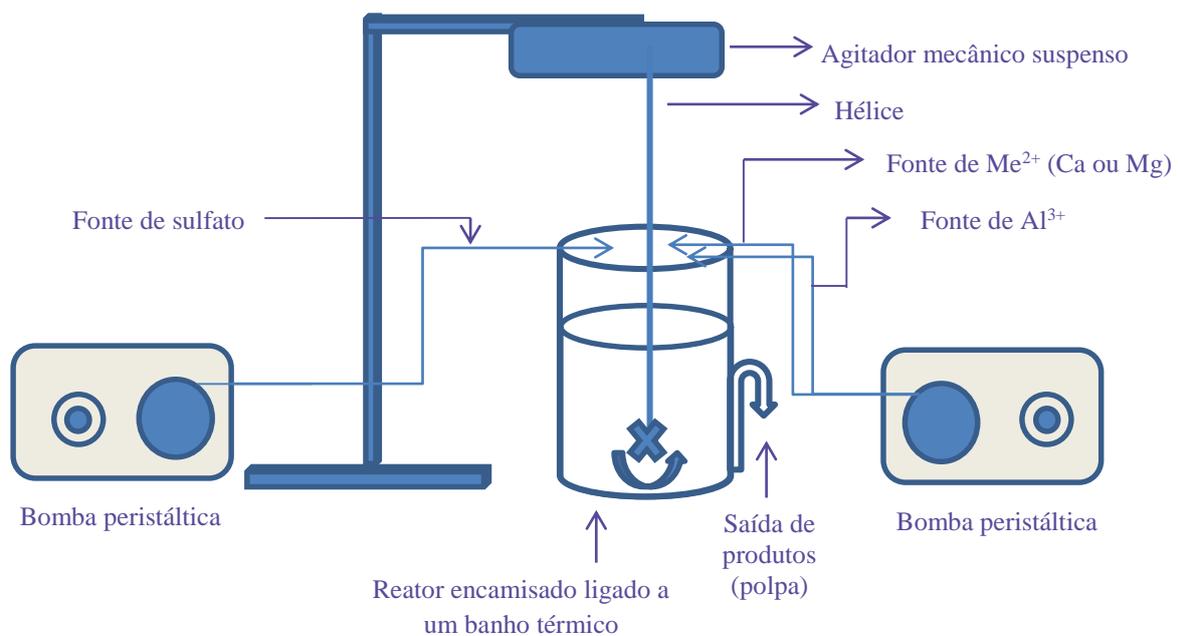
\*<sup>2</sup> Me<sup>2+</sup>: Metal bivalente (cálcio ou magnésio).

\*<sup>3</sup> Me<sup>3+</sup>: Metal trivalente (alumínio).

\*<sup>4</sup> No ensaio de precipitação de etringita, houve adição de solução de hidróxido de sódio concentrada a uma vazão de 1,5mL/min. Já no ensaio de precipitação do HDL composto por Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>, não houve ajuste de pH do sistema.

A polpa contendo os produtos que deixava o reator era constantemente amostrada em intervalos de 10 minutos. Em cada amostragem, cerca de 100mL da polpa eram coletados e imediatamente filtrados. A fase sólida era lavada com água destilada, seca a 50°C, por no mínimo 24 horas, e, em seguida, era mantida em dessecadores até ser encaminhada para a caracterização. Já as fases líquidas eram encaminhadas para a determinação da concentração dos seus elementos constituintes pela técnica de ICP-OES.

Na Figura 4.2, é apresentada uma representação esquemática da montagem dos ensaios realizados em sistema contínuo, na qual é possível observar a disposição do agitador mecânico suspenso, a configuração de entrada das soluções e de saída da polpa contendo os produtos formados dentro do reator.



**Figura 4.2:** Esquema da montagem dos ensaios cinéticos em sistema contínuo.

Na Figura 4.2, é importante lembrar que, no caso específico dos ensaios referentes à etringita, havia uma terceira bomba, a qual era responsável por alimentar o reator com solução de hidróxido de sódio concentrada e que operava com a vazão mínima possível ( $1,5 \pm 0,5$  mL/min).

#### 4.4 – Caracterização das amostras sólidas e líquidas

Em todos os experimentos, a fase líquida das amostras foi separada dos sólidos formados por filtração em papel de filtro faixa azul e as concentrações iniciais e finais dos elementos formadores das fases sólidas estudadas foram analisados em um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplada (ICP/OES), marca *Varian*, modelo 725-ES. Em seguida, as concentrações de enxofre foram convertidas para sulfato. Todas as amostras líquidas analisadas via ICP/OES foram preservadas até o momento da análise pela acidificação com uma gota de ácido nítrico concentrado.

As amostras sólidas, por sua vez, foram caracterizadas por diferentes técnicas. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro da marca *PanAnalytical*, modelo *Empirean*, equipado com tubo de cobre, o qual foi operado a 40mA e 45kV. A varredura foi feita entre  $2^\circ(2\theta)$  e  $70^\circ(2\theta)$  com passo de  $0,02^\circ(2\theta)$  a cada 40 segundos. As curvas obtidas foram comparadas com os padrões do banco de dados (fichas do ICDD – *International Committee of Diffraction Data*).

A espectroscopia na região do infravermelho foi feita pela técnica de transmissão em um aparelho da marca *Thermo Electron*, modelo *Nicolet 6700*, equipado com detector do tipo DLaTGS (*deuterated lanthanum triglycine sulfate*) selado com iodeto de céscio. As amostras foram misturadas a cerca de 1% em massa de brometo de potássio. A análise foi feita na forma de pó sob atmosfera de nitrogênio, na região do infravermelho entre  $400\text{cm}^{-1}$  e  $4000\text{cm}^{-1}$ .

As características morfológicas das amostras foram observadas após a metalização das mesmas com ouro, as quais foram depositadas e analisadas sobre fita de carbono. Para tal, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da marca *Tescan*, modelo *VEGA 3 LMH*. No caso dos sólidos obtidos no ensaio de precipitação do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , além da análise química obtida pelo EDS, a fim de verificar os teores de carbono e enxofre total presentes nas amostras sólidas, essas foram analisadas em um analisador elementar de carbono e enxofre por detecção no infravermelho, da marca *LECO*, modelo *SC632*.

Também foram feitos ensaios de análise térmica dos materiais sólidos obtidos experimentalmente em um equipamento da marca *Mettler Toledo*, modelo *TGA/DSC 1 Star System*. A amostra sólida foi aquecida em cadinho de alumina no intervalo de temperatura entre 25°C e 1100°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de N<sub>2</sub> (99,999%), cuja vazão era de 60mL/min.

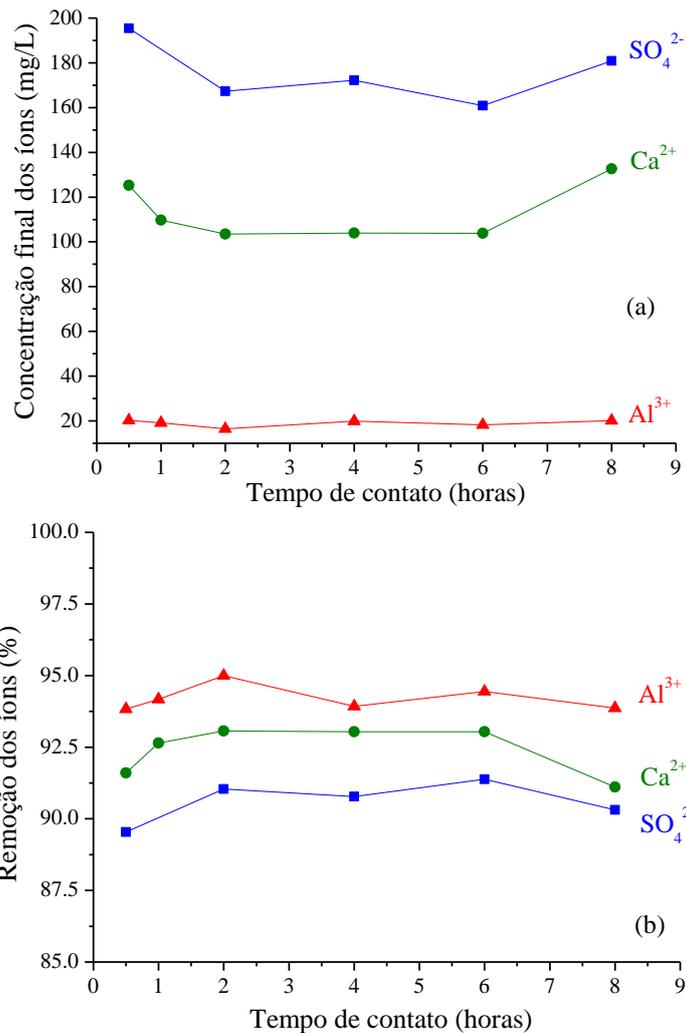
## **5 – Resultados e Discussão**

### **5.1 – Determinação da influência do tempo de contato, da temperatura e do pH na eficiência de remoção de sulfato pela precipitação de etringita (ensaios em batelada)**

A seguir, são apresentados os dados obtidos ao investigar a influência do tempo de contato, da temperatura e do pH na eficiência de remoção de sulfato pela precipitação de etringita. É importante deixar claro que, nas curvas que apresentam os resultados experimentais, cada ponto refere-se a apenas a uma medida, pois os respectivos ensaios não foram realizados em replicatas.

#### *Influência do tempo de contato*

A Figura 5.1 apresenta as concentrações finais dos íons formadores da etringita e seus respectivos percentuais de remoção, observados após cada tempo de contato adotado nos ensaios realizados em batelada com solução sintética.



**Figura 5.1:** Concentrações finais dos íons formadores da etringita (a) e seus respectivos valores de remoção (b), observados após cada tempo de contato adotado em batelada. Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL):  $SO_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $Ca^{2+} = 1500\text{mg/L}$  e  $Al^{3+} = 340\text{mg/L}$ , temperatura de  $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10 \pm 0,2$  e agitação de  $150\text{min}^{-1}$ .

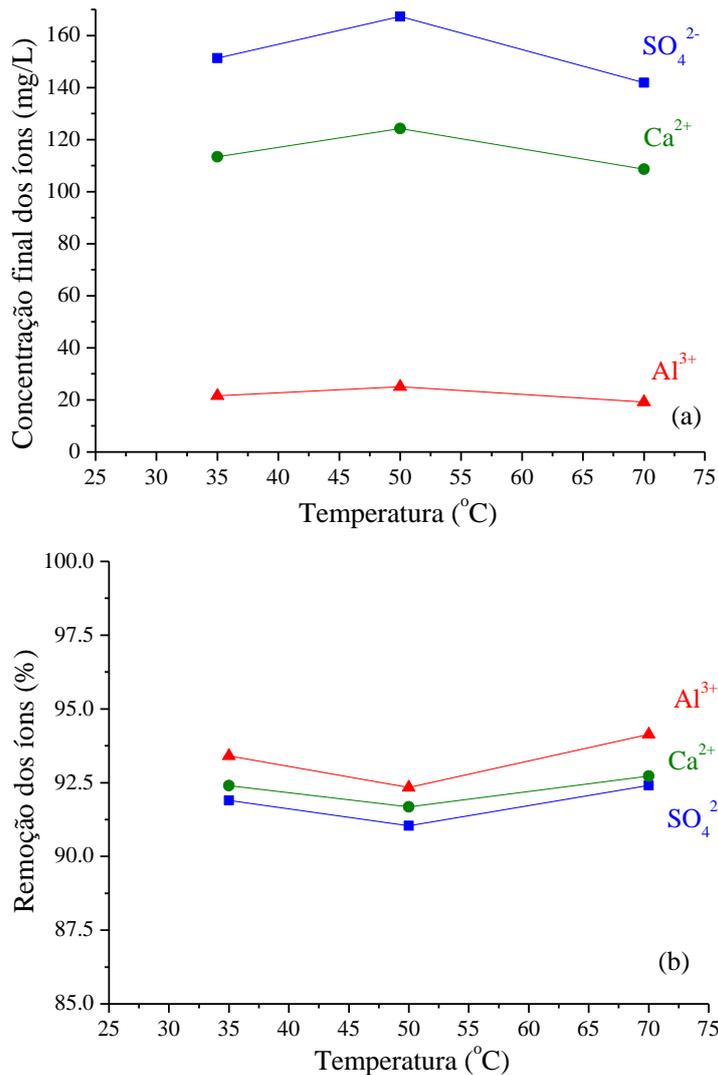
Conforme pode ser observado na Figura 5.1, não houve interferência significativa do tempo de contato no processo de formação da etringita, uma vez as concentrações finais dos seus íons formadores se mantiveram constantes a partir da primeira hora de contato. Isso sugere que a etringita se forma rapidamente, em menos de uma hora de contato entre os reagentes. Dados similares foram reportados por Ferreira (2010), ao investigar a influência do tempo de duração dos ensaios de precipitação de etringita usando soluções sintéticas de cloreto de alumínio, hidróxido de alumínio, hidróxido de cálcio e sulfato de sódio.

Quanto à eficiência de remoção do íon sulfato promovida pelo processo de precipitação de etringita (Figura 5.1 (b)), observa-se que a partir da primeira hora de contato entre seus íons formadores, uma média de 90% de remoção desse ânion é alcançada, deixando no sistema uma concentração residual de sulfato de aproximadamente 180mg/L. Esses dados estão de acordo com trabalhos realizados em condições experimentais semelhantes, os quais apontam concentrações residuais de sulfato entre 100mg/L e 200mg/L (NUNES *et al.*, 2004; SILVEIRA *et al.*, 2007; CADORIN, 2008; FERREIRA, 2010; PINA *et al.*, 2011).

Com relação às concentrações finais de alumínio (20mg/L) e cálcio (110mg/L) (Figura 5.1 (a)), é possível notar que essas ficaram abaixo do esperado estequiometricamente para a formação de etringita como única fase sólida do sistema, ou seja, 34mg/L de alumínio e 150mg/L de cálcio. Esse fato indica a possibilidade de ter se precipitado no meio alguma outra fase sólida contendo esses metais em sua composição, como será discutido na etapa de caracterização apresentada no item 5.4.

#### *Influência da temperatura*

Na Figura 5.2, são apresentadas as concentrações finais dos íons formadores da etringita e dos seus respectivos valores de remoção, observados nos ensaios realizados em diferentes temperaturas entre 35°C e 70°C.



**Figura 5.2:** Concentrações finais dos íons formadores da etringita (a) e seus respectivos valores de remoção (b) que foram observados nos ensaios realizados em batelada, em diferentes temperaturas. Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL):  $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 1500\text{mg/L}$  e  $\text{Al}^{3+} = 340\text{mg/L}$ . Tempo de duração do ensaio = 5h,  $\text{pH} = 10 \pm 0,2$  e agitação de  $150\text{min}^{-1}$ .

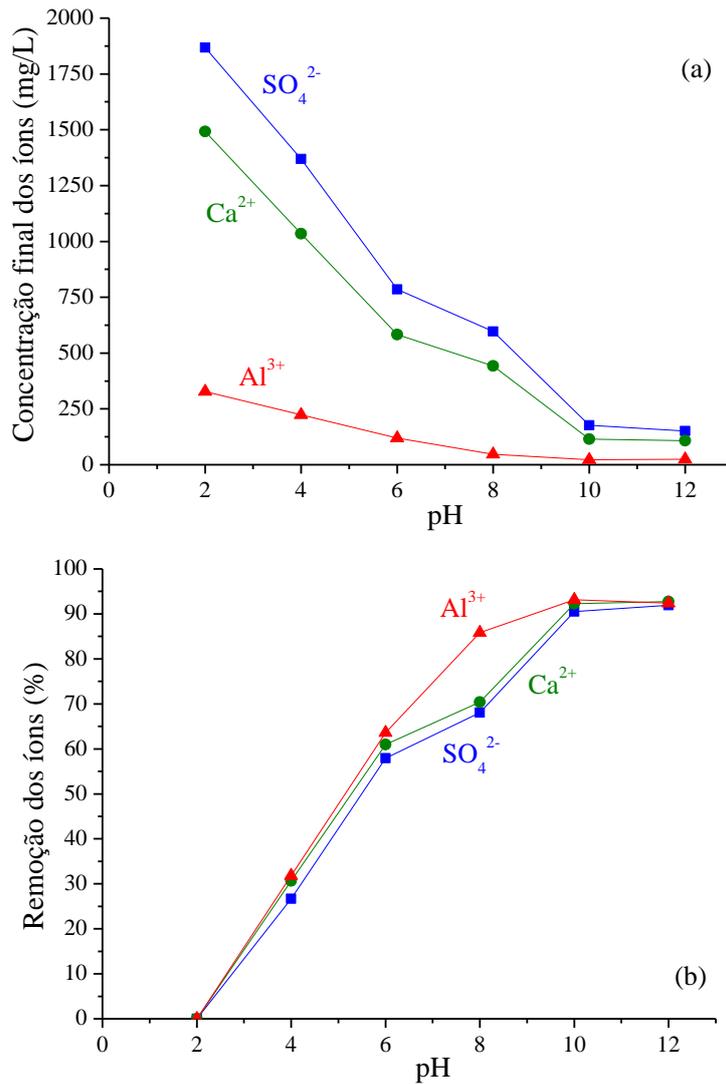
Embora normalmente o aumento da temperatura resulte no aumento da solubilidade de compostos sólidos, de acordo com a Figura 5.2 (a), dentro da faixa estudada, não foi observada uma influência significativa da temperatura no processo de precipitação da etringita. Nas três temperaturas aplicadas experimentalmente, foram obtidas, para cada íon formador da etringita, concentrações finais muito próximas entre si, ou seja, as de sulfato variaram em torno de 160mg/L, as de cálcio ficaram próximas de 120mg/L e as de alumínio próximas de 20mg/L.

Analisando e comparando os índices de remoção de sulfato obtidos nos ensaios em que se avaliou a influência do tempo de contato e da temperatura, apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.1 (b) e 5.2 (b), pode-se observar, que em ambos os casos, a remoção média de sulfato obtida foi de, aproximadamente, 91%.

Assim como observado nos ensaios em que a influência do tempo de contato entre os reagentes foi avaliada, os teores finais de cálcio e de alumínio obtidos nos ensaios em que a influência da temperatura foi investigada (Figura 5.2 (a)) também ficaram abaixo do esperado estequiometricamente para a formação de apenas etringita no sistema. Porém, nesse caso, a diferença foi menor. Para o teor final médio de sulfato igual a 160mg/L, ocorrendo apenas a precipitação de etringita no sistema, as concentrações finais de cálcio e alumínio esperadas seriam de, aproximadamente, 130mg/L e 30mg/L, respectivamente. Esses dados são melhor discutidos no item 5.4, o qual trata da caracterização dos sólidos formados experimentalmente a partir dos ensaios realizados com os agentes precipitantes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### *Influência do pH do meio*

Na Figura 5.3, são apresentadas as concentrações finais dos íons formadores da etringita e seus respectivos percentuais de remoção, observados nos ensaios realizados em cada condição de acidez adotada no processo de precipitação de etringita.



**Figura 5.3:** Concentrações finais dos íons formadores da etringita (a) e seus respectivos valores de remoção (b) que foram observados nos ensaios realizados em batelada, sob diferentes condições de pH. Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL):  $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 1500\text{mg/L}$  e  $\text{Al}^{3+} = 340\text{mg/L}$ . Sistemas mantidos durante 5 horas, a  $35^\circ\text{C}$  e agitação de  $150\text{min}^{-1}$ .

Conforme pode ser visto na Figura 5.3, a acidez do meio interfere diretamente no processo de precipitação de etringita, o qual é favorecido pelo o aumento do pH, apresentando a remoção máxima dos íons presentes em meio aquoso quando o pH se encontra próximo de 12. Dessa forma, os melhores índices de remoção de sulfato (cerca de 90%) são alcançados em meio básico (pH 10 e 12), deixando de forma residual no sistema cerca de 160mg/L do íon. Dados

semelhantes a esses foram obtidos por Nunes *et al.* (2004); Álvarez-Ayuso e Nugteren (2005); Silveira *et al.* (2007); Cadorin (2008); Ferreira (2010); Pina *et al.* (2011); Nevetalo *et al.* (2014).

Embora os ensaios de etringita tenham sido realizados com o propósito de se ter parâmetros de comparação para os dados de precipitação de sulfato obtidos pelo processo proposto no presente trabalho, ou seja, a formação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , alguns detalhes referentes à precipitação de etringita precisam ser destacados. Conforme apontado nos trabalhos de INAP (2010), Pina *et al.* (2011) e Nevetalo *et al.* (2014), de fato remover sulfato pela formação de etringita é interessante para as indústrias que geram efluentes ricos nesse ânion devido à sua alta eficiência, a qual permite que fique no meio reacional concentrações residuais de sulfato favoráveis ao lançamento do efluente tratado. Além de eficiente, os dados da presente tese mostram que o processo de precipitação de etringita é rápido e pouco influenciado pela temperatura. Porém, de acordo com as Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, apesar desse procedimento permitir o enquadramento das concentrações de sulfato presente no efluente às normas do CONAMA, o mesmo não ocorre com as concentrações residuais de alumínio, as quais ficam muito acima dos limites impostos pelo CONAMA, ou seja, de 0,1mg/L (CONAMA, 2005; 2011).

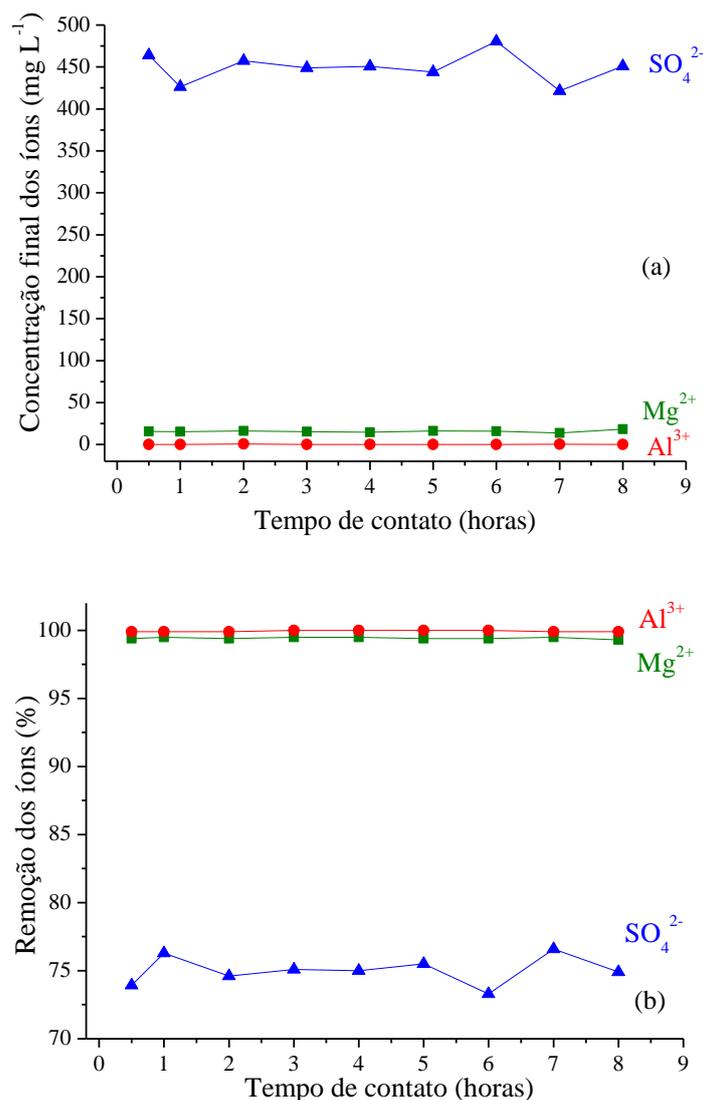
Além disso, ao tentar reproduzir as condições experimentais de precipitação de etringita adotadas no presente trabalho, é importante considerar a substituição do sal utilizado como fonte de cálcio, o nitrato de cálcio. Embora o teor residual desse íon não tenha sido determinado, o limite estabelecido para rios de classe 2, por exemplo, pelas normas do CONAMA (2005; 2011) para esse ânion é bem inferior ao estabelecido para o íon sulfato, ou seja, de apenas 10mg/L de nitrogênio (equivalente a aproximadamente 44mg/L de nitrato), contra os 250mg/L estabelecidos para o sulfato.

## **5.2 - Determinação da influência do tempo de contato, da temperatura e do pH na eficiência de remoção de sulfato pela precipitação do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ (ensaios em batelada)**

A seguir, são apresentados os resultados observados ao avaliar a influência do tempo de contato, da temperatura e do pH na eficiência de remoção de sulfato pela precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . É importante esclarecer que, assim como nos dados obtidos nos ensaios de precipitação de etringita, nas curvas que apresentam os resultados experimentais referentes ao HDL citado, cada ponto refere-se a apenas uma medida, uma vez que os respectivos ensaios não foram realizados em replicatas.

### *Influência do tempo de contato*

Nas Figuras 5.4, (a) e (b), são apresentados, respectivamente, a concentração final dos íons  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$  e os respectivos percentuais de remoção referentes aos ensaios realizados em diferentes condições de tempo de contato entre os íons formadores do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ .



**Figura 5.4:** Concentrações finais dos íons Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (a) e os respectivos índices de remoção (b) observados nos ensaios realizados em batelada com diferentes tempos de contato que visavam à precipitação do HDL formado por Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>. Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL): SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1800mg/L, Mg<sup>2+</sup> = 2700mg/L e Al<sup>3+</sup> = 1010mg/L. Temperatura de 35°C, pH=10 ± 0,2 e agitação de 150min<sup>-1</sup>.

Conforme pode ser visto na Figura 5.4, nas condições experimentais adotadas, o processo de remoção de sulfato proposto necessita de uma hora de ensaio para atingir cerca de 75% de remoção do íon, enquanto que a remoção de alumínio e magnésio é de praticamente 100% (concentrações residuais próximas, respectivamente, de 0,2mg/L e 15mg/L). Isso permite concluir que, da mesma forma observada nos ensaios de precipitação de etringita, o processo

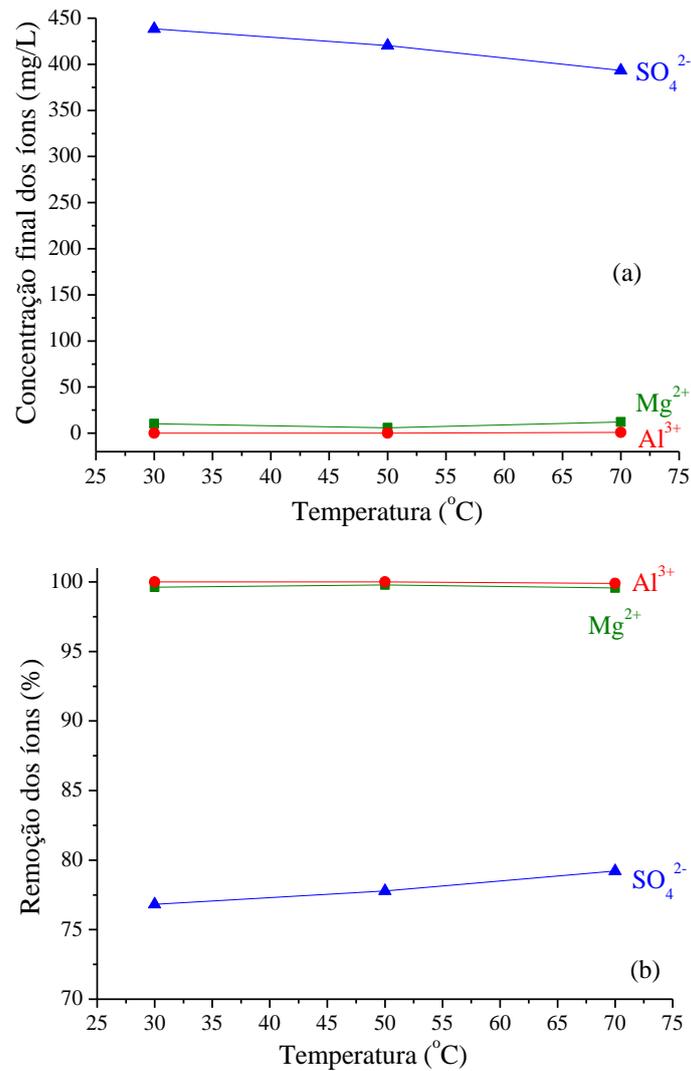
proposto é rápido e pouco influenciado pelo tempo de contato entre os agentes precipitantes utilizados nesse ensaio. Essa característica pode ser consequência da alta afinidade dos íons sulfato pelos demais íons formadores do HDL precipitado. Normalmente, o tempo de nucleação de HDL compostos por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  é curto, o que costuma ser lento é o processo de crescimento dos cristais (ELISSEV *et al.*, 2002).

No processo de precipitação em questão, a concentração residual de sulfato foi igual aproximadamente a 450mg/L (Figura 5.4 (a)), o que representa cerca de 75% de remoção do íon (Figura 5.4 (a)). Conforme pode ser visto nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 da presente tese e nos trabalhos de Nunes *et al.* (2004), Silveira *et al.* (2007), Cadorin (2008), Ferreira (2010), Pina *et al.* (2011) e Nevetalo *et al.* (2014), a eficiência de remoção de sulfato observada experimentalmente foi inferior à promovida pela precipitação de etringita. Entretanto, essa foi bem superior à do processo de precipitação de gipsita, a qual normalmente deixa teores residuais de sulfato superiores a 1000mg/L (FENG *et al.*, 2000; GELDENHYUS *et al.*, 2003). Em termos do tempo gasto para se alcançar a remoção máxima de sulfato, observa-se que os dados obtidos pela precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  são comparáveis aos tempos observados por Tait *et al.* (2009) e Silva *et al.* (2010), quando esses investigaram a influência do tempo de contato no processo de remoção do íon pela precipitação de gipsita e etringita, respectivamente. Nesses estudos, os autores relatam que o tempo necessário para se alcançar a remoção máxima de sulfato é de até duas horas.

Analisando os teores iniciais e finais dos íons formadores do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (Figura 5.4 (a)), respectivamente próximos de 15mg/L e de 0,2mg/L, observa-se que esses não variam de forma estequiometricamente proporcional à formação do HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.xH_2O$ , tal como proposto inicialmente no presente trabalho. Conforme pode ser observado na Figura 5.4, as concentrações finais de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  no sistema ficaram muito próximas de zero, enquanto que as de sulfato ficaram próximas de 450mg/L. Esses dados indicam que provavelmente o HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.xH_2O$  não se formou. Essa possibilidade é detalhada no item 5.5, o qual trata da caracterização dos sólidos formados utilizando os agentes precipitantes  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$ .

### Influência da temperatura

Na Figura 5.5, são apresentados, respectivamente, a concentração final dos íons  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$  e seus percentuais de remoção referentes aos ensaios de precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , os quais foram realizados em diferentes condições de temperatura.

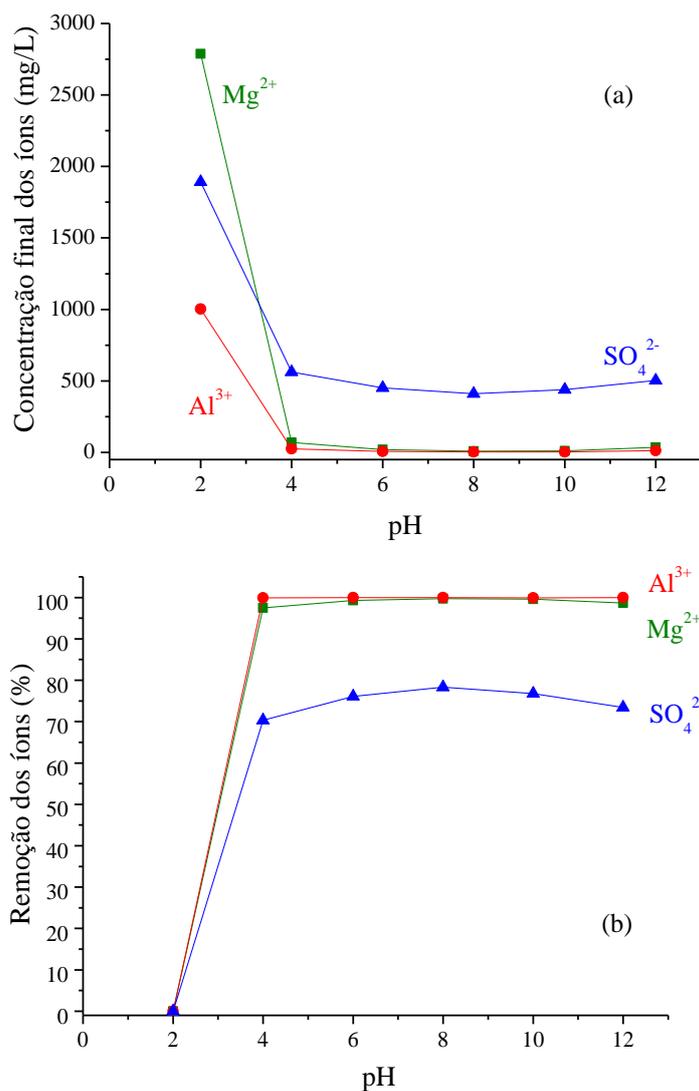


**Figura 5.5:** Concentrações finais dos íons  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$  (a) e os respectivos índices de remoção (b), obtidos em ensaios realizados em batelada com o objetivo de formar o HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , sob diferentes condições de temperatura, em  $pH = 10 \pm 0,2$  e agitação de  $150\text{min}^{-1}$ . Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL):  $SO_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $Mg^{2+} = 2700\text{mg/L}$  e  $Al^{3+} = 1010\text{mg/L}$ .

Na Figura 5.5, é possível observar que, na faixa de temperatura estudada, esse parâmetro não exerce influência significativa no processo de remoção de sulfato. Nos experimentos realizados entre 35°C e 70°C, foram observados em média 78% de remoção dos íons sulfato inicialmente presentes no meio (Figura 5.5(b)), o que implica em uma concentração residual do ânion entre 400mg/L e 450mg/L (Figura 5.5(a)). A pequena influência da temperatura também foi observada nos ensaios de precipitação de etringita obtidos no presente trabalho, apresentados no item 5.1. Normalmente, no processo de precipitação de um HDL, a elevação da temperatura até valores próximos de 80°C favorece a formação de sólidos mais cristalinos (HOSNI e SRASRA, 2009; ELISSEV *et al.*, 2012). Entretanto, isso não foi observado experimentalmente, conforme é explicado com mais detalhes no item 5.5.

#### *Influência do pH do meio*

Para avaliar a influência do pH do meio no processo de remoção de sulfato pelos agentes precipitantes  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , foram construídas curvas de concentração final dos íons e dos respectivos percentuais de remoção em função desse parâmetro, as quais são apresentadas na Figura 5.6 (a) e (b).



**Figura 5.6:** Concentrações finais dos íons  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$  (a) e os respectivos índices de remoção (b), obtidos em ensaios que visavam à precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , realizados em batelada sob diferentes condições de pH, a  $35^\circ C$ , com 5h de duração e agitação de  $150 \text{ min}^{-1}$ . Concentrações iniciais no meio reacional (volume total = 150mL):  $SO_4^{2-} = 1800 \text{ mg/L}$ ,  $Mg^{2+} = 2700 \text{ mg/L}$  e  $Al^{3+} = 1010 \text{ mg/L}$ .

Embora o tempo de contato e a temperatura não interfiram no processo de remoção de sulfato, de acordo com as Figuras 5.6 (a) e (b), a acidez do meio deve ser controlada, pois foi observada remoção de sulfato (~75%) apenas nos ensaios em que o pH do meio era igual ou superior a 4. Como em pH 2, não houve formação de sólido algum, conseqüentemente, não foi observada remoção do ânion. A partir desses dados, conclui-se que o pH do meio deve ser controlado no sentido de garantir a formação do HDL composto por  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$ . Esses dados estão de

acordo com as observações de Miyata e Okada (1977) e Miyata (1980; 1983), os quais afirmam que o pH do meio interfere na estabilidade dos compostos do tipo HDL. Os dados obtidos no presente estudo revelam que o procedimento ora proposto é inovador, pois, por meio desse, a remoção do íon pode ser promovida em uma ampla faixa de pH (de 4 a 12). Dentre os métodos mais aplicados industrialmente para remover sulfato de efluentes líquidos, a precipitação da etringita somente é viável em meios fortemente alcalinos (pH próximo de 11), como demonstrado na presente tese, enquanto que a precipitação de gipsita é aplicável em uma ampla faixa de pH, mas o teor residual de sulfato no meio é superior a 1200mg/L (FENG *et al.*, 2000; GELDENHYUS *et al.*, 2003).

De maneira geral, as características observadas para o processo de remoção de sulfato proposto no presente trabalho representam aspectos positivos em relação a sua aplicação industrial, pois o mesmo é (i) rápido; (ii) pouco influenciado pela temperatura; (iii) pode ser aplicado em uma ampla faixa de pH (4 – 12) sem sofrer variações em sua eficiência de remoção do íon (~75%) e (iv) nos teores residuais de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  são praticamente nulos (respectivamente próximos de 15mg/L e 0,2mg/L).

O fato de esse procedimento experimental permitir a remoção de sulfato em condições de pH mais amenas que as requeridas pela precipitação de etringita é uma vantagem importante, uma vez que representa uma alternativa a esse processo para se trabalhar em pH próximo da neutralidade, entre 5 e 9, por exemplo. Essas condições de pH são mais próximas às observadas nas drenagens de mina, as quais, em geral, são ácidas ou neutras (INAP, 2010), logo, a necessidade de adição de compostos alcalinos para elevar o pH do meio pode ser reduzida em relação à quantidade requerida para que a precipitação de etringita ocorra de forma eficiente. O fato da precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  tornar possível alcançar concentrações residuais de sulfato mais baixas do que aquelas observadas pela precipitação de gipsita faz com que o presente processo também seja uma alternativa interessante. Além disso, é importante destacar que os teores residuais de  $Al^{3+}$  deixados no meio aquoso pelo processo de precipitação do HDL formado por  $Mg^{2+}$  e por  $Al^{3+}$  (cerca de 0,2mg( $Al^{3+}$ )/L) são bem inferiores aos deixados pela precipitação de etringita (próximos de 20mg( $Al^{3+}$ )/L), em condições experimentais semelhantes. Considerando o limite estabelecido pelo CONAMA para o enquadramento da concentração desse elemento em efluentes que serão lançados em rios de classe 2, por exemplo,

ou seja, de 0,1mg/L (CONAMA, 2005; 2011), observa-se que é bem mais fácil enquadrar o efluente por meio da precipitação do HDL citado. Porém, o mesmo não se observa quando se trata dos teores residuais de sulfato. Nesse caso, o limite estabelecido pelas normas do CONAMA (2005; 2011) é de 250mg/L do ânion. Enquanto pela precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e por  $Al^{3+}$  o teor residual mínimo alcançado foi próximo de 400mg/L (pH 10, 70°C), pela precipitação de etringita foi de 160mg/L (pH 10 e 12, 35°C).

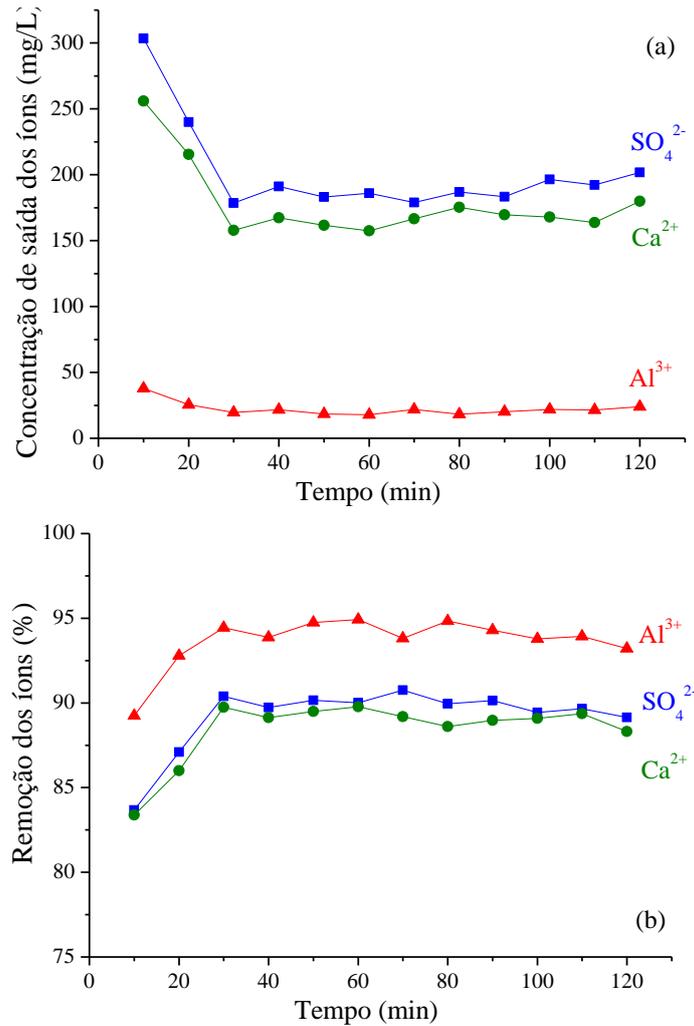
Outro detalhe importante a destacar é que a remoção de sulfato pela precipitação do HDL formado no presente trabalho necessita de maior quantidade de reagentes para atingir uma mesma eficiência de remoção do íon, se comparado à precipitação de etringita ou de gipsita. Além disso, ao tentar reproduzir a precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , é importante investigar uma combinação de diferentes sais fontes de magnésio e alumínio que favoreçam o aumento da eficiência de remoção de sulfato do processo ora proposto e que produza um efluente que possa facilmente ser enquadrado nos limites estabelecidos pelas normas do CONAMA (2005; 2011).

### **5.3 - Ensaios em sistema contínuo de precipitação de etringita e do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$**

Antes de conduzir os estudos em sistema contínuo, foram realizados ensaios cinéticos em batelada para estimar o tempo de residência a ser adotado nos experimentos em sistema contínuo. A partir desses ensaios, foi observado que, tanto para a etringita quanto para o HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , 10 minutos eram suficientes para que as concentrações dos respectivos íons constituintes se estabilizassem no meio aquoso. Dessa forma, os tempos de residência adotados nos ensaios em sistema contínuo, realizados com ambas as fases sólidas, foi de 10 minutos. As curvas da concentração residual de sulfato registrada a cada intervalo de amostragem, referentes aos experimentos cinéticos de precipitação de etringita e do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , são apresentadas no item 11.1.

A escolha das condições experimentais de realização desses ensaios cinéticos e dos ensaios em sistema contínuo foram determinadas com base nos resultados obtidos em batelada. Como nessa configuração não foi observada uma grande influência da temperatura, optou-se por realizar os ensaios cinéticos e em sistema contínuo a temperatura ambiente. Para a etringita, os experimentos em sistema contínuo foram realizados em pH 10, pois essa foi a condição mínima de pH em que se obteve a eficiência máxima de remoção do íon sulfato em batelada. Já para o HDL composto por  $Mg^{2+}$  e por  $Al^{3+}$ , os ensaios foram realizados variando o mínimo possível do pH do meio, uma vez que, em batelada, foi visto que acima de pH 4 a eficiência de remoção de sulfato do processo era praticamente constante.

Na Figura 5.7 (a), são apresentadas as concentrações dos íons  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$  presentes nas amostras da polpa efluente ao reator, as quais foram coletadas em diferentes tempos de duração do ensaio. Já a Figura 5.7 (b) apresenta os respectivos índices de remoção, observados em cada tempo de amostragem dos ensaios em sistema contínuo que visavam à precipitação de etringita.

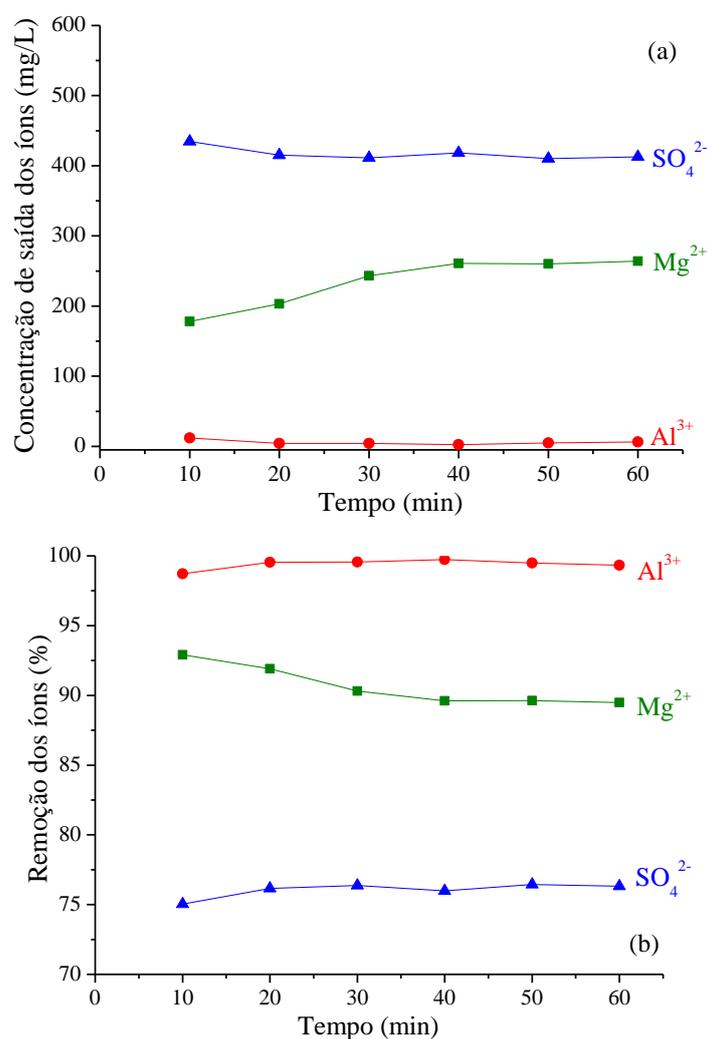


**Figura 5.7:** Concentrações de saída dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (a) e os respectivos índices de remoção (b), observados em sistema contínuo em ensaios que visavam à formação de etringita. Concentrações de entrada no meio reacional:  $\text{SO}_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 1500\text{mg/L}$  e  $\text{Al}^{3+} = 340\text{mg/L}$ , Temperatura:  $26 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 11,5 \pm 0,2$ .

Pela Figura 5.7, é possível observar que foram necessários três tempos de residência para que o sistema entrasse em regime. Nessa condição, as concentrações de saída dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  se estabilizaram, respectivamente, em valores próximos de  $170\text{mg/L}$ ,  $30\text{mg/L}$  e  $190\text{mg/L}$  (Figura 5.7 (a)). Comparando esses valores com os obtidos em batelada (item 5.1), observa-se que nas duas condições estudadas, em batelada e em sistema contínuo, o processo de precipitação de etringita não apresentou diferenças significativas. Logo, conforme pode ser visto na Figura 5.7 (b), as eficiências de remoção de sulfato e de cálcio observadas foram de

aproximadamente 90% e a de alumínio próxima de 95%, assim como nos ensaios realizados em batelada.

Ensaio em sistema contínuo, similares aos conduzidos visando à precipitação de etringita, foram também realizados visando à precipitação do HDL contendo  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , de forma que as eficiências dos dois processos pudessem ser comparadas. As concentrações de saída dos íons presentes nas amostras coletadas na polpa efluente ao reator e os respectivos dados de remoção percentual são apresentados na Figura 5.8.



**Figura 5.8:** Concentrações de saída dos íons  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$  (a) e os respectivos índices de remoção (b), observados em sistema contínuo nos ensaios que visavam à formação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . Concentrações de entrada no meio reacional:  $SO_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $Mg^{2+} = 2700\text{mg/L}$  e  $Al^{3+} = 1010\text{mg/L}$ , Temperatura:  $26 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,5$ .

Conforme apresentado na Figura 5.8, o sistema atingiu o estado de regime depois de decorridos quatro tempos de residência (40 minutos de ensaio). Nessa condição, as concentrações de saída dos íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e os respectivos índices de remoção foram similares aos observados em batelada, ou seja, as concentrações de alumínio ficaram próximas de 0mg/L, sendo a remoção desse metal de praticamente 100%, enquanto que a concentração residual de sulfato foi de aproximadamente 415mg/L (remoção de cerca de 75%). Porém, o mesmo não ocorreu o íon  $\text{Mg}^{2+}$ . Pela Figura 5.8 (a) se observa que a concentração de saída do reator do metal bivalente no sistema foi de aproximadamente 250mg/L, a qual representa o teor residual desse íon após a remoção de aproximadamente 90% na estrutura do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Conforme pode ser visto no item 5.2, em batelada, as concentrações residuais de  $\text{Mg}^{2+}$  foram próximas de 15mg/L.

De qualquer forma, assim como observado nos ensaios em batelada referentes ao HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (item 5.2), as concentrações residuais de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  não foram estequiometricamente proporcionais à formação do HDL do tipo  $(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ , o qual era o objetivo. Esse fato sugere que (i) esse HDL se formou no meio reacional juntamente com outras fases sólidas contendo  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , por exemplo, os respectivos hidróxidos ou que (ii) houve formação das lamelas do hidróxido duplo composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Porém, essas foram intercaladas não somente por íons sulfato, como esperado inicialmente, mas também por outro ânion presente no meio reacional como, por exemplo, o nitrato, o qual estava presente em grandes quantidades, por causa dos sais utilizados no preparo das soluções de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . No item 5.5, com base nos dados de caracterização a identidade do material precipitado experimentalmente é melhor discutida.

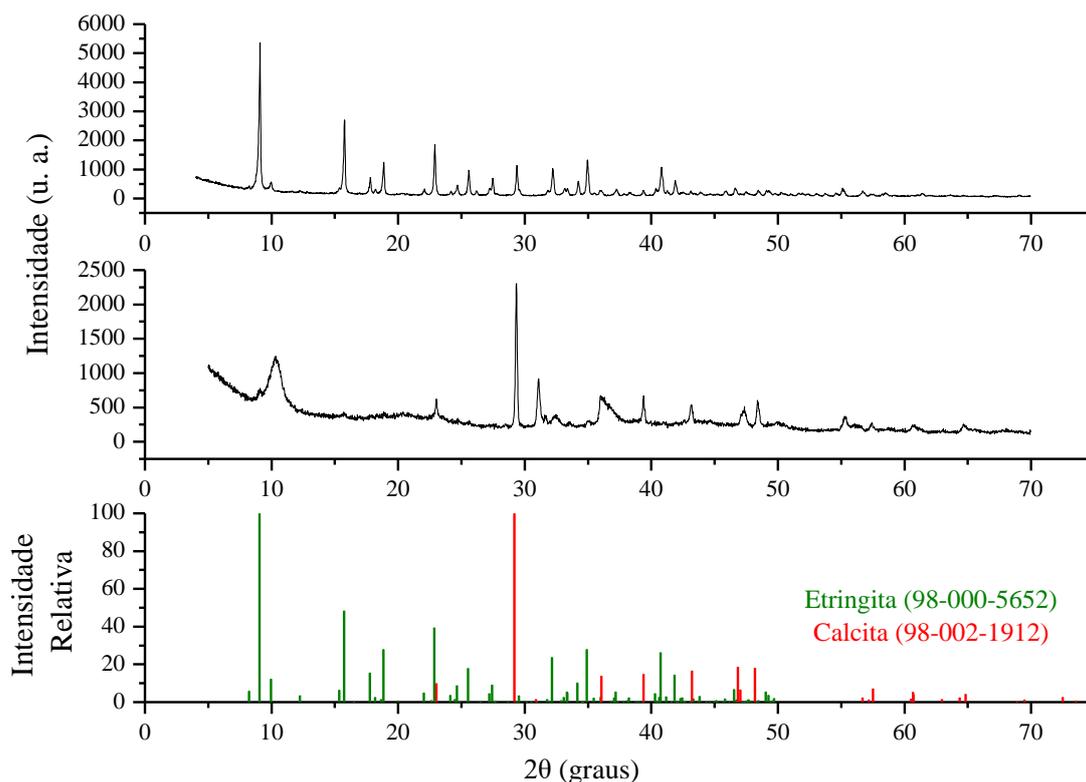
Comparando a eficiência de remoção de sulfato obtida experimentalmente pela precipitação de etringita e do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , observa-se que em ambos os casos as eficiências de remoção do ânion permaneceram praticamente iguais às observadas nos respectivos ensaios em batelada. Dessa forma, as mesmas considerações feitas ao final dos itens 5.1 e 5.2 são válidas para os dados obtidos em sistema contínuo, principalmente no que diz respeito a eficiência de remoção de sulfato e de alumínio. Em resumo, enquanto a precipitação de etringita foi a técnica mais eficiente para remover íons sulfato, a precipitação do HDL formado por  $\text{Mg}^{2+}$

e  $\text{Al}^{3+}$  deixou teores residuais de  $\text{Al}^{3+}$  no meio bem mais baixos do que pela precipitação de etringita.

#### **5.4 – Caracterização dos sólidos gerados no processo de precipitação de etringita**

##### *Difração de raios-X*

Embora tenham sido obtidas muitas amostras nos ensaios realizados em batelada, de maneira geral não foram observadas grandes diferenças na cristalinidade dos sólidos obtidos nos diferentes tempos de contato investigados (de 30 minutos a 8 horas) e nas diferentes temperaturas estudadas (35°C, 50°C e 70°C). Apenas quando se avaliou a influência do pH do meio é que houve diferença na cristalinidade das amostras obtidas. Em pH 6 e 8, foram obtidos sólidos amorfos, enquanto que em pH 10 e 12, as amostras apresentaram cristalinidade comparável a dos sólidos formados nos ensaios em que as influências do tempo de contato e da temperatura foram investigadas. Em função disso, na Figura 5.9, apenas um difratograma referente às amostras produzidas em batelada foi apresentado, o qual é acompanhado do difratograma da amostra sólida obtida nos ensaios realizados em sistema contínuo.



**Figura 5.9:** Difratomogramas de raios-X referentes às amostras sólidas geradas nos ensaios que visavam à precipitação de etringita (a) em batelada (2 horas de ensaio, a 35°C, pH=12 e agitação de 150min<sup>-1</sup>) e (b) em sistema contínuo (pH = 11,5 ± 0,2, agitação de aproximadamente 200min<sup>-1</sup> e temperatura = 26 ± 1°C).

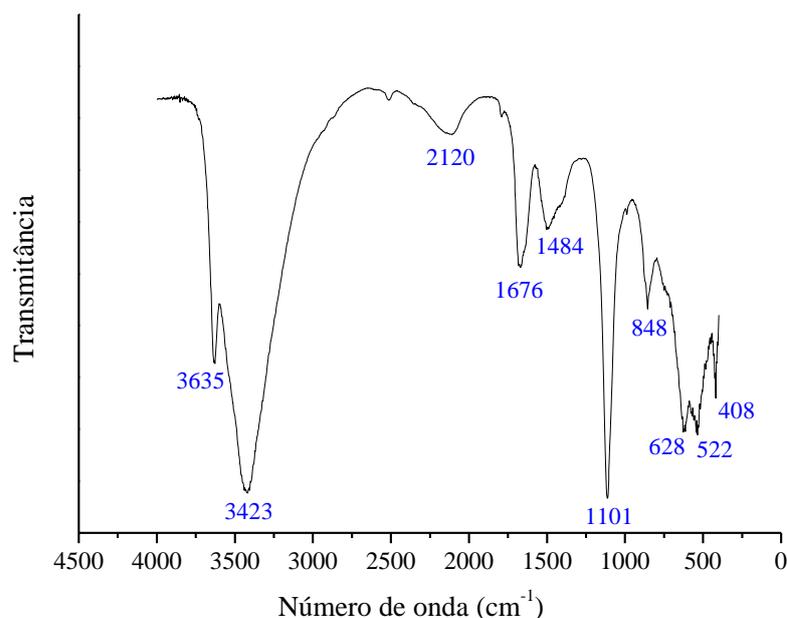
A partir dos difratogramas apresentados na Figura 5.9, observa-se que a forma como os ensaios foram realizados (em batelada ou em sistema contínuo) influenciou diretamente na cristalinidade e na constituição dos produtos sólidos obtidos experimentalmente. Comparando o difratograma referente à amostra obtida em batelada (Figura 5.9 (a)) com o referente aos sólidos oriundos dos ensaios em sistema contínuo (Figuras 5.9 (b)), observa-se que a realização dos ensaios em batelada favoreceu a cristalinidade das amostras obtidas. Provavelmente, isso ocorreu devido ao tempo que os agentes precipitantes estiveram em contato. Enquanto em batelada o tempo mínimo de contato entre os agentes precipitantes foi de 30 minutos, em sistema contínuo o tempo de residência adotado experimentalmente era de apenas 10 minutos. Logo, os sólidos formados em sistema contínuo tiveram menos tempo de cristalização que os sólidos formados em batelada. Isso pode ter resultado na formação de cristais pouco ordenados

ou muito pequenos, os quais podem ter gerado picos de difração menores e mais largos que os referentes à amostra obtida em batelada.

Apesar de não terem sido adicionados ao meio reacional sais que contivessem o íon carbonato, os ensaios foram realizados em sistema aberto, em meios fortemente alcalinos para favorecer a formação de etringita, os quais eram agitados constantemente. Esses fatores podem ter viabilizado a dissolução do gás carbônico presente na atmosfera. Como os íons carbonato, oriundos da dissolução de  $\text{CO}_2$ , apresentam alta afinidade pelos íons cálcio, a formação de carbonato de cálcio no sistema é favorecida. Segundo Myneni (1995), devido à essa alta reatividade entre os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , é difícil evitar a contaminação por carbonato de cálcio em processos de síntese de etringita. Isso pode ser comprovado pelo fato de os principais picos de difração típicos dessa fase sólida terem sido observados em todos os difratogramas apresentados na Figura 5.9.

#### *Espectroscopia no Infravermelho*

Na Figura 5.10, é apresentado o espectro de infravermelho referente à amostra de etringita produzida em batelada no ensaio realizado com solução sintética e com 2 horas de duração.



**Figura 5.10:** Espectro de infravermelho da amostra sólida obtida no ensaio de precipitação de etringita realizado em batelada utilizando solução sintética (35°C, pH=12, agitação de 150min<sup>-1</sup> e 2h de duração do ensaio).

Pela Figura 5.10, é possível observar uma banda larga e intensa entre 2750cm<sup>-1</sup> e 3700cm<sup>-1</sup>, a qual é referente ao estiramento do grupo -O-H pertencente: (i) à água adsorvida na superfície do material sólido analisado; (ii) à água localizada entre as colunas de hidróxido duplo de Ca<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> que compõem a etringita ou (iii) às colunas compostas por Ca<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> (PALMER *et al.*, 2011). Especificamente, a banda bem definida e localizada a 3635cm<sup>-1</sup> está associada ao estiramento da ligação do grupo O-H ligado ao Ca e ao Al. Além disso, outra vibração referente ao grupo O-H é observada em 1676cm<sup>-1</sup> (PERKINS e PALMER, 1999). A presença de grupos SO<sub>4</sub> na amostra sólida é evidenciada pela banda bem definida e muito intensa, localizada a 1101cm<sup>-1</sup>, e pela banda estreita, bem definida e pouco intensa, localizada a 408cm<sup>-1</sup>, as quais são referentes ao estiramento da ligação S-O. Em 848cm<sup>-1</sup> e 522cm<sup>-1</sup>, observa-se, respectivamente, as bandas de vibração da ligação Al-O-H e de translação do grupo O-H ligado ao Al. Em 628cm<sup>-1</sup>, observa-se a vibração da ligação Ca-O-H (BÖKE e AKKURT, 2003; CILIBERTO *et al.*, 2008; CARMONA-QUIROGA e BLANCO-VARELA, 2013).

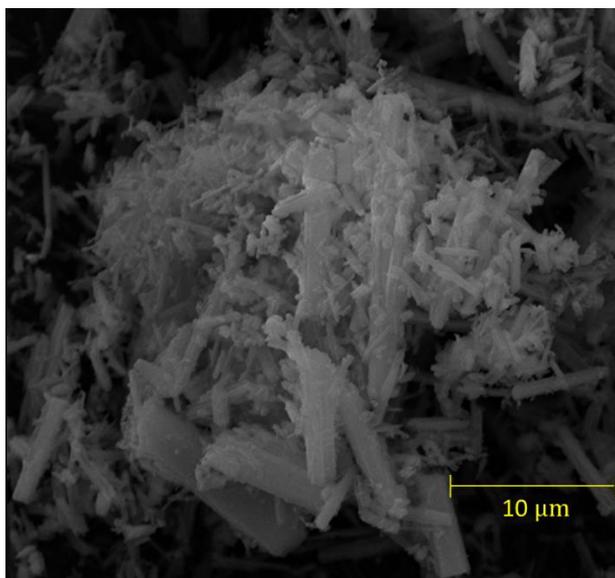
A presença de carbonato de cálcio revelada pelos difratogramas dos produtos sólidos obtidos experimentalmente (Figura 5.9) é reforçada pelo espectro de infravermelho, o qual apresenta

uma banda assimétrica e relativamente pequena localizada a  $1484\text{cm}^{-1}$ . Essa é referente ao estiramento assimétrico da ligação C=O (NAKAMOTO, 1977), o que confirma os dados fornecidos pela DRX.

Das bandas apresentadas no espectro de infravermelho da Figura 5.10, apenas a localizada a  $2120\text{cm}^{-1}$  não foi identificada. O mesmo ocorreu com Perkins e Palmer (1999) e Barnett *et al.* (2002), que obtiveram espectros semelhantes ao da presente tese para as amostras de etringita que estudaram.

#### *Microscopia eletrônica de varredura*

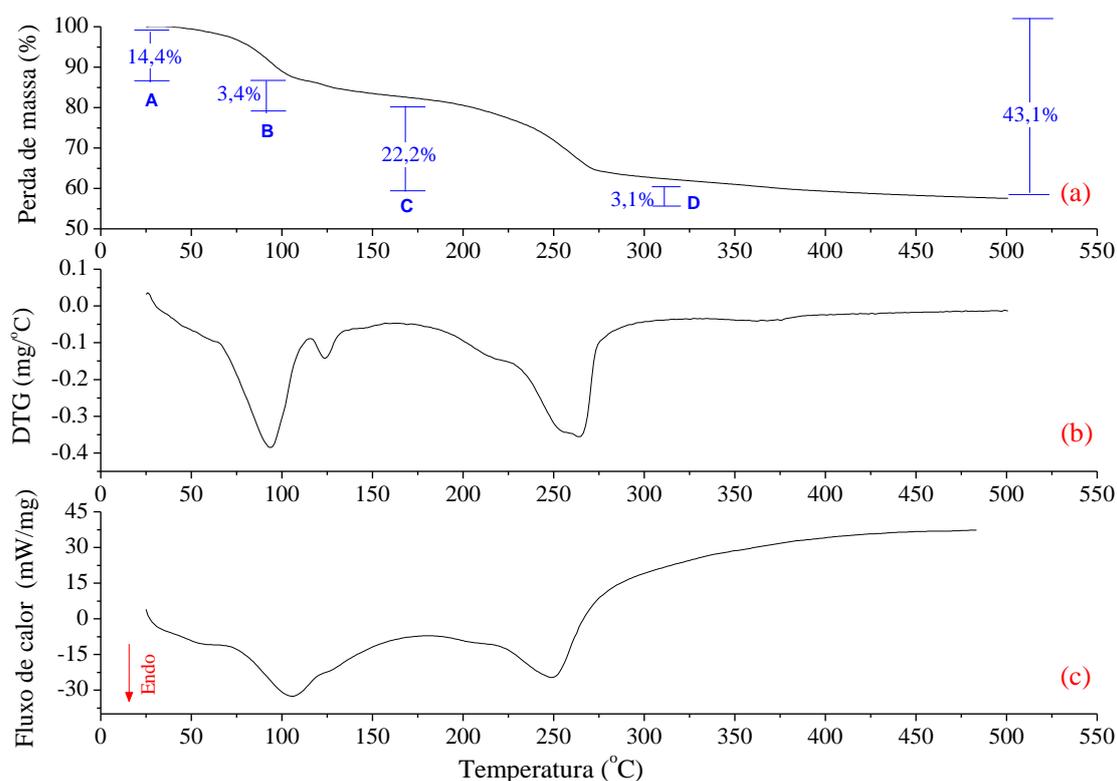
Na Figura 5.11, é apresentada uma imagem gerada por microscopia eletrônica de varredura referente à amostra sólida obtida experimentalmente no ensaio que visava à remoção de sulfato pela precipitação de etringita. Nessa, é possível observar várias partículas sólidas aglomeradas, as quais apresentam o aspecto acicular, típicos dos cristais de etringita (CODY *et al.*, 2004).



**Figura 5.11:** Imagem de microscopia eletrônica de varredura referente à amostra sólida gerada nos ensaios que visavam à formação de etringita, em batelada, no ensaio com 2 horas de contato, a  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=12$ , agitação de  $150\text{min}^{-1}$  e 2h de duração do ensaio.

## Análise térmica

Na Figura 5.12, são apresentadas as curvas obtidas a partir das técnicas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o processo de decomposição térmica da amostra de etringita realizada até 550°C.



**Figura 5.12:** Análise termogravimétrica (TG) (a), análise termogravimétrica derivada (DTG) (b) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (c) do sólido gerado no processo de remoção de sulfato que visava à formação de etringita (em batelada, a 35°C, pH=12, agitação de 150min<sup>-1</sup> e 2h de duração do ensaio).

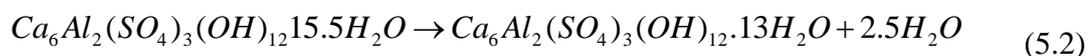
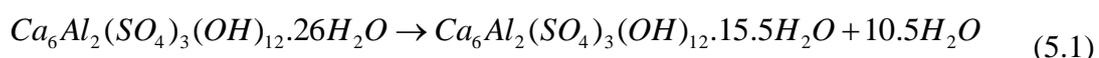
Na Figura 5.12, é possível observar que quatro eventos endotérmicos com perda de massa ocorreram durante o aquecimento do produto sólido obtido no ensaio em batelada que visava à remoção de sulfato pela formação de etringita. Esses eventos foram denominados A, B, C e D e os respectivos dados são apresentados na Tabela 5.1, na qual consta a faixa de temperatura em que esses eventos ocorreram, suas temperaturas de máximo e perdas mássicas envolvidas.

**Tabela 5.1:** Dados dos eventos endotérmicos A, B e C ocorridos ao aquecer de 25°C a 1100°C os sólidos gerados durante o processo de remoção de sulfato pela precipitação de etringita.

Evento	Faixa de temperatura	Temperatura de máximo	Perda mássica
A	25°C – 115,1°C	92,5°C	14,4%
B	115,1°C – 163,7°C	122,8°C	3,4%
C	163,7°C – 329,3°C	264,0°C	22,2%
D	329,3°C – 550°C	359,7°C	3,1%
<b>Perda mássica total</b>			<b>43,1%</b>

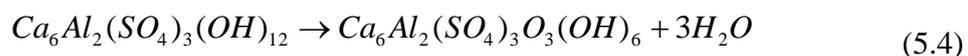
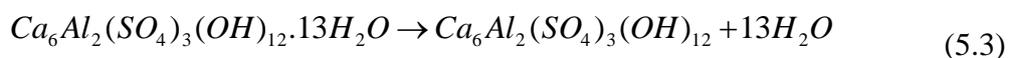
Conforme pode ser visto na Figura 5.12 e na Tabela 5.1, os eventos A e B apresentaram máximo nas temperaturas de 92,5°C e 122,8°C, respectivamente. As perdas de massa associadas aos eventos A e B foram de 14,4% e 3,4%, respectivamente. Atribuiu-se a esses eventos a perda de 13 moléculas de água por mol de etringita, as quais se localizam entre as colunas de hidróxidos duplos de cálcio e alumínio. Uma vez que essas moléculas se ligam às colunas de hidróxidos duplos por ligações de hidrogênio, elas são mais facilmente removidas e, por isso, essa desidratação ocorre em temperaturas próximas à temperatura de ebulição da água (GALWEY, 2000; PRADO e VYAZOVKIN, 2011). A visualização da estrutura da etringita e das moléculas de água perdidas pode ser feita com auxílio da Figura 3.4, apresentada no item 3.3.4.

Com base nos dados termogravimétricos, as equações químicas (5.1) e (5.2) foram propostas para descrever os eventos A e B, respectivamente.

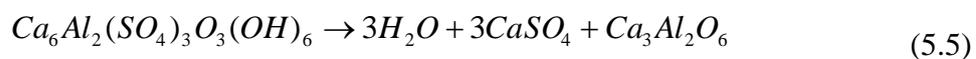


Ao aquecer a amostra entre 163,7°C e 329,3°C, ocorreu o terceiro evento (C), o qual possui máximo em 264,0°C e resulta em uma perda mássica de 22,2%. A esse evento foi atribuída a perda de 16 moléculas de água por mol de etringita, sendo 13 que ainda se encontram entre as colunas de hidróxidos duplos de cálcio e alumínio e as outras 3 oriundas em parte da decomposição dessas mesmas colunas (PERKINS e PALMER, 1999). Assim, como feito para

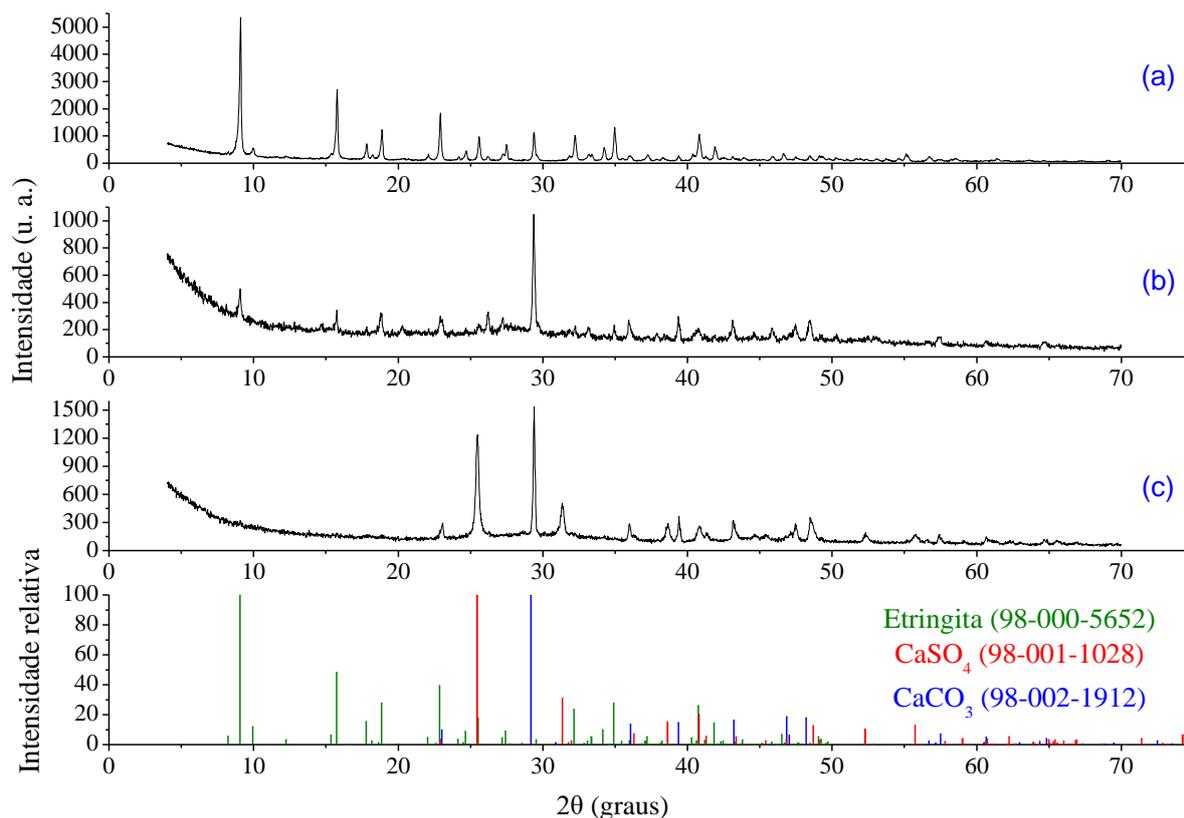
os eventos A e B, as equações químicas (5.3) e (5.4) foram propostas a partir dos dados termogravimétricos para representar os fenômenos ocorridos no evento C.



O último evento térmico (D) ocorreu quando a amostra foi aquecida de 329,3°C a 550°C, nessa faixa de temperatura, é observada uma perda mássica de aproximadamente 3,1%, a qual teve seu máximo em 359,7°C. Nesse evento, as hidroxilas residuais presentes nas colunas de hidróxido duplo de cálcio e alumínio se decompõem, resultando na liberação de água e no colapso da estrutura da etringita formando sulfato de cálcio e algum outro produto de decomposição (PERKINS e PALMER, 1999), cuja identificação ainda requer estudos mais aprofundados. Dessa forma, a reação química ocorrida no evento D é proposta pela equação (5.5).



Para propor as equações de 5.1 a 5.5 a partir dos dados termogravimétricos obtidos no presente trabalho, também foi feita a caracterização dos produtos sólidos obtidos após cada evento térmico. Dessa forma, dados de DRX (Figura 5.13) são apresentados para a amostra de etringita obtidas experimentalmente nos ensaios em batelada (a), seus produtos de desidratação ocorrida com o aquecimento da amostra até 180°C (b) e até 550°C (c).



**Figura 5.13:** Difratomogramas de raios-X da amostra de etringita, obtida experimentalmente nos ensaios em batelada (a), dos seus produtos de desidratação ocorrida com o aquecimento da amostra até  $180^\circ\text{C}$  (b) e dos seus produtos de decomposição ocorrida com aquecimento até  $550^\circ\text{C}$  (c).

De acordo com a Figura 5.13 (a), antes de ser aquecida a amostra era bastante cristalina, sendo composta por etringita e carbonato de cálcio e, após o aquecimento até  $180^\circ\text{C}$ , as duas fases ainda foram detectadas. Pelas Figuras 5.13 (a) e 5.13 (b), também se observa a redução na cristalinidade da etringita, a qual pode ser atribuída às imperfeições geradas na estrutura desse material em função da saída das moléculas de água ou ainda em função do resfriamento da amostra após a realização do ensaio.

Além disso, quando a amostra foi aquecida de  $329,3^\circ\text{C}$  a  $550^\circ\text{C}$ , conforme sugerido pelos dados de análise térmica, nessa faixa de temperatura ocorre a decomposição das hidroxilas residuais presentes nas colunas de hidróxido duplo de cálcio e alumínio, o que resulta na liberação de água e no colapso da estrutura da etringita formando sulfato de cálcio e algum outro produto de

decomposição. Essa informação é confirmada pelo difratograma apresentado na Figura 5.13 (c), na qual se observa a presença dos picos típicos do sulfato de cálcio e de outros compostos que não puderam ser identificados. Provavelmente, tal composto seja o aluminato de cálcio ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), uma vez que sua presença já foi observada em estudos realizados em alta temperatura com cimentos Portland (LEA, 2003).

Pela análise de todos os eventos de decomposição térmica da etringita, observa-se que esses resultaram em uma perda total de 43,1% em massa. Como a perda teórica de 32 moles de água a partir de um mol de etringita representa 45,9% de perda mássica, pode-se afirmar que a perda mássica experimental encontrada foi menor do que o valor esperado devido ao fato da amostra de etringita utilizada conter carbonato de cálcio (Figura 5.13 (a)). Em estudos similares, Perkins e Palmer (1999) observaram uma perda mássica de 45,3%, porém aquecendo a etringita até 800°C. Provavelmente, a diferença observada entre a perda de massa registrada no presente trabalho e a reportada por esses autores seja devido ao fato desses terem considerado a perda de dióxido de carbono referente à decomposição do carbonato de cálcio como sendo uma perda exclusiva da etringita. Esse composto se decompõe em CaO e CO<sub>2</sub> em temperaturas superiores a 700°C (LEE *et al.*, 1993; GALLAGHER e SANDERS, 2002) e Perkins e Palmer (1999) sugeriram a presença do carbonato de cálcio como impureza.

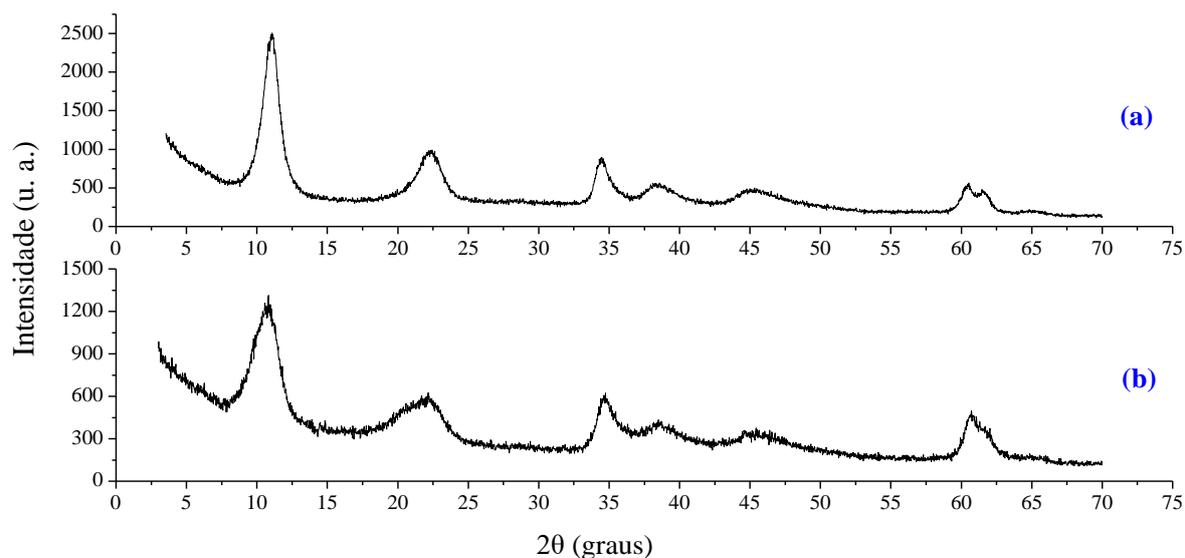
É importante destacar que, embora os dados de difração de raios-X e da espectroscopia de infravermelho tenham apontado a presença de carbonato de cálcio na amostra sólida obtida experimentalmente, na faixa de temperatura em que os dados de análise térmica foram obtidos, o carbonato de cálcio não apresenta qualquer evento de perda de massa. Isso porque a primeira transformação química sofrida pelo aquecimento do carbonato de cálcio ocorre entre 700°C e 900°C (LEE *et al.*, 1993; GALLAGHER e SANDERS, 2002). Conforme pode ser visto nos difratogramas da Figura 5.13, de fato essa fase sólida não se decompôs na faixa de temperatura de aquecimento aplicada experimentalmente. Logo, os eventos térmicos ocorridos durante o aquecimento da amostra até 550°C (Figura 5.12) são exclusivamente da decomposição da etringita.

De maneira geral, os dados de caracterização dos materiais sólidos obtidos com a precipitação promovida pelos agentes precipitantes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  indicam que o aumento da concentração de cálcio na solução que alimenta o reator pode favorecer o aumento da eficiência de remoção de sulfato pela precipitação de etringita. Como os processos de tratamento de efluentes pela técnica de precipitação são normalmente realizados em sistemas abertos, a dissolução de  $\text{CO}_2$  no sistema é inevitável. Já que o carbonato oriundo desse processo possui alta afinidade pelos íons  $\text{Ca}^{2+}$ , estes se tornam menos disponíveis para reagir com os íons sulfato e removê-los do sistema. Logo, aumentar a quantidade de íons cálcio disponíveis para reagir com os íons sulfato pode favorecer a remoção desse íon pela sua precipitação na forma de etringita a partir de meios aquosos.

### **5.5 – Caracterização dos sólidos gerados no processo de precipitação do HDL composto por $\text{Mg}^{2+}$ e $\text{Al}^{3+}$**

#### *Difração de raios-X*

Na Figura 5.14, são apresentados os difratogramas dos materiais sólidos formados nos ensaios realizados em batelada (a) e em sistema contínuo (b) que visavam à precipitação do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Com exceção dos sólidos produzidos nos ensaios em pH 4 (batelada), que não apresentaram cristalinidade, todos os demais apresentaram difratogramas de raios-X semelhantes entre si. Logo, das amostras produzidas em batelada, apenas um difratograma é apresentado.



**Figura 5.14:** Difratoograma de raios-X dos sólidos formados nos ensaios que visavam à formação do HDL formado por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (a) em batelada (pH 10,  $35^{\circ}C$ , 5h de duração do ensaio e agitação de  $150min^{-1}$ ) e (b) em sistema contínuo (temperatura de  $26 \pm 1^{\circ}C$ , agitação de aproximadamente  $200min^{-1}$  e sem ajuste de pH).

Conforme pode ser visto na Figura 5.14, os difratogramas das amostras produzidas em batelada e em sistema contínuo apresentaram picos com posição, altura relativa e largura a meia altura comparáveis entre si. Porém, é observado que as amostras geradas nos ensaios em batelada (Figura 5.14 (a)) apresentaram maior cristalinidade do que aquela obtida no ensaio em sistema contínuo. A menor cristalinidade observada nos sólidos formados em sistema contínuo pode estar relacionada ao baixo tempo de residência adotado nesses ensaios (ELISSEV *et al.*, 2002). Enquanto em batelada o tempo mínimo de contato entre os agentes precipitantes era de 30 minutos, o tempo de residência desses compostos dentro do reator (ensaio contínuo) era de apenas 10 minutos.

Durante a identificação das amostras, não foi encontrada no banco de dados do ICDD qualquer ficha à qual os dados de DRX pudessem ser indexados. Como não há ficha referente ao composto de fórmula química  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.xH_2O$  (objetivo inicial do presente estudo), a partir dos difratogramas da Figura 5.14, não se pode afirmar que houve a formação do HDL de interesse. Entretanto, com base em Goh *et al.* (2008), pode-se afirmar que esse difratograma

apresenta as reflexões basais típicas dos HDL. Logo, houve a formação de um HDL, mas não foi possível identificá-lo pelo uso dessa técnica.

Na Tabela 5.2, são listadas as reflexões (hkl) observadas no difratograma apresentado na Figura 5.14 (a), juntamente com os respectivos espaçamentos, intensidade relativa à altura do pico principal e principais características atribuídas segundo Cavani *et al.* (2001) e Forano *et al.* (2006).

**Tabela 5.2:** Reflexões (hkl) observadas no difratograma apresentado na Figura 5.14 (a), juntamente com as respectivas posições, espaçamentos, intensidades relativas à altura do pico principal e características.

Reflexões (hkl)	Posição (2 $\theta$ )	Espaçamento (d) (Å)	Intensidade relativa (%)	Características*
003	10,99	8,04	100,0	Empilhamento das lamelas de hidróxidos duplos e organização das moléculas de água e os ânions no espaço interlamelar.
006	22,14	4,01	27,0	
009	34,54	2,59	22,1	
015	38,52	2,34	8,9	Ordenação de uma lamela em relação à outra.
018	45,55	1,99	9,5	
110	60,34	1,53	15,1	Organização da estrutura no interior das lamelas.
113	61,51	1,50	11,7	

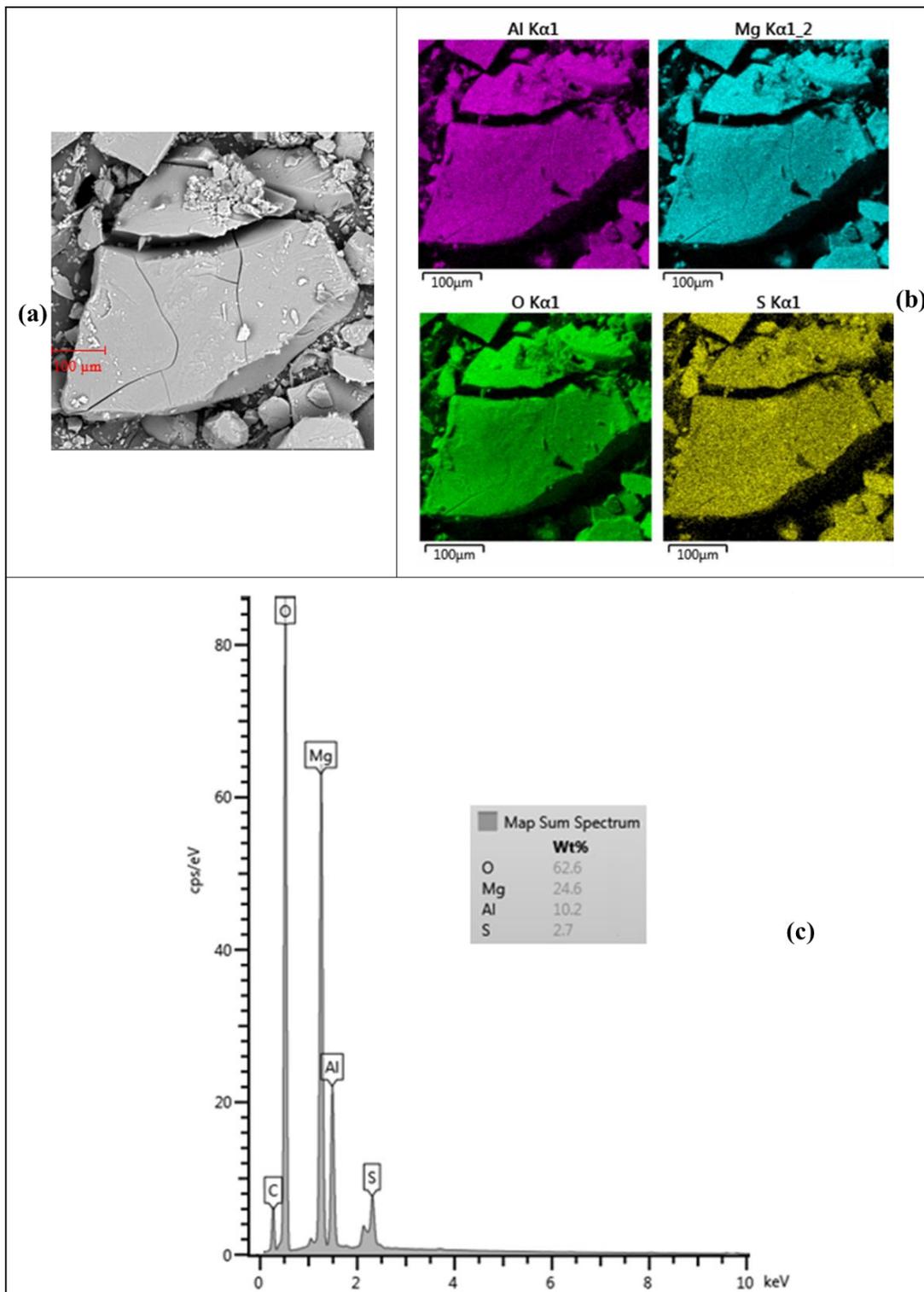
\* Atribuídas segundo Cavani *et al.* (2001) e Forano *et al.* (2006).

Pela análise dos planos 006 e 009 (Tabela 5.2), observa-se que esses apresentaram baixa intensidade relativa (GOH *et al.*, 2008), ou seja, cerca de metade do esperado para um HDL, com relação ao pico principal referente ao plano cristalino 003. Esse fato pode ter sido provocado pela desordem das moléculas de água e dos ânions presentes na região interlamelar, assim como por falhas no empilhamento das lamelas dos hidróxidos de Mg e Al (ELISSEV *et al.*, 2002).

Além disso, na Tabela 5.2, é possível observar a que distância interlamelar do HDL formado experimentalmente (8,04Å - espaçamento basal referente ao plano 003) foi bem próxima da encontrada por Frost *et al.* (2005) para um HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.xH_2O$  (7,99Å). Porém, esse espaçamento basal é menor do que os reportados por Miyata (1983) (8,58Å), Hansen e Taylor (1991) (8,73Å), Constantino e Pinnavaia (1995) (8,81Å) e Gillman *et al.*, (2008) (9,59Å) para o mesmo HDL citado. Devido ao fato de o meio reacional conter uma alta concentração de íons nitrato (cerca de 23g/L), oriundos dos sais utilizados no preparo das soluções de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , é provável que essa divergência de valores seja devido à possibilidade desses íons coabitarem o espaço interlamelar juntamente com o íon sulfato, como será discutido adiante. Entretanto, segundo Miyata (1983), HDL intercalados somente pelo o íon nitrato apresentam espaçamentos basais de dimensões superiores (8,79Å) às dos HDL intercalados somente por sulfato. Dessa forma, a distância interlamelar observada para o HDL formado experimentalmente pode estar relacionada à presença de (i) moléculas de água em excesso na região interlamelar (FEITKNECHT, 1942) ou (ii) ânions de menor raio iônico que os íons sulfato, os quais coabitam a região interlamelar (MIYATA, 1983). Nesse último caso, há ainda a possibilidade de ter ocorrido a dissolução de  $CO_2$  da atmosfera, resultando na presença de íons  $CO_3^{2-}$  no meio reacional, similarmente ao ocorrido nos ensaios de precipitação de etringita. Isso pode ter ocorrido, pois os experimentos eram agitados constantemente e eram abertos em intervalos de tempo definidos para ajuste do pH em condições alcalinas, as quais favorecem esse processo de dissolução. HDL intercalados somente por íons carbonato apresentam espaçamentos basais de aproximadamente 7,65Å (MIYATA, 1983). Logo, com o auxílio das outras técnicas de caracterização empregadas no presente trabalho, a possibilidade de coexistência de ânions sulfato, nitrato e carbonato foi investigada. Conforme pode ser visto a seguir, para tal foram utilizados os dados obtidos pela microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva, análise elementar de carbono e enxofre feita pelo analisador LECO, espectroscopia de infravermelho e análise térmica. De acordo com Forano *et al.* (2006), é grande a possibilidade dos íons ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ ) coexistirem de forma estável na região interlamelar, pois esses apresentam densidades de cargas próximas entre si.

*Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva e análise elementar de carbono e enxofre feita pelo analisador elementar LECO*

Na Figura 5.15, é apresentada a microscopia eletrônica de varredura do sólido gerado no processo de remoção de sulfato por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (ensaio em batelada, pH 10, 35°C e 5h de duração do ensaio), juntamente com os respectivos mapeamentos dos principais elementos presentes na amostra e o espectro de energia dispersiva.



**Figura 5.15:** Microscopia eletrônica de varredura do sólido gerado no processo de remoção de sulfato pela formação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (pH 10,  $35^{\circ}C$  e 5h de duração do ensaio) (a), juntamente com os respectivos mapeamentos dos principais elementos presentes (b) e o espectro de energia dispersiva (c).

Pela Figura 5.15 (a), pode-se observar que os sólidos gerados experimentalmente possuem um aspecto tabular, tal qual são os HDL de estrutura romboédrica (ELISSEV *et al.*, 2002; GOH *et al.*, 2008; VIEIRA, 2009). Pelas Figuras 5.15 (b) e (c), é visto que os elementos presentes na amostra são basicamente magnésio, alumínio, oxigênio e enxofre e que esses elementos se encontram todos igualmente distribuídos ao longo do sólido, formando uma única fase sólida.

Embora a análise por EDS, apresentada na Figura 5.15 (c), tenha indicado a presença de carbono no sólido analisado, é importante destacar que a amostra foi depositada em fita de carbono para análise. Logo, é provável que tenha ocorrido alguma interferência do aparato experimental nos resultados.

Os dados da análise química realizada com a EDS para os elementos magnésio, alumínio e enxofre foram convertidos para proporção mássica de  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$ , usando os teores de magnésio como parâmetro de comparação. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 5.3, juntamente com os respectivos valores teóricos esperados para o HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_{16}.xH_2O$  (objetivo inicial de precipitação no presente trabalho).

**Tabela 5.3:** Proporção mássica entre  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$ , determinada a partir da técnica de EDS para o sólido formado experimentalmente, e os respectivos valores teóricos esperados para o HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_4)(OH)_z.xH_2O$ .

<b>Proporção mássica</b>	<b><math>Mg^{2+}</math></b>	<b><math>Al^{3+}</math></b>	<b><math>SO_4^{2-}</math></b>	<b>Relação <math>Mg^{2+}/Al^{3+}</math></b>
Teórica	1,00	0,37	0,66	2,70
Prática (Dados do EDS)	1,00	0,41	0,33	2,44

Conforme observado na Figura 5.15 (c) e na Tabela 5.3, o sólido obtido experimentalmente apresenta as proporções mássicas de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  próximas das esperadas estequiometricamente para o HDL em questão. Entretanto, o teor de enxofre encontra-se abaixo do esperado, ou seja, o sólido contém apenas metade da quantidade de enxofre que teoricamente deveria estar presente no HDL de interesse. Tendo em vista a fórmula geral do HDL apresentada no item 3.4, a deficiência de íons sulfato na região interlamelar reforça a hipótese de que outros ânions

diferentes do sulfato estão presentes nessa região estabilizando as cargas positivas das lamelas do HDL formado por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ .

Ao verificar os teores de enxofre e de carbono presente na amostra pelo analisador LECO, foi observado um teor de 2,4% de enxofre, confirmando o teor estimado pelo EDS (2,7%), enquanto que não foi detectada a presença de carbono. Logo, com base nesses dados, a hipótese levantada no item 5.5 a partir dos dados de difração de raios-X, ou seja, do íon  $CO_3^{2-}$  coabitar a região interlamelar juntamente com os ânions  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  foi descartada, ficando confirmado que as lamelas do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  formado experimentalmente são estabilizadas pelos íons sulfato e nitrato (detectado pela espectroscopia no infravermelho, discutida no próximo item).

Com base nos dados obtidos no presente trabalho, pode-se afirmar que a fórmula química que melhor representa o HDL formado experimentalmente no presente estudo é  $Mg_6Al_2((SO_4)_{(0,5)},(NO_3)_y)(OH)_z.nH_2O$ , na qual  $y$  indica a quantidade de  $NO_3^-$ ,  $z$  o número de grupos  $OH^-$  e  $n$  o número de moléculas de água ligadas à estrutura desse composto. Os valores de  $y$  e  $n$  variam conforme a quantidade de cargas positivas residuais não estabilizadas pelos íons sulfato e a determinação desses requer estudos mais aprofundados. Considerando a fórmula geral dos HDL apresentada no item 3.4, pode-se afirmar que  $y$  é igual aproximadamente a 1 e  $z$  é próximo de 16.

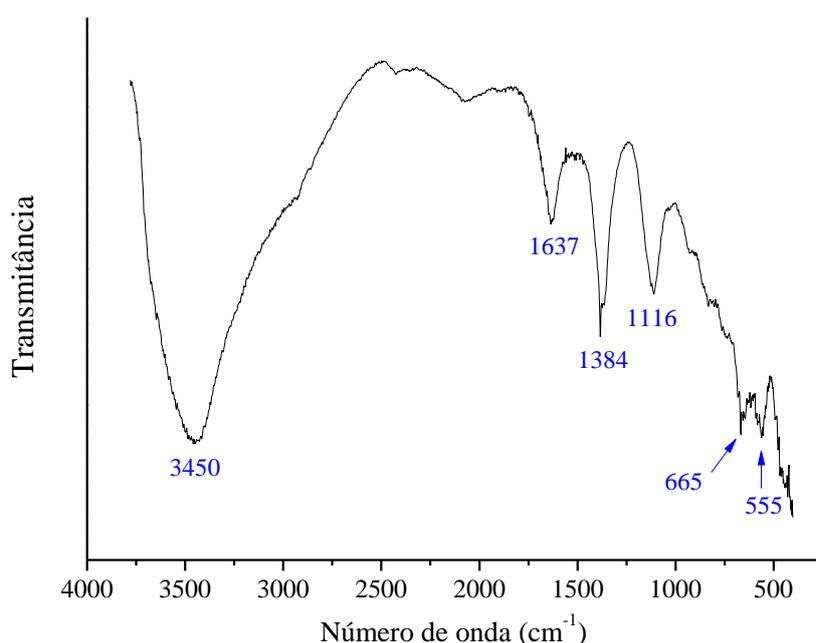
A ocorrência de HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  e intercalados simultaneamente por íons  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  foi reportada por Miyata (1983), Gillman *et al.* (2008) e Olf *et al.* (2009), em estudos de troca aniônica interlamelar. Porém, nenhum desses autores propuseram a fórmula química para os compostos obtidos experimentalmente. Logo, a fórmula química determinada com base nos dados de caracterização do presente estudo não pôde ser comparada à literatura.

O fato de ter se formado um HDL intercalado não somente por íons sulfato, mas também por nitrato, apresenta um aspecto interessante com relação à aplicação da precipitação desse composto no tratamento de efluentes, uma vez que íons nitrato também são íons encontrados em diversos tipos de efluentes (ÁLVAREZ-AYUSO, 2009; OLFS *et al.*, 2009). Além disso, esse fato indica a viabilidade do procedimento de precipitação ora proposto ser empregado no

tratamento de efluentes visando a remover simultaneamente outros ânions, tal como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , entre outros (FORANO *et al.*, 2006).

### *Espectroscopia no Infravermelho*

Como as amostras sólidas obtidas experimentalmente em batelada apresentaram espectros bem semelhantes entre si, na Figura 5.16, é apresentado apenas o espectro referente à amostra obtida em batelada (35°C, pH 10 e 5h de duração do ensaio).



**Figura 5.16:** Espectro de infravermelho da amostra sólida obtida em batelada, nos ensaios que visavam à formação do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (pH 10, 35°C e 5h de duração do ensaio).

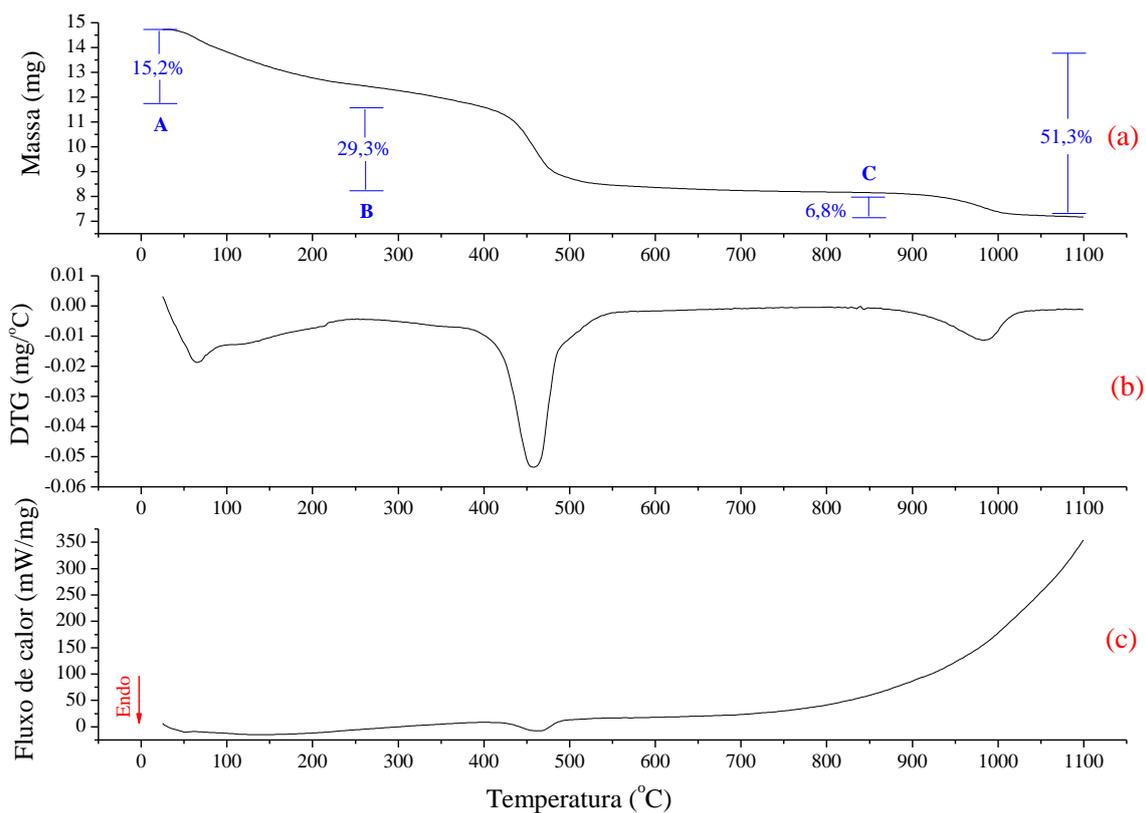
Na Figura 5.16, observa-se uma banda larga na região entre 3750 $\text{cm}^{-1}$  e 2500 $\text{cm}^{-1}$ , referente aos grupos hidroxilas ligados aos metais e presente nas moléculas de água (adsorvidas e ligadas na região interlamelar) (PALMER *et al.*, 2011) e outra banda, em 1637 $\text{cm}^{-1}$ , referente à vibração das ligações O-H das hidroxilas das moléculas de água que se encontram adsorvidas na estrutura do HDL. Além disso, é observada uma banda intensa e bem definida em 1384 $\text{cm}^{-1}$ , referente à ligação N-O do grupo  $\text{NO}_3$ , o que confirma a coprecipitação do íon na estrutura do sólido

formado experimentalmente. Em  $1116\text{cm}^{-1}$ , observa-se uma banda simétrica, de intensidade relativamente média, típica da ligação S-O do grupo  $\text{SO}_4$ . Em  $665\text{cm}^{-1}$  e  $555\text{cm}^{-1}$ , são observadas duas bandas referentes, respectivamente, à vibração da ligação do oxigênio com o alumínio e com o magnésio (HUG, 1997; GOH *et al.*, 2008).

De maneira geral, as bandas observadas em  $1116\text{cm}^{-1}$ ,  $665\text{cm}^{-1}$  e  $555\text{cm}^{-1}$  também foram reportados por Miyata e Okada (1977), Constantino e Pinnavaia (1995) e Álvarez-Ayuso e Nugteren (2006), os quais, em diferentes contextos, estudaram a formação do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Como esses autores apresentaram espectros de  $1400\text{cm}^{-1}$  a  $400\text{cm}^{-1}$ , não é possível fazer comparações com relação às demais bandas. Porém, a banda larga observada na região entre  $3750\text{cm}^{-1}$  e  $3250\text{cm}^{-1}$  e a banda próxima de  $1637\text{cm}^{-1}$ , ambas típicas das vibrações da ligação O-H das hidroxilas, são frequentemente reportadas em estudos de caracterização de HDL em geral (GOH *et al.*, 2008).

#### *Análise térmica*

A Figura 5.17 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG), termogravimetria derivada (DTG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) referentes ao sólido formado nos ensaios de precipitação do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ .



**Figura 5.17:** Análise termogravimétrica (TG) (a), análise termogravimétrica diferencial (DTG) (b) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (c) do sólido gerado no processo de remoção de sulfato pela formação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (batelada, pH 10,  $35^{\circ}C$  e 5h de duração do ensaio).

Conforme pode ser visto na Figura 5.17, ao aquecer a amostra de  $25^{\circ}C$  a  $1100^{\circ}C$ , três eventos endotérmicos foram observados, os quais foram identificados como A, B e C. Todos esses eventos foram acompanhados de perda de massa, resultando, ao final, em uma redução de 51,3% da massa inicial da amostra. A Tabela 5.4 apresenta as faixas de temperatura em que cada evento ocorreu, as respectivas temperaturas de máximo, a perda mássica envolvida e o fenômeno químico associado.

**Tabela 5.4:** Dados dos eventos endotérmicos A, B e C ocorridos ao aquecer de 25°C a 1100°C os sólidos gerados durante o processo de remoção de sulfato pela formação do HDL composto por Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>.

Evento	Faixa de temperatura	Temperatura de máximo	Perda mássica
A	25°C - 253°C	64°C	15,2%
B	253°C - 802°C	458°C	29,3%
C	802°C - 1100°C	983°C	6,8%
<b>Perda mássica total</b>			<b>51,3%</b>

Analisando individualmente os eventos térmicos detalhados na Tabela 5.4, observa-se que a perda de massa ocorrida no evento A (15,2%), entre 25°C e 253°C, pode ser atribuída à perda de água fisicamente adsorvida na amostra e das moléculas de água que se ligam às camadas de hidróxido duplo, na região interlamelar em função das cargas positivas residuais do composto (MIYATA e OKADA, 1977; CONSTANTINO e PINNAVAIA, 1995; FROST e ERIKSON, 2004; FROST *et al.*, 2005).

Em seguida, quando a amostra é aquecida de 253°C a 802°C, nota-se um evento endotérmico, com máximo em 458°C, que pode ser atribuído a dois fenômenos praticamente simultâneos. Um deles se refere à decomposição dos grupos NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, liberando gás NO<sub>2</sub>, o qual ocorre entre 295°C e 550°C (RIBEIRO, 2008) e outro que está relacionado à desidroxilação das lamelas de hidróxidos duplos de Mg<sup>2+</sup> e de Al<sup>3+</sup>, a qual ocorre entre 350°C e 600°C (MIYATA e OKADA, 1977; CONSTANTINO e PINNAVAIA, 1995; FROST e ERIKSON, 2004; FROST *et al.*, 2005). Como esses dois fenômenos ocorrem na mesma faixa de temperatura, seus picos não ficaram resolvidos o suficiente para que os respectivos teores de água e nitrato pudessem ser devidamente quantificados. Logo, não foi possível fazer a proposição das equações químicas, tal como feito no item 5.4 para a caracterização dos produtos sólidos obtidos nos ensaios que visavam à remoção de sulfato pela precipitação de etringita.

Quanto ao evento C, ocorrido de 802°C a 1100°C, com máximo em 983°C, esse está associado à decomposição dos íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que se encontraram na região interlamelar da estrutura do HDL formado nos ensaios de remoção de sulfato realizados no presente trabalho. Esse fenômeno resulta na formação de óxidos duplos de Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> e na liberação dos gases SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (FROST

e ERIKSON, 2004; FROST *et al.*, 2005), a qual é responsável pela perda de massa ocorrida durante o evento C (6,8%). Assumindo que todos os grupos  $\text{SO}_4$  foram decompostos na faixa de temperatura entre  $802^\circ\text{C}$  e  $1100^\circ\text{C}$ , pode se afirmar que o teor de enxofre na amostra sólida era de 2,3%, o qual é equivalente a 6,8% de  $\text{SO}_4$ . Esses dados confirmam os valores fornecidos pelo analisador elementar LECO e pela técnica de EDS.

A partir dos dados obtidos com a caracterização do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , conclui-se que, embora seja interessante a possibilidade de remover diferentes ânions a partir de efluentes líquidos pela formação de uma única fase sólida, ainda é necessária a realização estudos avaliando a influência dos principais ânions presentes em águas de minas na remoção de sulfato. Como diferentes ânions podem coabitar simultaneamente a região interlamelar, a eficiência de remoção de sulfato pode ficar comprometida conforme a composição da água de mina a ser tratada. Tais estudos serão relevantes na avaliação da aplicabilidade da rota de precipitação proposta no presente trabalho. De qualquer forma, em termos gerais, a concentração de sulfato em águas de mina é muito superior à dos outros ânions, o que favorece a competição dos íons sulfato pelas cargas desestabilizadas presentes nas lamelas do hidróxido duplo composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . No presente estudo, a escolha dos sais fonte de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  pode ter influenciado na remoção do sulfato, uma vez que disponibilizou no meio reacional uma quantidade de íons nitrato (23g/L) muito superior à de sulfato (1,8g/L).

## 6 – Conclusões

No presente trabalho, uma nova rota alternativa para remoção de íons sulfato foi desenvolvida, a qual ainda não foi reportada no contexto de tratamento de drenagens de mina. Esse procedimento consiste na precipitação de um HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  e intercalado por  $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^-$  ( $Mg_6Al_2((SO_4)_{0,5},(NO_3)_y)(OH)_z.nH_2O$ ). Por meio dessa rota de precipitação de sulfato, cerca de 75% de remoção do íon foi observada, partindo-se de uma solução sintética de concentração inicial no meio reacional de 1800mg/L, deixando uma concentração residual de sulfato próxima de 450mg/L.

Comparando o procedimento ora proposto com os que melhor atendem à demanda industrial atualmente, ou seja, a precipitação de gipsita e de etringita, é possível fazer as seguintes considerações:

- ✓ Assim como nos processos em que a remoção de sulfato se dá pela formação de gipsita ou de etringita, a precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  é operacionalmente simples, rápida e pouco influenciada pela temperatura (até 70°C).
- ✓ Embora na maioria dos ensaios realizados no presente estudo a precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  tenha apresentado uma eficiência de remoção de sulfato inferior à que foi promovida pela precipitação de etringita, essa foi bem superior à do processo de precipitação de gipsita, a qual normalmente resulta em teores residuais de sulfato superiores a 1000mg/L (FENG *et al.*, 2000; GELDENHYUS *et al.*, 2003).
- ✓ Enquanto a precipitação de etringita é viável e mais eficiente em condições de pH muito altas, próximo de 12, a precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  possui uma eficiência constante em uma ampla faixa de pH (de 4 a 12).
- ✓ Enquanto os processos de precipitação de sulfato pela formação de etringita e gipsita são específicos para a remoção do ânion sulfato, a precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  pode ser empregado para a remoção de outros ânions, além do sulfato, uma vez que na região interlamelar é possível que alguns ânions coexistam (FORANO *et al.*, 2006). Um exemplo é o íon nitrato, tal como ocorrido experimentalmente no presente estudo, como consequência da escolha dos sais fonte de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ .

- ✓ Além disso, a precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e por  $Al^{3+}$  deixa teores residuais de  $Al^{3+}$  bem próximos de zero mg/L, enquanto que a precipitação de etringita deixa no meio cerca de 20mg/L, um teor muito acima do permitido pelo CONAMA (0,1mg/L) para rios de classe 2, por exemplo. Porém, é preciso se investigar a precipitação do referido HDL partindo de fontes de Mg e Al diferentes do nitrato, uma vez que o limite estabelecido para rios de classe 2 para esse ânion é de apenas 44mg/L (10mg(N)/L) (CONANA, 2005).
- ✓ Baseando-se na fórmula química da etringita ( $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$ ) e do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  ( $Mg_6Al_2((SO_4)_{0,5},(NO_3)_y)(OH)_z.nH_2O$ ), observa-se que para promover a remoção de uma quantidade fixa de íons sulfato, são necessárias quantidades relativamente bem mais altas de Mg e Al para formar o referido HDL do que o que seria necessário para formar a etringita, utilizando Ca e Al. Por exemplo, no caso da etringita, a partir de um mol de sulfato (96g), são necessários 80,2g de cálcio e 18g de alumínio. Já para precipitar o HDL do tipo ( $Mg_6Al_2((SO_4)_{0,5},(NO_3)_y)(OH)_z.nH_2O$ ) a partir de um mol de sulfato, são necessários 291,6g de magnésio e 108g de alumínio. Considerando que o processo de precipitação de etringita é um pouco mais eficiente que o processo de precipitação do HDL citado, a discrepância das quantidades de cada agente precipitante tende a aumentar. Logo, o processo de precipitação ora proposto, é indicado para o tratamento de efluentes que, além de ricos em sulfato, também contenham altos teores de Mg ou de Al. Para minimizar as quantidades gastas com sais desses metais, o processo de precipitação de sulfato pela formação de gipsita pode ser empregado como uma etapa de pré-tratamento.

Além disso, no presente trabalho, estudos de precipitação de etringita foram realizados visando à comparação dos dados de remoção de sulfato com os obtidos pelo processo de precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . Embora já se tenha na literatura da área o conhecimento (i) das principais condições operacionais para se alcançar os melhores índices de remoção de sulfato pela precipitação de etringita, assim como (ii) da sua caracterização, no presente estudo foi possível avaliar a influência do pH do meio, da temperatura e do tempo de contato na cristalinidade do produto sólido gerado. A partir desse estudo, concluiu-se que, na faixa de temperatura estudada (35°C a 70°C) e com os tempos de contato avaliados (30 minutos a 8 horas), a cristalinidade dos sólidos obtidos praticamente não

varia. Porém, ao investigar a formação de etringita em diferentes valores de pH, foi observado que o aumento da alcalinidade do meio (pH 10 e 12) favorece a cristalinidade do sólido formado. Tais dados contribuem com os conhecimentos sobre a estrutura desse composto, uma vez que pela primeira vez tais informações são reportadas.

## 7 – Contribuições originais ao conhecimento

Os dados obtidos com o desenvolvimento da presente tese agregam conhecimentos à área de tratamento de efluentes ricos em sulfato, em especial de águas de mina, uma vez que uma nova rota de remoção de sulfato a partir da técnica de precipitação foi investigada e apresentada. Até o momento, do que é reportado na literatura sobre o emprego da técnica de precipitação de sulfato a partir de águas de mina, observa-se que a precipitação de etringita e de gipsita são os métodos mais amplamente estudados e empregados industrialmente. Entretanto, embora muito eficiente, o processo de precipitação de etringita somente é viável em meios fortemente alcalinos, enquanto que a precipitação de gipsita é aplicável em uma faixa mais ampla de pH, mas é pouco eficiente.

A rota de precipitação estudada no presente trabalho promove a remoção dos íons sulfato pela sua precipitação na forma do HDL do tipo  $Mg_6Al_2(SO_{4(0.5)},NO_{3(y)})(OH)_z.nH_2O$ . Esse, assim como a precipitação de etringita e gipsita, é operacionalmente simples, rápido e pouco influenciado pela temperatura (até 70°C). Quando comparado à precipitação de etringita, o processo ora proposto apresenta a vantagem de ser aplicável em uma faixa bem mais ampla de pH (de 4 a 12) sem ter sua eficiência de remoção afetada, porém é um pouco menos eficiente. Enquanto, em batelada, a partir de 1800mg/L, pela precipitação de etringita foram observadas concentrações residuais de sulfato entre 160mg/L e 180mg/L, pela precipitação do HDL citado as concentrações residuais de sulfato foram próximas de 450mg/L. Além disso, pela precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e por  $Al^{3+}$ , observa-se que esse deixa no meio aquoso teores residuais de alumínio (próximo de zero mg/L) muito mais baixos que os observados pela precipitação de etringita (aproximadamente 20mg/L). Já em comparação com a precipitação de gipsita, o processo proposto no presente trabalho também se aplica em uma ampla faixa de pH e é muito mais eficiente, uma vez que, pela precipitação de gipsita, os teores residuais mínimos de sulfato são da ordem de 1200mg/L.

Quanto aos dados referentes à etringita, o presente trabalho contribui com os conhecimentos de caracterização dessa fase sólida, pois foi possível avaliar a influência do pH do meio, da temperatura e do tempo de contato entre os agentes precipitantes desse composto na sua

cristalinidade. Os resultados mostraram que a cristalinidade da etringita formada experimentalmente varia, principalmente, com o pH do meio e que essa sofre pouca alteração na faixa de temperatura estudada (35°C a 70°C) e de tempos de contato adotados (30 minutos a 8 horas) no presente estudo.

Além disso, os dados obtidos com a análise térmica da etringita produzida experimentalmente contribuem com a literatura da área com informações referentes à estabilidade térmica desse composto. A partir do aquecimento da etringita até 550°C, foi observado que a decomposição térmica desse composto ocorre subdividida em quatro eventos endotérmicos, para os quais foram propostas equações químicas para representar os fenômenos observados (basicamente desidratação da etringita pela (i) perda de água adsorvida e ligada e (ii) desidroxilação e o colapso da sua estrutura formando sulfato de cálcio e, provavelmente, aluminato de cálcio). Tais resultados apresentam relevância para a aplicação de cimentos e concretos que são empregados em altas temperaturas, uma vez que a etringita é uma importante fase sólida formada durante a reação de enrijecimento desses materiais.

## 8 – Sugestões para trabalhos futuros

A partir do desenvolvimento do presente trabalho, foram observados alguns aspectos na precipitação de etringita e do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  que merecem ser explorados de forma a aumentar a aplicabilidade e a eficiência dos mesmos. As sugestões de estudos futuros citadas a seguir podem contribuir com o conhecimento da área, esclarecendo (i) quais as principais características que os efluentes a serem tratados devem conter para que tais processos possam ser aplicados com eficiência e (ii) quais as condições de uso adequadas a cada processo, assim como suas restrições.

Para o estudo de precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  sugere-se:

- Investigar o uso de diferentes fontes do metal bivalente ( $Mg^{2+}$ ) e trivalente ( $Al^{3+}$ ) de forma a obter a combinação de sais que melhor favoreça o aumento da eficiência de remoção de íons sulfato presentes em meios aquosos.
- Avaliar diferentes proporções entre os agentes precipitantes  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$  de maneira a encontrar a condição em que as menores quantidades dos metais sejam necessárias para garantir a eficiência de remoção de sulfato pela precipitação do HDL formado por  $Mg^{2+}$  e por  $Al^{3+}$ .
- Avaliar quais íons podem de fato coabitar a região interlamelar juntamente com o íon sulfato, determinando a faixa de pH e de concentração dos ânions em meio aquoso nas quais tal fenômeno pode ocorrer.
- Avaliar em escala piloto o processo ora proposto combinando-o com a precipitação de gipsita como etapa de pré-tratamento.
- Realizar uma avaliação dos custos envolvidos no processo estudado em escala piloto, investigando as diferentes formas de precipitação do HDL em questão.
- Após a realização dos estudos sugeridos, seria interessante testar a eficiência do processo de precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  em drenagens de mina com diferentes composições químicas e pH.

Já para o estudo de precipitação de etringita é sugerido:

- Avaliar o efeito das variáveis tempo de contato, temperatura e agitação (adotando as faixas mais amplas possível) nas propriedades morfológicas e estruturais da etringita.

- Estudar a síntese de etringita a partir de diferentes fontes de cálcio e de alumínio, tanto em pH próximo de 8, quanto em  $\text{pH} \geq 10$ , de forma a encontrar as combinações de sais que elevem a eficiência de remoção de sulfato pela minimização da solubilidade da etringita pelo efeito do íon comum.
- Avaliar em escala de bancada a aplicação da precipitação de gipsita como etapa de pré-tratamento de efluentes ricos em sulfato que serão posteriormente tratados pela precipitação de etringita, usando a precipitação do HDL composto por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  como uma etapa de polimento do efluente para enquadrar os teores residuais de alumínio às normas determinadas pelo CONAMA (2005; 2011)
- Avaliar em escala piloto o processo que se mostrar mais eficiente.

## 9 – Principais resultados obtidos

### Artigo completo aceito para publicação em periódico:

- ✓ “*Kinetic and thermal decomposition of ettringite synthesized from aqueous solutions*”: De autoria de Damaris Guimarães, Victor A. Oliveira e Versiane A. Leão, esse artigo encontra-se aceito para publicação na revista “*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*”. Nesse trabalho, são apresentados (i) um estudo cinético das etapas de decomposição térmica da etringita e (ii) a caracterização dos produtos obtidos em cada etapa de decomposição térmica ocorrida. A carta de aceite desse trabalho pode ser consultada no item 11.2 da presente tese.

### Artigos completos em fase de preparação para serem submetidos a periódicos da área:

- ✓ “*Precipitation of a layered double hydroxide composed by  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$  to remove sulfate ions from aqueous solutions*”: Com autoria de Damaris Guimarães, Natasha C. M. da Rocha, Rafaela A. P. de Moraes, Rosa M. F. Lima, Geraldo M. da Costa e Versiane A. Leão, esse artigo encontra-se em fase de correção para ser submetido à revista “*Journal of Hazardous Materials*”. No mesmo, são reportados os principais dados obtidos no presente trabalho referentes aos ensaios (i) de remoção de sulfato (batelada e sistema contínuo) a partir da precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  ( $Mg_6Al_2((SO_4)_{0,5}(NO_3)_y)(OH)_z.nH_2O$ ) e (ii) de caracterização dos sólidos obtidos experimentalmente.
- ✓ “*Estudos cinéticos e termodinâmicos de remoção de sulfato por troca aniônica interlamelar em hidrotalcitas do tipo  $Mg_6Al_2(NO_3)_x(OH)_{16}.nH_2O$  e  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$* ”. De autoria de Damaris Guimarães, Luiza B. Carvalho, Andreia D. B. P. Resende e Versiane A. Leão. Nesse, serão apresentados os dados obtidos com o estudo da troca iônica interlamelar dos íons  $NO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$  presentes, respectivamente nas hidrotalcitas do tipo  $Mg_6Al_2(NO_3)_x(OH)_{16}.nH_2O$  e  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$  pelo íon sulfato. Para isso, ensaios em batelada foram

realizados para determinar eficiência de remoção de sulfato alcançada por cada hidrotalcita estudada, assim como investigar a cinética e a termodinâmica do processo de troca aniônica interlamelar apresentado. Além disso, nesse artigo, também serão apresentados os dados de caracterização das hidrotalcitas antes e após serem submetidas aos ensaios de remoção de sulfato.

**Resumos publicados em anais de congresso:**

Os resumos listados a seguir foram produzidos durante o desenvolvimento do presente trabalho:

- ✓ MORAIS, R. A. P.; GUIMARÃES, D.; LEAO, V. A. “*Seleção de agentes precipitantes para remoção de sulfato em meio ácido*”. In: “*XX Seminário de Iniciação Científica da UFOP - Encontro de saberes*”, 2012, Ouro Preto, MG. Anais do XX Seminário de Iniciação Científica da Universidade Federal de Ouro Preto, 2012.
- ✓ GUIMARÃES, D.; MORAIS, R. A. P.; LEAO, V. A. “*Sulfate removal by its precipitation with different precipitating compounds*” In: XII “*Brazilian MRS Meeting - XII Encontro da SBPMat*” - Sociedade Brasileira de Materiais, 2013, Campos do Jordão - SP. XII Brazilian MRS Meeting - XII Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Materiais, 2013.
- ✓ MORAIS, R. A. P.; ROCHA, N. C. M.; GUIMARÃES, D.; LEAO, V. A. “*Precipitação de sulfato através da formação da etringita e hidrotalcita composta por Mg-Al-SO<sub>4</sub>*.” In: “*XXI Seminário de Iniciação Científica da UFOP - Encontro de Saberes*”, 2013, Ouro Preto - MG. XXI Seminário de Iniciação Científica da UFOP - Encontro de Saberes, 2013.
- ✓ ROCHA, N. C. M.; CARVALHO, L. B.; GUIMARÃES, D.; LEAO, V. A. “*Remoção de sulfato através da formação de etringita e hidrotalcita para tratar efluentes ácidos do setor mineiro-metalúrgico*” In: “*XXII Seminário de Iniciação Científica da UFOP - Encontro de Saberes*”, 2014, Ouro Preto. Anais do XXII Seminário de Iniciação Científica da UFOP - Encontro de Saberes, 2014.

**Co-orientações de iniciação científica:**

- ✓ Rafaela Aparecida Pedro de Moraes (aluna de Engenharia Metalúrgica - UFOP). Título do projeto: SELEÇÃO DE AGENTES PRECIPITANTES CAPAZES DE PRECIPITAR SULFATO EM MEIO ÁCIDO E CARACTERIZAÇÃO DAS FASES FORMADAS. Período: 2011 - 2012.
  
- ✓ Rafaela Aparecida Pedro de Moraes (aluna de Engenharia Metalúrgica - UFOP). Título do projeto PRECIPITAÇÃO DE SULFATO ATRAVÉS DA FORMAÇÃO DA ETRINGITA E HIDROTALCITA COMPOSTA POR Mg-Al-SO<sub>4</sub>. Período: 2012 - 2013.
  
- ✓ Natasha Cristina Machado da Rocha (aluna de Engenharia Metalúrgica - UFOP). Título do projeto: PRECIPITAÇÃO DE SULFATO ATRAVÉS DA FORMAÇÃO DA ETRINGITA E HIDROTALCITA COMPOSTA POR Mg-Al-SO<sub>4</sub>. Período: 2013-2014.
  
- ✓ Luiza Barcelos Carvalho (aluna de Engenharia Metalúrgica - UFOP). Título do projeto: ADSORÇÃO DE SULFATO EM HIDROTALCITAS. Período: 2014.
  
- ✓ Andreia De-Lazzari Bicalho Peixoto Resende (aluna de Engenharia Metalúrgica - UFOP). Título do projeto: ADSORÇÃO DE SULFATO EM HIDROTALCITAS. Período: 2014.

## 10 -Referências bibliográficas

- ACERO, P.; AYORA, C.; TORRENTÓ, C.; NIETO, J. M. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosita. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 4130-4139, 2006.
- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, v. 14, p. 1139-1145, 2006.
- AL-TARAZI, M.; HEESINK, A. B. M.; AZZAM, M. O. J.; YAHYA, S. A.; VERSTEEG, G. F. Crystallization kinetics of ZnS precipitation; an experimental study using the mixed-suspension-mixed-product-removal (MSMPR) method. *Crystal Research Technology*, v. 39, n. 8, p. 675-685, 2004.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; NUGTEREN, H. W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. *Water Research*, v. 39, p. 65-72, 2005.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; NUGTEREN, H. W. Emission reduction of aluminium anodising industry by production of  $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$  hydrotalcite type compound. *Chemosphere*, v. 62, p. 155-162, 2006.
- BARNETT, S. J.; MACPHEE, D. E.; LACHOWSKI, E. E.; CRAMMOND, N. J. XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite. *Cement and Concrete Research*, v. 32, p. 719-730, 2002.
- BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 8527-8534, 1996.
- BENATTI, C. T.; TAVARES, C. R. G.; LENZI, E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 504-511, 2009.

- BERNARDO, A. Determinação da cinética de cristalização em diferentes escalas visando o projeto de um cristalizador em batelada utilizando o sistema Monopentaeritritol – água como modelo. 2007. 231 páginas. Tese de doutorado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2007.
- BIGHAM, J. M.; SCHWERTMANN, U.; TRAINA, S. J.; WINLAND, R. L.; WOLF, M. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 2111-2121, 1996.
- BÖKE, H.; AKKURT, S. Ettringite formation in historic bath brick–lime plasters. *Cement and Concrete Research*, v. 33(9), p. 1457-64, 2003.
- BORMA, L. S.; SOARES, P. S. M. Drenagem Ácida e Gestão de Resíduos Sólidos de Mineração. In: Roberto B. E. Trindade; Olavo Barbosa Filho. (Org.). *Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1ª Ed., p. 243-266. 2002.
- BOWELL, R. J. A review of sulfate removal options for mine waters. In: Jarvis, A. P.; Dudgeon, B. A.; Younger, P. L.: *Mine Water 2004 – Proceedings of International Mine Water Association Symposium 2*, v. 2, p. 75-91, 2004.
- BROUGH, C. P.; WARRENDER, R.; BOWELL, R. J.; BARNES, A.; PARBHAKAR-FOX, A. The process mineralogy of mine wastes. *Minerals Engineering*, v. 52, p. 125-135, 2013.
- CADORIN, L. M. Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido. 2008. 119 páginas. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – UFRGS, 2008.
- CARDOSO, L. P. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub>. 2002. 107 páginas. Dissertação de mestrado - Programa

de Pós-graduação em Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP: Ribeirão Preto, 2002.

CARMONA-QUIROGA, P. M.; BLANCO-VARELA, M. T. Ettringite decomposition in the presence of barium carbonate. *Cement and Concrete Research*, v. 52, p. 140-148, 2013.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, p. 172-301, 1991.

CILIBERTO, E.; IOPPOLO, S.; MANUELLA, F. Ettringite and thaumasite: A chemical route for their removal from cementitious artefacts. *Journal of Cultural Heritage*, v. 9(1), p. 30-37, 2008.

CODY, A. M.; LEE, H.; CODY, R. D.; SPRY, P. G. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 869-881, 2004.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução 357 de 17 de março de 2005.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução 430 de 13 de maio de 2011.

CONSTANTINO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. Basic properties of  $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$  layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions. *Inorganic Chemistry*, v. 34, 883-892, 1995.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Anion Exchange in Layered Double Hydroxides by Surfactants' Salt formation. *Journal of Materials Chemistry*, v. 10, p. 1337-1343, 2000.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Química Nova*, v. 21(3), p. 300-311, 1998.

- DEMOPOULOS, G. P. Aqueous precipitation and crystallization for the particulate solids with desired properties. *Hydrometallurgy*, v. 96, p. 199-214, 2009.
- DOYE, I.; DUCHESNE, J. Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. *Applied Geochemistry*, v. 18, p. 1197-1213, 2003.
- ELISEEV, A. A.; LUKASHIN, A. V.; VERTEGEL, A. A., TARASOV, V. P.; TRET'YAKOV, Y. D. A Study of Crystallization of Mg–Al Double Hydroxides. *Doklady Chemistry*, v. 387, p. 777-781, 2002.
- FEITKNECHT, W. Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basisehen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. *Helvetic Chimica Acta*, v. 25, p. 131-137, 1942.
- FENG, D.; ALDRICH, C.; TAN, H. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. *Minerals Engineering*, v. 13, n° 6, p. 623-642, 2000.
- FERREIRA, B. C. S. Precipitação química de sulfato contido em efluentes líquidos gerados no setor minero-metalúrgico. 2010. 131 páginas. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos - PROAMB - UFOP, 2010.
- FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GHEHO, C. Layered double hydroxides. *Handbook of Clay Science*, v. 1, p. 1021-1095, 2006.
- FROST, R. L.; ERIKSON, K. L. Decomposition of the synthetic hydrotalcites mountkeithite and honessite – a high resolution thermogravimetric analysis and infrared emission spectroscopic study. *Thermochimica Acta*, v. 421, p. 51-58, 2004.
- FROST, R. L.; MUSUMECI, A. W.; BOSTROM, T.; ADEBAJO, M. O.; WEIER, M. L.; MARTENS, W. Thermal decomposition of hydrotalcite with chromate, molybdate or sulphate in the interlayer. *Thermochimica Acta*, v. 429, p. 179-187, 2005.

- GALLAGHER, P. K.; SANDERS, J. P. Kinetic analysis using simultaneous TG/DSC measurements Part I: decomposition of calcium carbonate in argon. *Thermochimica Acta*, v. 6941, p. 1-14, 2002.
- GALWEY, A. K. Structure and order in thermal dehydrations of crystalline solids. *Thermochimica Acta*, v. 355(1-2), p. 181-238, 2000.
- GARSIDE, J.; MERMANN, A.; NYVLT, J. Measurement of crystal growth and nucleation rates. Rugby: Institution of Chemical Engineers (AIChE). 2ª Edição. 2002. 202 p.
- GELDENHYUS, A. J.; MAREE, J. P.; BEER, M.; HLABELA, P. An integrated limestone/lime process for partial sulfate removal. *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, v. 103, p. 345-354, 2003.
- GILLMAN, G. P.; NOBLE, M. A.; RAVEN, M. D. Anion substitution of nitrate-saturated layered double hydroxide of Mg and Al. *Applied Clay Science*, v. 38, p. 179-186, 2008.
- GIULIETTI, M.; CEKINSKI, E.; SECKLER, M. M.; DERENZO, S.; RE, M. I. Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. *Brazilian Journal of Chemical Engineering (Impresso)*, Campinas, v. 18, n. 4, p. 423-440, 2001.
- GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Applications of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, v. 42, p. 1343-1368, 2008.
- GOH, K. H.; LIM, T. T. Influences of co-existing species on the sorption of toxic oxyanions from aqueous solution by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, p. 401-408, 2010.
- GONÇALVES, C. F. *Novos Materiais: Síntese, crescimento e propriedades físicas*. 2005. 123 páginas. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-graduação em Física/Ensino – Universidade do Moinho.

- HANSEN, H. C. B.; TAYLOR, R. M. The use of glycerol intercalates in the exchange of  $\text{CO}_3^{2-}$  with  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  or  $\text{Cl}^-$  in pyroaurite-type compounds. *Clay Minerals*, v. 26, p. 311-327, 1991.
- HAMMARSTROM, J. M.; SEAL II, R. R.; MEIER, A. L.; KORNFELD, J. M. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in eastern US: recycling of metals and acidity in superficial environments. *Chemical Geology*, v. 215, p. 407-431, 2005.
- HOSNI, K.; SRARA, E. Simplified synthesis of layered double hydroxide using a natural source of magnesium. *Applied Clay Science*, v. 43, p. 415-419, 2009.
- HUG, S. J. In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 188, p. 415-422, 1996.
- INACIO, J.; TAVIOT-GHÉHO, C.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, v. 18, p. 255-264, 2001.
- INAP - International Network for Acid Prevention: Treatment of sulphate in mine effluents - Lorax Environmental. Outubro, 2003. 129 p.
- INAP - International Network for Acid Prevention: Development of the Global Acid Rock Drainage Guide. 2010. Disponível em: [http://www.gardguide.com/index.php/Main\\_Page](http://www.gardguide.com/index.php/Main_Page), acessado em abril de 2013.
- JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, v. 338, p. 3-14, 2005.
- KARTHIKEYAN, K. G.; ELLIOTT, H. A.; CHOROVER, J. Role of surface precipitation in copper sorption by the hydrous oxides of iron and aluminum. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 72-78, 1999.

- KONTOPOULOS, A. Acid mine drainage control. In: Effluent treatment in the mining industry. Castro, S. H., Vergara, F., Sánchez, M. A. (Eds). University of Concepción, 1998.
- KUN, L. E. A report on the reduction of the sulphate content of acid mine drainage by precipitation with barium carbonate. Internal Report, Anglo American Research Laboratories. Project n° D/3/W/1. 1972.
- LAUBSHER, C.; PETERSEN, F.; SMIT, J. Treatment of acid mine drainage through chemical precipitation. XXII International Minerals Process Congress, p. 1814-1820, 2003.
- LEA, F. M. The Chemistry of Cement and Concrete. 4th ed. London: Edward Arnold Publishing; 2003.
- LEÃO, V. A. Efeito de impurezas na precipitação do gesso. 1993. 182 páginas. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas –UFMG.
- LEAO, V. A.; GUIMARÃES, D.; BERTOLINO, S. M.; FERREIRA, B. C. S.; SILVA, A. M. Comparing technologies for sulphate removal from mine waters. Proceedings of 7th International Symposium Hydrometallurgy, 2014. Victoria, Canadá. v. II, p. 583-592, 2014.
- LEE, J. T.; KEENER, T. C.; KNODERER, M.; KHANG, S. J. Thermal decomposition of limestone in a large scale thermogravimetric analyzer. *Thermochimica Acta*, v. 213, p. 223-240, 1993.
- LEE, G.; BIGHAM, J. M.; FAURE, G. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 569-581, 2002.
- LENS, P.; MASSONE, A.; ROZZI, A.; VERSTRAETE, W. Effect of sulfate concentration and scraping on aerobic fixed biofilm reactors. *Water Research*, v. 29, n° 3, p. 857-870, 1995.

- LI, L.; STANFORTH, R. Distinguishing adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 230, p. 12-21, 2000.
- MACKIE, A.; BOILARD, S.; WALSH, M. E.; LAKE, C. B. Physicochemical characterization of cement kiln dust for potential reuse in acidic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, p. 283-291, 2010.
- MADZIVIRE, G.; PETRIK, L. F.; GITARI, W. M.; OJUMU, T. V.; BALFOUR, G. Application of coal fly ash to circumneutral mine waters for the removal of sulphates as gypsum and ettringite. *Minerals Engineering*, v. 23, p. 252-257, 2010.
- MAREE, J. P.; DU PLESSIS, P.; VAN DER WALT, C. J. Treatment of acidic effluents with limestone instead of lime. *Water Science Technology*, v. 26 (1-2), p. 345-355, 1992.
- MAREE, J. P.; BEER, M.; STRYDOM, W. F.; CHRISTIE, A. D. M. Limestone neutralisation of acidic effluent, including metal and partial sulphate removal. *Proceedings of the 1998 Symposium of International Mine Water Association, Johannesburg, South Africa, 1998.*
- MAREE, J. P.; DU PLESSIS, P. Neutralisation of acid mine water with calcium carbonate. *Water Science Technology*, v. 26(9), p. 285-196, 1994.
- MAREE, J. P.; VAN TONDER, G. J.; MILLARD, P.; ERASMUS, T. C. Pilot-scale neutralisation of underground mine water. *Water Science Technology*, v. 34(10), p. 141-149, 1996.
- MAREE <sup>a</sup>, J. P.; BEER, M.; STRYDOM, W. F.; CHRISTIE, A. D. M.; WAANDERS, F. B. Neutralizing coal mine effluent with limestone to decrease metals and sulphate concentrations. *Mine Water and the Environment*, v. 23, p. 81-86, 2004.
- MAREE <sup>b</sup>, 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 the Environment*, vol. 23(4), p. 195-200, 2004.
- MILLANGE, F.; WALTON, R. I.; LEI, L.; O'HARE, D. Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the layered double hydroxide  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Chemistry Materials*, v. 12, p. 1990-1994, 2000.
- MIYATA, S.; OKADA, A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties – The systems  $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}$  and  $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-CrO}_4^{2-}$ . *Clay and Clay Minerals*, v. 25, p. 14-18, 1977.
- MIYATA, J. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clay and Clay Minerals*, v. 28, p. 20-56, 1980.
- MIYATA, J. Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clay and Clay minerals*, v. 31, p. 305-311, 1983.
- MYNENI, S. C. B. Oxyanion–mineral surface interactions in alkaline environments:  $\text{AsO}_4$  and  $\text{CrO}_4$  sorption and desorption in ettringite. 1995. Dissertação de mestrado. The Ohio State University.
- NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 3rd ed., Wiley Interscience, New York, 1977.
- NEVETALO, L. M.; MEER, T. V. D.; MARTIKAINEN, M.; MAKINEM, A. E.; TANNINEM, J. Enhanced ettringite process – A novel solution for sulfate removal. *Proceedings of 7th International Symposium Hydrometallurgy 2014*. v. II, p. 593-605, 2014.
- NUNES, D. G.; SOARES, A. C.; ROSA, J. J.; RUBIO, J. Remoção de íons sulfato de águas de drenagem ácida de carvão por precipitação química. In: *XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, p. 591-598, 2004.

- NÝVLT, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTI, M. *Cristalização*. São Carlos, SP: Editora UFSCar, 2001.
- OLFS, H. W.; TORRES-DORANTE, L. O.; ECKELT, R.; KOSSLICK, H. Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. *Applied Clay Science*, v. 43, p. 459-464, 2009.
- PALMER, S. J.; GRAND, L. M.; FROST, R. L. The synthesis and spectroscopic characterization of hydrotalcite formed from aluminate solutions. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 79, p. 156-160, 2011.
- PARBHAKAR-FOX, A.; LOTTERMOSER, B. G. A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Minerals Engineering*, v. 82, p. 107-124, 2015.
- PERKINS, R. B.; PALMER, C. D. Solubility of ettringite ( $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) at 5–75°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63 (13-14), p. 1969-1980, 1999.
- PINA, P.; SOUZA, A. D.; RUTKOWSKI, E. S.; MAGALHÃES, J. A. Avaliação de tecnologias para remoção de sulfato presente em efluente da VMZ TM. In: XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios de Metalurgia Extrativa, 2011, Salvador - Bahia. *Anais do XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios de Metalurgia Extrativa*, p. 1365-1374, 2011.
- PRADO, J. R.; VYAZOVKIN, S. Activation energies of water vaporization from the bulk and from laponite, montmorillonite, and chitosan powders. *Thermochimica Acta*, v. 524, p. 197-201, 2011.
- POTGIETER-VERMAAK, S. S.; POTGIETER, J. H.; MONAMA, P.; GRIEKEN, R. V. Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. *Minerals Engineering*, v. 19, p. 454-462, 2005.

- REIS, M. J. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas. 2009. 111 páginas. Tese de doutorado em Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP/São Paulo.
- RIBEIRO, C. Intercalação de ânion Enalaprilato em hidróxido duplo lamelar recoberto com xiloglucana: estudos de liberação *in vitro*. 2008. 79 páginas. Dissertação de mestrado em Química - Universidade Federal do Paraná.
- RUBIO, J.; SILVA, R. D. R. Separação e remoção de íons de sulfato de efluentes ácidos da indústria do carvão. *Hydro (São Paulo)*, v. 7 (novembro), p. 48-53, 2012.
- SILVA, A. M.; LIMA, R. M. F.; LEÃO, V. A. Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 221-222, p. 45-55, 2012.
- SILVA, F. D. R. Precipitação de níquel e cobre por íons sulfeto para tratamento de efluentes industriais. 2011. 103 páginas. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais – REDEMAT.
- SILVA, R.; CADORIN, L.; RUBIO, J. Sulphate ions removal from an aqueous solution: I. Coprecipitation with hydrolysed aluminum-bearing salts. *Minerals Engineering*, v. 23, p. 1220-1226, 2010.
- SILVEIRA, A. N.; SILVA, R. D. R.; RUBIO, J. Técnicas para tratamento e alternativas de reuso de águas ácidas de minas de carvão. III Workshop Gestão e Reuso de Água na indústria, Florianópolis, Santa Catarina, p. 1-6, 2007.
- SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 1785-1803, 2014.

- SINGH, G. Best management practices of responsible mining. Proceedings of International Conference on Advanced Technology in Exploration and Exploitation of Minerals, Jodhpur, 2009.
- SOBRAL, L. G. S.; OLIVEIRA, D. M.; SOUZA, C. E. G. Biohydrometallurgical processes: a practical approach. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.
- SWANEPOEL, H. Sulphate removal from industrial effluents through barium sulphate precipitation. 2011. 208 páginas. Dissertação de mestrado – North-West University – South Africa, 2011.
- TAIT, S.; CLARKE, W. P.; KELLER, J.; BATISTONE, D. J. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallization. *Water Research*, v. 43, p. 762-772, 2009.
- TEIXEIRA, T. P. F. Avaliação da eficiência do uso de hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluentes de indústria têxtil. 2011. 111 páginas. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Ouro Preto.
- THEISS, F. L.; COUPERTHWAITE, S. J.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. A review of the anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 417, p. 356-368, 2014.
- TOLONEN, E. T.; RAMO, J.; LASSI, U. The effect of magnesium on partial sulfate removal from mine water as gypsum. *Journal of Environmental Management*, v. 159, p. 143-146, 2015.
- TOLONEM, E. T.; SARPOLA, A.; HU, T.; RAMO, J.; LASSI, U. Acid mine drainage treatment using by-products from quicklime manufacturing as neutralization chemicals. *Chemosphere*, v. 117, p. 419-429, 2014.
- TSUJI, M.; IKEDA, Y.; SAZARASHI, M.; YAMAGUCHI, M.; MATSUNAMI, J.; TAMAURA, Y. *Materials Research Bulletin*, v.35, p.2109-2121, 2000.

TSUNASHIMA A.; HIBINO Welcome to Hydrotalcite-like Compounds Research Group-NIRE. "National Institute for Resources and Environment Materials Processing Dept. Siliceous Materials Div. Disponível em: [http://www.nire.go.jp/-silicalsi/talcit\\_e.htm](http://www.nire.go.jp/-silicalsi/talcit_e.htm), acessado em fevereiro de 2013.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, v. 41(1-3), p. 53-71, 1998.

van ROSMALEN, G. M.; WITKAMP, G. J. (a) Primary nucleation. *Cursos de processos de cristalização e precipitação industriais*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, IPT, São Paulo.

VIEIRA, A. C. Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos lamelares, 2009, p 109. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Ouro Preto.

WHO. World Health Organization. Concise International Chemical Assessment Document 33: Barium and barium compounds, 2001.

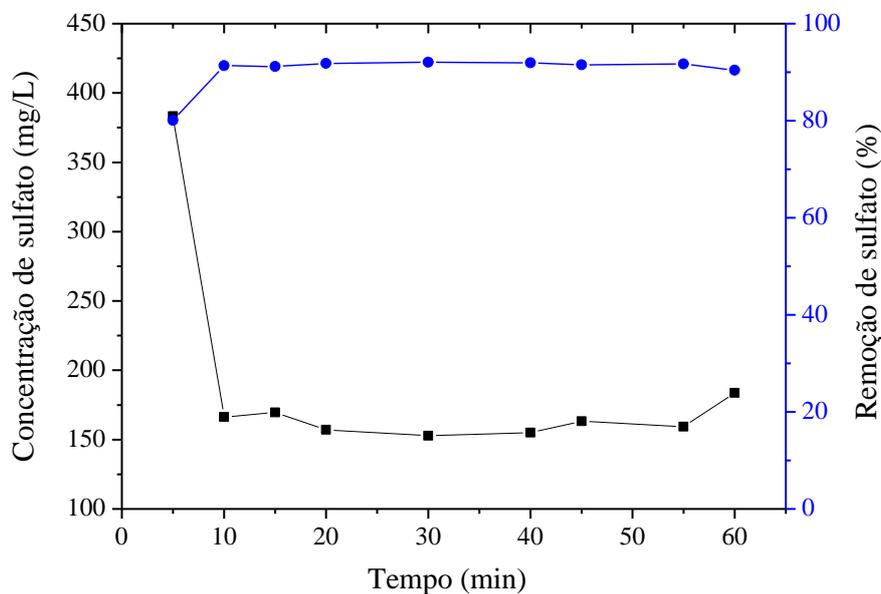
WHO. World Health Organization. Sulfate in Drinking water - Background for development of WHO Guidelines for drinking water quality, 2004.

WHO. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. 4<sup>th</sup> edition. Geneva. p. 227, 2011.

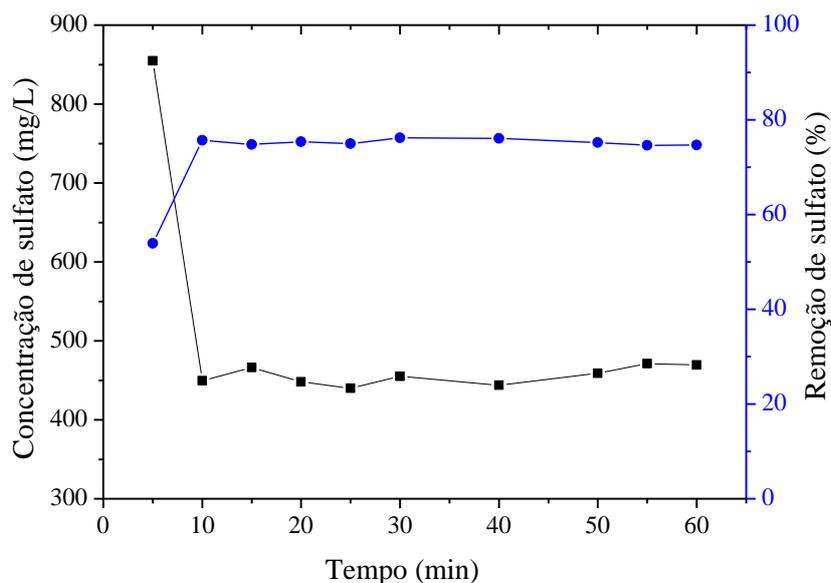
## 11 - Apêndice

### 11.1 – Curvas cinéticas referentes aos ensaios de determinação dos tempos de residência adotados nos experimentos em sistema contínuo de precipitação de etringita e do HDL composto por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$

Nas Figuras 11.1 e 11.2, são apresentadas as curvas cinéticas referentes aos ensaios de determinação dos tempos de residência que foram empregados, respectivamente, nos testes de precipitação de etringita e do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  realizados em sistema contínuo.



**Figura 11.1:** Concentração de sulfato e os respectivos índices de remoção, observados no ensaio cinético determinação do tempo de residência que foi empregado em sistema contínuo na precipitação de etringita. Concentrações iniciais no meio reacional:  $SO_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $Ca^{2+} = 1500\text{mg/L}$  e  $Al^{3+} = 340\text{mg/L}$ , Temperatura:  $26 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 11,5 \pm 0,2$ .



**Figura 11.2:** Concentração de sulfato e os respectivos índices de remoção, observados no ensaio cinético determinação do tempo de residência que foi empregado em sistema contínuo na precipitação do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . Concent. iniciais no meio reacional:  $SO_4^{2-} = 1800\text{mg/L}$ ,  $Mg^{2+} = 2700\text{mg/L}$  e  $Al^{3+} = 1010\text{mg/L}$ , Temperatura:  $26 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 11,5 \pm 0,2$ .

Conforme pode ser visto nas Figuras 11.1 e 11.2, tanto nos ensaios de precipitação de etringita quanto do HDL composto por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  a concentração de sulfato no meio aquoso se estabilizou após decorridos 10 minutos de duração dos respectivos ensaios, resultando respectivamente na remoção de sulfato de aproximadamente 90% e 75%. Esses dados indicam que o tempo de residência a ser adotado em sistema contínuo nos ensaios de precipitação de ambas as fases sólidas é de 10 minutos.

### **11.2 –Carta de aceite de publicação do artigo “*Kinetic and thermal decomposition of ettringite synthesized from aqueous solutions*” no periódico “*Journal of thermal analysis and calorimetry*”**

Neste item, encontra-se a carta de aceite de publicação do artigo intitulado “*Kinetic and thermal decomposition of ettringite synthesized from aqueous solutions*”, o qual foi elaborado durante o desenvolvimento da presente tese, sendo uma das contribuições originais ao conhecimento obtida a partir desse trabalho.

## View Letter

[Close](#)

**Date:** 15-01-2016  
**To:** "Damaris Guimarães" guimaraes.damaris@yahoo.com.br  
**From:** "Imre Miklós Szilágyi" imre.szilagyi@mail.bme.hu  
**Subject:** JTAC: Your manuscript entitled Kinetic and thermal decomposition of ettringite synthesized from aqueous solutions

---

Ref.: Ms. No. JTAC-D-15-00466R2  
Kinetic and thermal decomposition of ettringite synthesized from aqueous solutions  
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Dear Dr. Guimarães,

I am pleased to tell you that your work has now been accepted for publication in Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

Thank you for submitting your work to this journal.

With kind regards,

Dr. Imre Miklós Szilágyi  
Deputy Editor-in-Chief  
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Reviewer #2: Accept

The comments have been uploaded in a separate file.

---

There is additional documentation related to this decision letter. To access the file(s), please click the link below. You may also login to the system and click the 'View Attachments' link in the Action column.

\*\*\*\*\*