

# TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO SULFATO EM SISTEMA CONTÍNUO – DETERMINAÇÃO DE TAXAS DE NUCLEAÇÃO E DE CRESCIMENTO

B. C. S. Ferreira<sup>1,3</sup>, Rosa M. F. Lima<sup>2</sup>, V. A. Leão<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFOP.

<sup>2</sup>Laboratório de propriedades interfaciais, Departamento de Engenharia de Minas – UFOP.

<sup>3</sup>Laboratório de Bio&Hidrometalurgia, Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais – UFOP; Campus Morro do Cruzeiro, s.n. Laboratório de Bio&Hidrometalurgia Campus Morro do Cruzeiro, s.n. 35400-000 Ouro Preto, MG. Tel: +55.31.3559.1102 Fax: +55.31.3559.1561

## RESUMO

Foi modelada a precipitação de etringita em sistema contínuo para determinação das taxas de crescimento e nucleação aplicando-se o modelo de cristalização no reator MSMR. Os resultados mostraram taxas de nucleação e de crescimento da ordem de  $10^6$  cristais/m<sup>3</sup>.s e de  $10^{-9}$ m/s, respectivamente. Foi possível reduzir a concentração de sulfato para os valores requeridos pela legislação CONAMA 357 para tempos de residência da ordem de 30min.

**PALAVRAS-CHAVE:** sulfato, etringita, reator MSMR, taxas de crescimento, taxas de nucleação.

## 7. INTRODUÇÃO

O processo de precipitação química para o tratamento de efluentes líquidos é utilizado devido ao seu manejo simples e custo relativamente baixo (dependendo dos reagentes químicos utilizados no processo). No tratamento da drenagem ácida de minas (DAM), a prática mais comum consiste no tratamento dos altos níveis de sulfato e de metais dissolvidos por neutralização com reagentes alcalinos (cal ou carbonato de cálcio) o que resulta na precipitação de metais como o ferro e alumínio, como seus respectivos hidróxidos, e de sulfato na forma de gipsita  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Cadorin, 2008). Este tratamento reduz os teores de metais pesados do efluente aos níveis aceitáveis pelos órgãos ambientais brasileiros, porém o teor de sulfato permanece em torno de 1200mg/L, o que excede a concentração permitida de 250mg/L para corpos receptores de classe II. Processos como o SAVIMIM, elevam o pH para a faixa de pH entre 11,4 e 12,4, com a adição de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , para a precipitação de etringita (INAP, 2003). Nesse processo, a concentração de sulfato é reduzida para valores abaixo de 250mg/L, o que atende a legislação ambiental.

A etringita é um hidróxido duplo lamelar (HDL) formado por cálcio, alumínio e sulfato, estável em solução alcalina, que possui uma boa sedimentação e cinética de precipitação rápida, o que favorece sua aplicação em escala industrial (Silveira *et al.*, 2008). Este material é formado por camadas de hidróxidos duplos e espécies aniônicas interlamelares (Vaccari, 1998). São produzidas através de precipitação controlada em soluções aquosas salinas contendo cátions de cálcio e alumínio, íons sulfato e um agente capaz de elevar o pH (Cavani *et al.*, 1991).

Em sistema contínuo, as taxas de nucleação e de crescimento dos cristais de etringita podem ser facilmente determinadas a partir da distribuição de tamanho dos cristais (CSD). São obtidas através de um balanço populacional aplicado ao reator de mistura perfeita, conhecido como modelo do reator MSMPR (*mixed suspension mixed product removal*) (Randolph e Cise, 1972).

Em um cristalizador de mistura perfeita tem-se: (i) operação contínua: operação em regime estacionário em condições de supersaturação constante; (ii) suspensão agitada: cristalizador idealmente agitado sem classificação interna; (iii) remoção agitada do produto: remoção do produto sem classificação; (iv) volume do cristalizador constante. Essas considerações levam à seguinte expressão do balanço populacional para a faixa de tamanho  $L_1$  a  $L_2$ :

$$n_1 V G_1 \Delta t = n_2 V G_2 \Delta t + Q n \Delta L \Delta t \quad (1)$$

Onde Q é a taxa de alimentação ou descarga volumétrica, n é a densidade média da população (número de partículas/ $\text{m}^3 \cdot \text{m}$ ),  $n_i$  é a densidade da população para tamanho i, V é o volume do reator ( $\text{m}^3$ ),  $G_i$  é a taxa de crescimento linear (m/s) para o tamanho i,  $\Delta L$  é o intervalo de tamanho  $L_1$  a  $L_2$  e  $\Delta t$ , o intervalo de tempo em segundos. O termo  $n_1 V G_1 \Delta t$  representa o número de cristais crescendo e alcançando a faixa de tamanho  $L_1$  a  $L_2$  no intervalo de tempo ( $\Delta t$ ), o termo  $n_2 V G_2 \Delta t$ , indica o número de cristais crescendo e saindo da faixa de tamanho  $L_1$  a  $L_2$  e  $Q n \Delta L \Delta t$  o número de cristais na faixa de tamanho  $L_1$  a  $L_2$  removidos do cristalizador (Leão, 1993).

Reescrevendo a equação 1, chega-se a seguinte expressão:

$$V(G_2 n_2 - G_1 n_1) + Q n \Delta L = 0 \quad (2)$$

Aplicando o limite a essa equação, tem-se:

$$V \left[ \frac{d(nG)}{dL} \right] + nQ = 0 \quad (3)$$

Assumindo-se que:

(i) O tempo médio de residência,  $\tau$ , seja igual a  $V/Q$ ; (ii) a taxa de crescimento seja independente do tamanho do cristal; (iii) não há dispersão na taxa de crescimento; (iv) não haja aglomeração dos cristais; (v) não há quebra dos cristais; (vi) Os núcleos surgem a  $L_1=0$ .

A equação (2.35) assume a forma:

$$G \frac{dn}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (4)$$

Integrando a equação e chamando  $n_0$  à densidade populacional de partículas de tamanho zero (núcleos):

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^l \frac{dL}{G\tau} \quad \text{ou} \quad (5)$$

$$n(l) = n_0 \exp(-l/G\tau) \quad (6)$$

De acordo com a equação 6, através do gráfico logaritmo neperiano da densidade populacional versus o tamanho dos cristais, obtém-se uma linha reta de com inclinação igual a  $(-1/G\tau)$  e intercepto em  $n_0$ . Desta forma, determina-se a taxa de crescimento desde que se conheça o valor de do tempo médio de residência ( $\tau$ ).

A taxa de nucleação ( $B_0$ ) para os núcleos de tamanho “0” é:

$$B_0 = n_0 G \quad (7)$$

Neste trabalho, foi estudada a precipitação contínua de sulfato na forma de etringita, visando-se determinar as taxas de nucleação e de crescimento.

## 8. MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos em sistema contínuo para a precipitação de sulfato foram realizados nas seguintes condições: (i) temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ), (ii) pH na faixa de 10,2-12 e (iii) tempo de residência igual a 30 ou 60 min. Os reagentes hidróxido de cálcio, hidróxido de alumínio, sulfato de sódio, utilizados nos ensaios foram fornecidos pela Synth, possuindo grau de pureza analítico e sua concentração é apresentada na tabela I.

Para a realização dos ensaios, foi preparada uma solução sintética de sulfato (1500mg/L) e alumínio, obtido a partir do hidróxido de alumínio e ácido sulfúrico/sulfato de sódio, na faixa de pH entre 1,8 e 2. Preparou-se também solução estoque de hidróxido de cálcio. Estas soluções foram alimentadas com o auxílio de bombas peristálticas da marca Milan, modelo 628, com vazões iguais a  $4,5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (cada fluxo) para tempo de residência de 60 min e  $9,5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (cada fluxo) para tempos de residência de 30min, a um reator em contínuo munido de agitação magnética. A este reator, adicionou-se também uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), com vazão igual a  $1,0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivamente para os tempos de residência de 30min e 60min. A finalidade desta adição foi a de manter o pH do sistema na faixa de estabilidade para a formação da fase mineral em estudo e que compreende os valores 10,2 até 11,6. O pH foi aferido constantemente com o auxílio de um pHmetro portátil *Hanna instruments*, modelo HI – 9622. Amostras da polpa eram recolhidas periodicamente na frequência de 30min e filtradas. A solução era acidificada com  $\text{HNO}_3$  e analisada em um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma, *Spectro*, modelo *Cirus* CCD, para determinação dos teores de sulfato, alumínio e cálcio, na fase líquida. O sólido obtido na filtração era lavado e após secagem, enviado para caracterização por difração de Raios-X, MEV/EDS e distribuição granulométrica.

Tabela I. Parâmetros estudados durante a precipitação de etringita em sistema contínuo.

Ensaio	Tempo de residência	Concentração inicial (mg/L)		Ensaio	Tempo de residência	Concentração inicial (mg/L)	
1	30min	Sulfato	1654	4	30min	Sulfato	1654
		Cálcio	500			Cálcio	1000
		Alumínio	720			Alumínio	1440
2	60min	Sulfato	1654	5	30min	Sulfato	1654
		Cálcio	500			Cálcio	1000
		Alumínio	720			Alumínio	720
3	30min	Sulfato	1654			Sulfato	1654
		Cálcio	500			Cálcio	1000
		Alumínio	1440			Alumínio	720

A distribuição de tamanho de cristais foi obtida no equipamento CILAS 1064, do Laboratório de Propriedades Interfaciais do Departamento Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto.

## 9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 1(a) e 1(b) mostram a variação das concentrações das três espécies no efluente do reator para concentração inicial de sulfato de 1500mg/L e tempo de residência de 30min e 60min, respectivamente.

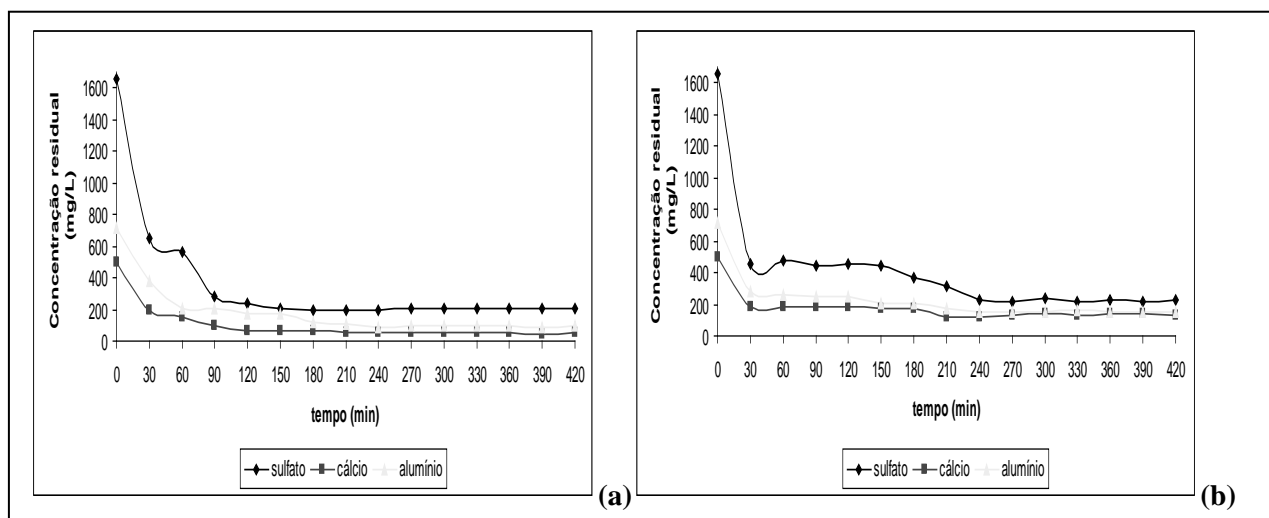


Figura 1: Variação das concentrações de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L) durante a precipitação de etringita em sistema contínuo. Tempo de residência igual a 30min (a) e 60min (b), temperatura ambiente ( $22\pm 2^\circ\text{C}$ ), agitação de  $360\text{min}^{-1}$  e sem controle de pH.

A tabela II apresenta uma síntese das condições experimentais, estudadas e dos resultados obtidos para os dois experimentos. Os resultados mostraram que (i) o regime em ambos os casos era alcançado após 4 tempos de residência; (ii) a variação no tempo de residência não afetou os resultados e (iii) a concentração residual do íon sulfato era inferior ao padrão de emissão, pois valores próximos a 230mg/L, no efluente final foram obtidos, o que é consistente com a literatura científica (Álvarez-Ayuso e Nugteren, 2005).

Tabela II. Parâmetros experimentais obtidos durante a precipitação de sulfato em meio contínuo. Concentrações iniciais: sulfato: 1654mg/L; cálcio: 500mg/L; alumínio:720mg/L.

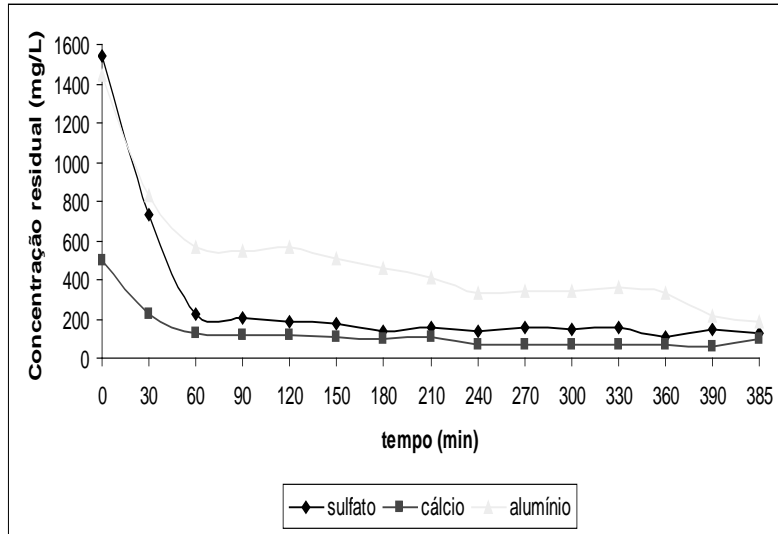
Ensaio	Tempo de residência	Tempo para regime (min)	Concentração no regime (mg/L)		pH
1	30min	120	Sulfato	240	11,3 - 11,8
		(4 tempos de residência)	Cálcio	65	
			Alumínio	177	
2	60min	240	Sulfato	232	11,5 - 11,7
		(4 tempos de residência)	Cálcio	116	
			Alumínio	147	

Em outra série de experimentos, foi estabelecida a influência da disponibilidade de reagentes na distribuição dos tamanhos dos cristais de etringita formados. Nos mesmos, manteve-se a concentração inicial de sulfato constante em 1654mg/L, mas variaram-se as concentrações de cálcio e alumínio, como o intuito de avaliar a interferência do excesso de reagentes na formação dos cristais da espécie estudada. O tempo de residência utilizado no reator foi de 30min e a agitação, de 360min<sup>-1</sup>. As figuras 2(a) a 2(c) mostram a variação das concentrações dos três elementos nos ensaios 3 a 5 (tabela I) respectivamente. Em todos os experimentos, a concentração final de sulfato permaneceu próxima de 200mg/L mesmo quando se altera as concentrações iniciais de cálcio e alumínio, o que mostra pouca influência destes parâmetros quando em excesso na formação de etringita. Além disso, a difração de Raios-X indicou, para os precipitados, a formação de etringita como fase pura, durante o processo de precipitação no reator de MSMPR, o que foi evidenciado também pela análise de EDS.

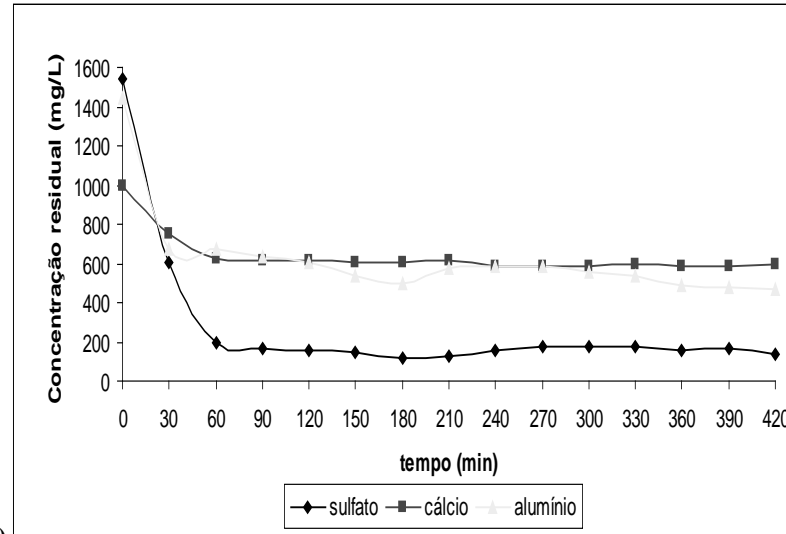
Foram determinados aos valores de área superficial e o  $d_{50}$  dos precipitados de etringita apresentados na figura 2. Para estes sólidos, observou-se densidade igual a 1,78g/cm<sup>3</sup> e de acordo com os resultados expressos na tabela III, observa-se que os valores de superfície específica e de  $d_{50}$  obtidos são semelhantes, com exceção do ensaio conduzido na presença de 1654mg/L de sulfato 500mg/L de cálcio e 720mg/ de alumínio.

Tabela III. Valores de área superficial específica e  $d_{50}$  para os cristais etringita sintetizados em diferentes cocentrações dos agentes precipitantes.

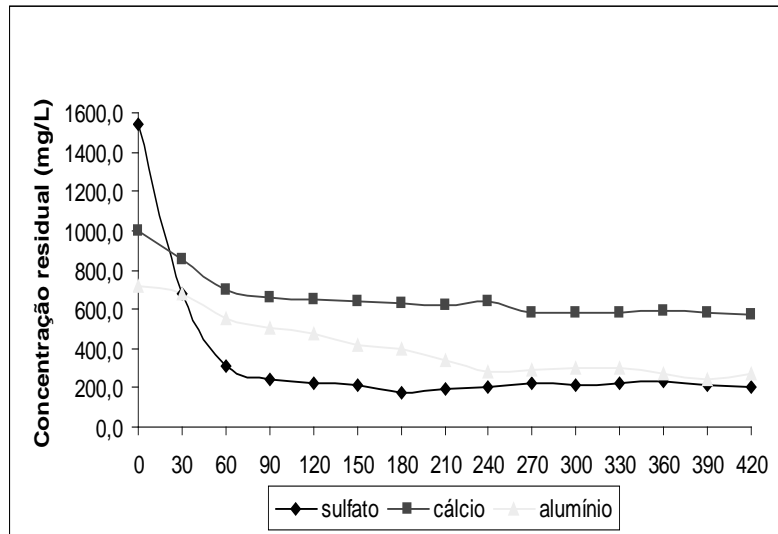
Experimento	Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	$d_{50}$
1	12,91	7,22
2	14,23	13,41
3	17,47	11,99
4	16,80	12,41
5	19,44	11,36



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio durante a precipitação de etringita em sistema contínuo. Tempo de residência de 30min, temperatura de  $22\pm 2^\circ\text{C}$ , agitação de  $360\text{min}^{-1}$  e monitoramento de pH (faixa de variação de pH do sistema – 11,3 a 11,6).  
 Concentração inicial:  $1440\text{mg/L Al}^{3+}$ ;  $1654\text{mg/L SO}_4^{2-}$  e  $500\text{mg/L Ca}^{2+}$  (a)  $1440\text{mg/L Al}^{3+}$ ;  $1654\text{mg/L SO}_4^{2-}$  e  $1000\text{mg/L Ca}^{2+}$  (b)  $720\text{mg/L Al}^{3+}$ ;  $1654\text{mg/L SO}_4^{2-}$  e  $1000\text{mg/L Ca}^{2+}$ .

A análise da distribuição granulométrica fornece a porcentagem de massa passante em função do tamanho dos cristais, entretanto para a aplicação do modelo proposto, há a necessidade de se conhecer o número de cristais  $N$  por faixa granulométrica. Para realizar esta conversão, é necessária a determinação do fator forma da etringita, a partir das dimensões dos cristais precipitados. Para tal, a seguinte convenção foi aplicada como proposto por Jones (2002) para cristais aciculares (figura 3): (i) os cristais foram considerados de forma cilíndrica; (ii) a espessura dos cristais é considerada como sendo o diâmetro de sua seção circular; (iii) a dimensão característica do cristal foi definida como o seu comprimento, dada sua natureza acicular. Determinou-se em seguida, o fator forma a partir do quociente entre o volume do cilindro e o cubo da dimensão característica, como mostra a tabela IV.

Figura 3: Microfotografias para o precipitado de etringita. Aumento de 450 vezes (a) e 950 vezes

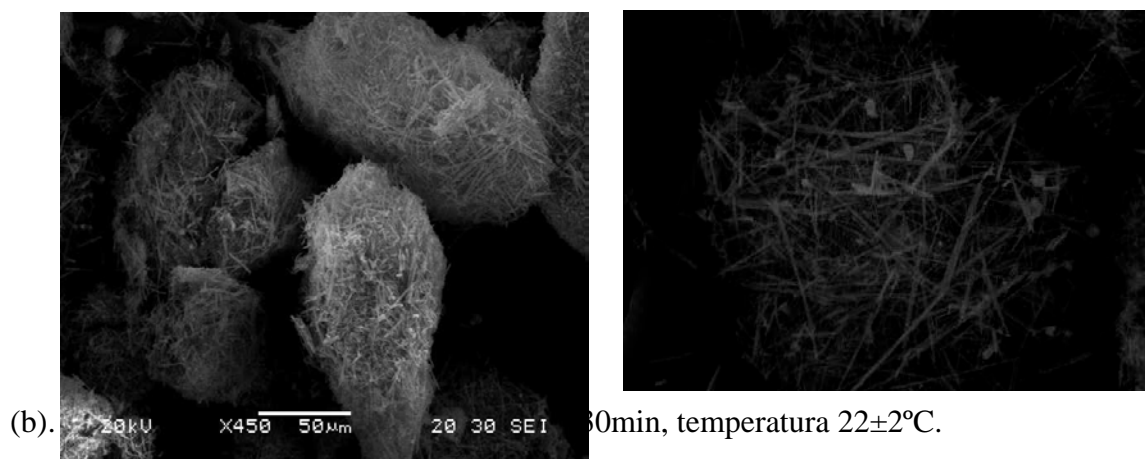
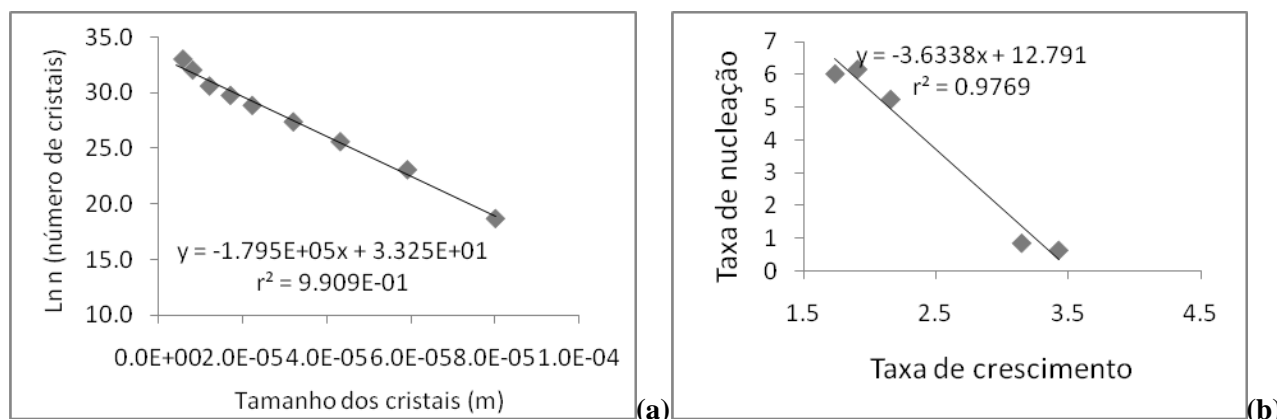


Tabela IV. Valores do fator forma, taxas de crescimento e nucleação e densidade populacional obtidas nos ensaios onde houve variação na concentração dos precipitantes.

Ensaio	Fator forma ( $10^{-3}$ )	Taxa de crescimento ( $10^{-9}$ m/s)	Taxa de nucleação ( $10^6$ cristais/s.m <sup>3</sup> )	$N_0$ ( $10^{14}$ cristais/ $\mu\text{m}^3$ )	$r^2$
1	1,06	$2,16 \pm 0,26$	$5,25 \pm 0,32$	$24,27 \pm 12,54$	0,992
2	1,72	$1,91 \pm 0,25$	$6,17 \pm 0,56$	$32,23 \pm 22,38$	0,983
3	1,27	$3,43 \pm 0,15$	$0,63 \pm 0,005$	$1,84 \pm 0,36$	0,994
4	1,97	$3,15 \pm 0,21$	$0,85 \pm 0,02$	$2,68 \pm 1,16$	0,994
5	2,33	$1,74 \pm 0,23$	$6,03 \pm 0,59$	$34,71 \pm 25,82$	0,983

A obtenção das taxas de nucleação e crescimento foi realizada através de um gráfico do logaritmo neperiano do número de cristais ( $n$ ) em função do tamanho dos mesmos e o ajuste obtido para o experimento 4 é apresentado como exemplo na figura 4(a). Os resultados mostram que apesar de não ter havido a solubilização completa do hidróxido de cálcio o modelo de cristalização no reator MSMPR se ajustou aos dados experimentais.

É importante salientar que a natureza acicular da etringita (figura 3) pode ter afetado a determinação das taxas da distribuição de tamanho dos cristais no equipamento CILAS, o que afeta também as taxas de nucleação e crescimento. Observa-se na tabela III que as taxas de crescimento são da ordem de  $10^{-9}$  m/s, enquanto as de nucleação variam em até uma ordem de grandeza, situando-se entre  $10^5$  e  $10^6$  cristais/m<sup>3</sup>.s. As maiores taxas de crescimento dos cristais foram obtidas nos ensaios no qual a concentração de alumínio era mais elevada (1440mg/L) em relação à condição padrão de ensaio (720mg/L). Elevadas taxas de crescimento estão associadas a menores taxas de nucleação (figura 4(b)) como observado por Leão (1993).



crescimento (b).

## 10. CONCLUSÕES

A precipitação de sulfato na forma de etringita é uma alternativa tecnicamente viável para tratamento de efluentes contendo sulfato, especialmente em condições alcalinas, que permite a redução da concentração de sulfato para valores abaixo de 250mg/L. Em sistemas contínuos, as taxas de crescimento foram da ordem de  $10^{-9}$  m/s, enquanto as de nucleação variam em até uma ordem de grandeza, ou seja entre  $10^5$  e  $10^6$  cristais/m<sup>3</sup>.s.

## 11. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pelas agências brasileiras de fomento à pesquisa CAPES, CNPq, Finep e Fapemig e à VALE pelo financiamento específico ao projeto.

## 12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Álvarez-Ayuso, E. e Nugteren, H. W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. *Water Research*, v. 39, n. 1, p. 65-72, 2005
- Cadorin, L. M.(2008). *Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido*. Porto Alegre. UFRGS. Dissertação de Mestrado. Thesis. Department of Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais. 119 p.
- Cavani, F., Trifiro, F. e Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays. *Catalysis Today*, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991
- INAP. (2003). *Treatment of sulphate in mine effluents*, 129p. Disponível em: [http://www.inap.com.au/public\\_downloads/Research\\_Projects/Treatment\\_of\\_Sulphate\\_in\\_Mine\\_Effluents\\_-\\_Lorax\\_Report.pdf](http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf). Acesso: 18/01/2008.
- Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W. e Miles, N. J. Microwave heating applications in environmental engineering--a review. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 34, n. 2, p. 75-90, 2002
- Leão, V.(1993). *Efeito de impurezas na precipitação do gesso*. Belo Horizonte. UFMG. Master Sci. Thesis. Department of Engenharia Metalúrgica e de Minas. 182 p.
- Randolph, A. D. e Cise, M. D. Nucleation kinetics of the potassium sulfate-water system. *AIChE Journal*, v. 18, n. 4, p. 798-807, 1972
- Silveira, A. N., Silva, R. D. R. e Rubio, J. *Técnicas para tratamento e alternativas de reúso de águas ácidas de minas de carvão*. In: *VI Simpósio Internacinal de Qualidade Ambiental da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES)*. Porto Alegre. *Anais*. 2008, v. 1, pp. 1-8.
- Vaccari, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays *Catalysis Today*, v. 41, n. 1, p. 53-71, 1998.