

IMOBILIZAÇÃO DE ÂNIONS DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA MINERAÇÃO, COM SAIS HIDROLISÁVEIS DE ALUMÍNIO

RUBIO, J.¹, SILVA, R.D.R.², COSTA, C.¹

¹UFRGS-DEMIN-PPGE3M. jrubio@ufrgs.br

²IFRN. renato.dantas@ifrn.edu.br

RESUMO

Um dos principais problemas ambientais enfrentados pela indústria mineral em todo o mundo refere-se à contaminação de águas efluentes contendo ânions, íons de metais pesados, óleos minerais, reagentes residuais de flotação, surfactantes, acidez, alcalinidade, dentre outros. Os principais ânions contaminantes da água nas atividades da indústria mineral são os cromatos, sulfatos, cloretos, molibdatos, cianetos, fosfatos e fluoretos. A imobilização desses elementos para remoção é onerosa em função de sua alta solubilidade e pela dificuldade de precipitar na forma de sais insolúveis. Este trabalho discute o efeito de diversos parâmetros químicos e físico-químicos na formação de precipitados coloidais de alumínio-ânions (cromatos, fosfatos, molibdatos e principalmente sulfato) e sua remoção por sedimentação/filtração ou flotação. Resultados mostraram que espécies nanométricas (~290 nm) de alumínio foram agregadas (> 5 µm) na presença de ânions bivalentes junto com uma compensação do potencial zeta das espécies de alumínio. A co-precipitação apresenta um grande potencial e estudos em sistemas contínuos, em andamento podem validar esta alternativa de remoção de ânions em efluentes mineiro-metalúrgicos.

PALAVRAS-CHAVE: efluentes; remoção ânions com sais de alumínio; molibdato; fosfatos; cromatos; reuso de águas.

ABSTRACT

One of the major environmental problems facing the mining industry worldwide refers to contamination of wastewater containing anions, heavy metal ions, mineral oils, residual flotation reagents, surfactants, acidity, alkalinity, among others. The main water contaminants anions in mineral industry activities are chromates, sulfates, chlorides, molybdates, cyanides, fluorides and phosphates. The immobilization of these elements for later removal and sustainable water reuse or disposal is simply one of the biggest technical challenges the industry productive, universities and research centers. This is mainly due to the high solubility of these elements in the whole pH range and the difficulty of precipitating as insoluble salts. This paper discusses the effect of various chemical and physicochemical parameters in the formation of colloidal precipitates of aluminum sulfate and its removal by sedimentation or flotation. Characterization studies have shown that these precipitates nanometric species (~ 290 nm) of aluminum were added (> 5 µm) in the presence of divalent anions along with a compensation zeta potential of the aluminum species of +40 mV to +27 mV after immobilization of sulfate. Operating costs (approximate), around 1-2 US/m³ based on pilot plant studies are promising, compared to those available in the market; the recycling of the sludge generated, might reduce these ongoing costs.

KEYWORDS: Mining wastewater; anions removal with aluminum salts molibdate; chromates.

1. INTRODUÇÃO

Ânions sulfato, cromatos, nitratos, cloretos, e fosfatos são íons naturalmente encontrados em mananciais hídricos, especialmente associados aos sais de sódio e cálcio, e em efluentes líquidos provenientes principalmente de atividades industriais que incluem (entre outras) a mineração e a indústria têxtil. Na indústria mineral, efluentes contendo elevados teores de íons sulfato são descartados em corpos hídricos após o processamento de minérios como: Barita (BaSO_4), Epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e sulfetos metálicos (cobre, ferro e molibdênio, principalmente), em particular associados ao carvão (Greenwood e Earnshaw, 1997). Diversas técnicas vêm sendo estudadas para o tratamento de efluentes contendo ânions, baseadas em processos biológicos de oxidação-redução, de adsorção, troca-iônica, precipitação química e osmose reversa (INAP, 2003). Entretanto, problemas com elevados custos, lenta cinética ou ineficiência técnica têm dificultado a transferência dessas tecnologias para o setor produtivo.

A precipitação química tem apresentado boas possibilidades de aplicação nas indústrias, especialmente na precipitação do mineral etringita ($3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) a partir da adição de sais de cálcio e alumínio e correção do pH para níveis maiores que 11,5 (Cadorin, 2007; INAP, 2003; Smit e Sibilski, 2003). Entretanto, apesar da eficiência do método, os custos envolvidos com reagentes para correção do pH da água para níveis alcalinos são elevados.

A precipitação química da Gipsita (CaSO_4) e da Barita (BaSO_4) constituem-se alternativas à remoção de íons sulfato de soluções aquosas (INAP, 2003). Enquanto a solubilidade da Gipsita é de aproximadamente 1800 mg.L⁻¹ (em íons sulfato), a solubilidade da Barita é inferior a 20 mg.L⁻¹ (K_{ps} da ordem de $1,0 \cdot 10^{-10}$), o que permite uma elevada precipitação de íons sulfato, porém concentrações residuais de cátions Ba^{+2} na solução, tipicamente acima de 10 mg.L⁻¹, além dos custos envolvidos com reagentes, constitui um aspecto limitante a essa tecnologia. No Brasil, o limite de concentração de íons bário em águas para consumo humano é de 0,7 mg.L⁻¹.

Nesse contexto, novas alternativas são necessárias de serem investigadas e, entre essas, a imobilização de íons sulfato em meio ácido pela adição de sais a base de alumínio tem se mostrado uma linha de pesquisa promissora. Muitos autores têm estudado a influência de ânions sulfato em processos de coagulação pelo uso de polieletrólitos a base de alumínio, nomeados cloretos de poli-alumínio ou CPAs (Gao *et al.*, 2006; Parker e Bertsch, 1992; Tang *et al.*, 2002)

Neste trabalho são estudados os aspectos envolvidos na imobilização dos ânions SO_4^{-2} , CrO_7^{-2} , PO_4^{-3} e MoO_4^{-2} por espécies de alumínio em função do pH e das modificações da superfície dos precipitados de alumínio. A validação deste trabalho em sistemas contínuos está em andamento.

2. METODOLOGIA

Soluções contaminadas artificialmente com íons cloreto, nitrato, sulfato, cromato, molibdato e fosfato foram preparadas em laboratório. Após a adição dos sais de alumínio cloreto de alumínio (AlCl_3) e polialumínio (CPA), o pH do meio foi variado entre 3 a 10 usando soluções de NaOH e HNO_3 . As soluções foram mantidas sob agitação por 8 minutos antes da etapa de separação sólido-líquido, filtração. Na sequência, alíquotas foram coletadas para determinação da concentração residual dos ânions e cátions. Os resultados foram determinados em mg.L⁻¹ e a eficiência de remoção de íons sulfato pelo pH da solução foi determinada.

Interações de ânions monovalentes e bivalentes com espécies poliméricas de alumínio em função do pH foram investigadas. Soluções contendo íons cloreto ou nitrato em conjunto com ânions sulfato foram preparadas artificialmente e condicionadas com soluções de alumínio em pH 4,5 para avaliar

o efeito de competição entre esses ânions pelas espécies de alumínio. Soluções contendo íons cloreto e nitrato foram também isoladamente condicionada com sais de alumínio sob diferentes valores de pH. Similarmente, interações entre ânions bivalentes cromato e molibdato, e trivalentes, fosfato, com espécies de alumínio foram investigadas após filtração e caracterização química das alíquotas filtradas.

3. RESULTADOS

A tabela I mostra que na presença de íons nitrato em solução, a co-precipitação dos íons sulfato foi reduzida em níveis inferiores ao desvio padrão (100 mg.L^{-1}) dos experimentos, justificando que a adsorção desses ânions não foi expressiva foi comprometida. O aumento da dosagem de Cl^- nos níveis estudados não incrementou o efeito desses ânions na formação do complexo Al-sulfato. Conclui-se que esses íons agem apenas como compensadores das cargas dos precipitados de alumínio (eletrólitos inertes) não interferindo na interação alumínio-sulfato.

Tabela I. Efeito dos ânions cloreto e nitrato na interação sulfato-alumínio. Estudos realizados em pH 4,5, 8 minutos de condicionamento e filtração em membranas de $1,2 \mu\text{m}$. Dosagem de $\text{AlCl}_3 = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al , SO_4^{2-} inicial = 1830 mg.L^{-1} .

NO_3^- inicial, mg.L^{-1}	Cl^- inicial, mg.L^{-1}	NO_3^- final, mg.L^{-1}	Cl^- final*, mg.L^{-1}	SO_4^{2-} final, mg.L^{-1}
0	0	0	≈ 1200	305
200	---	184	≈ 1200	385
500	---	495	≈ 1200	382
1000	---	967	≈ 1200	422
2000	---	1893	≈ 1200	397
---	200	0	≈ 1500	435
---	500	0	≈ 2000	436
---	1000	0	> 2500	427
---	2000	0	> 2500	418

* altas concentrações residuais de cloreto em função dosagem de cloreto de alumínio

Co-precipitação e remoção de ânions cromato. O efeito do pH na interação entre espécies de alumínio e ânions cromato, seguidos por filtração com membranas de $1,2 \mu\text{m}$, foi investigado e os resultados são mostrados na figura 1. Os resultados indicaram que o ânion bivalente CrO_4^{2-} apresentou forte interação com as espécies de alumínio especialmente a partir do pH 4,5 onde espécies poliméricas e hidróxidos de alumínio são gerados.

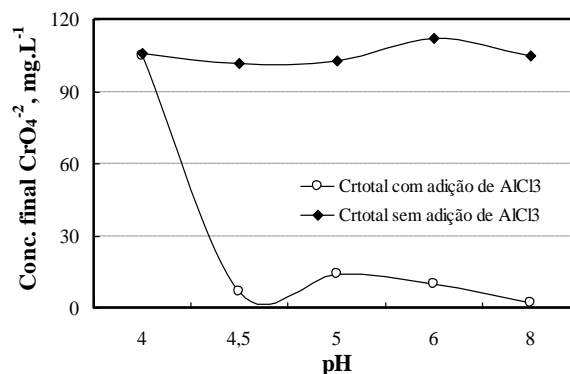


Figura 1. Efeito do pH na co-precipitação-remoção de íons cromato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de alumínio (AlCl_3) e separação por filtração em membrana de $1,2 \mu\text{m}$. Dosagem de $\text{AlCl}_3 = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al . $\text{Cr}_{\text{total}} \text{ inicial} = 117 \text{ mg.L}^{-1}$.

Co-precipitação e remoção de ânions molibdato. Soluções contendo aproximadamente 5 mg.L^{-1} de MoO_4^{2-} foram condicionadas com $1,3 \text{ g.L}^{-1}$ de cloreto de polialumínio comercial em diferentes níveis de pH e a separação dos sólidos precipitados foi realizada via flotação por ar dissolvido ou por filtração. Os resultados são apresentados na figura 2 e indicam que os ânions molibdatos (MoO_4^{2-}) também apresentaram forte interação com espécies de alumínio em pH 4,5 provavelmente pelo mesmo mecanismo anterior.

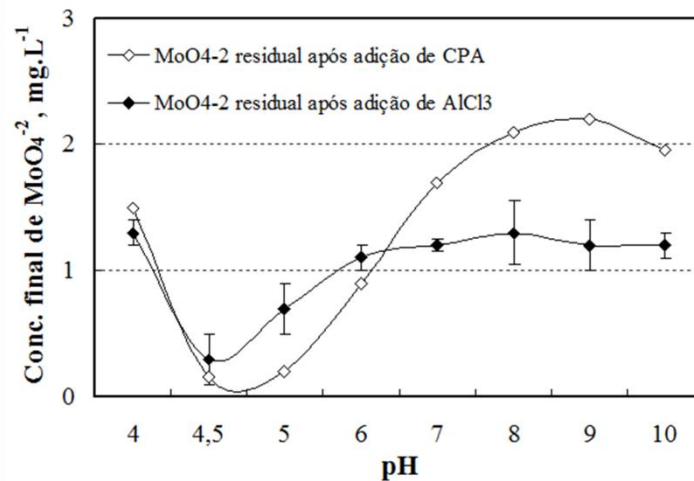


Figura 2. Efeito do pH na remoção de íons molibdato com espécies de alumínio pelo uso de: a) cloreto de polialumínio (CPA) e flotação por ar dissolvido; b) cloreto de alumínio e filtração à vácuo, $1,2 \mu\text{m}$. Dosagem de $\text{Al}_t = 1300 \text{ mg.L}^{-1}$. MoO_4^{2-} inicial = 5 mg.L^{-1} .

Co-precipitação e remoção de ânions. A figura 3 mostra o efeito do pH na interação entre íons fosfato (trivalentes) e espécies de alumínio. A partir do pH 4,5, elevados valores de remoção do ânion trivalente foram obtidos pela interação com precipitados de alumínio. Em contraste aos resultados obtidos para íons bivalentes (molibdatos e cromatos) quando a imobilização dos ânion foi favorecida no pH 4,5, a imobilização do ânion PO_4^{3-} foi maior com o aumento do pH. Esse fenômeno pode ser justificado por mecanismos de precipitação química dos elementos Al-P. Desse modo, mecanismos de co-precipitação dos ânions trivalentes por espécies de alumínio em pH 4,5 podem ocorrer simultaneamente a mecanismos de precipitação química em solução.

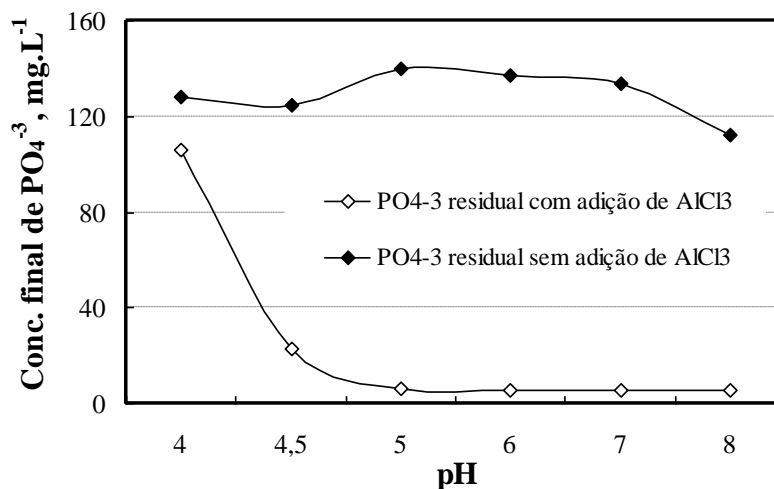


Figura 3. Efeito do pH na remoção de íons fosfato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de alumínio (AlCl_3) e separação por filtração em membrana de $1,2 \mu\text{m}$. Dosagem de $\text{Al}_t = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$. $\text{PO}_{4\text{total}}$ inicial = 188 mg.L^{-1} .

Co-precipitação e remoção de ânions sulfato. O diagrama de solubilidade dos hidróxidos de alumínio em função do pH do meio é mostrado na figura 4 onde a precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ ocorre a partir do pH 4,0 e é completa no pH 6,3.

A figura 5 mostra que o nível de maior co-precipitação dos ânions foi observado no pH 4,5 e uma tendência gradual de decréscimo na remoção foi obtida com o aumento do pH. Também, um decréscimo na co-precipitação dos íons sulfato em pH muito ácido (menor que 4) foi observado pela dificuldade de formação de precipitados metálicos de co-precipitar o ânion da solução.

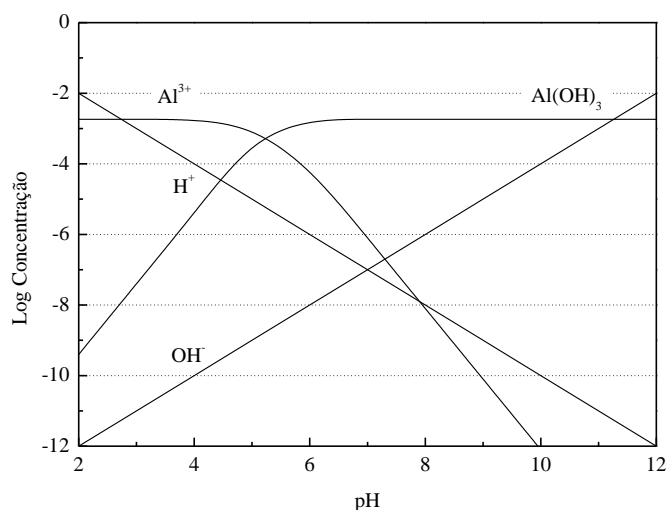


Figura 4. Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH do meio.

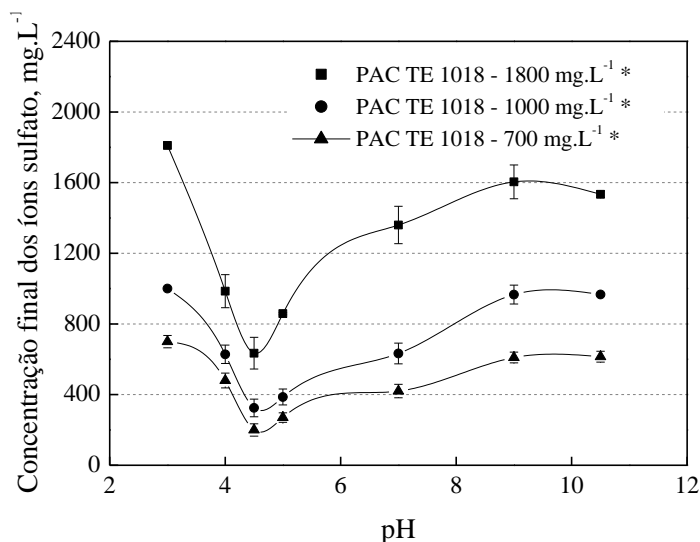


Figura 5. Efeito do pH na co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio pelo uso de cloreto de polialumínio (CPA) e separação por filtração em solução artificialmente contaminada com sulfato usando Na_2SO_4 . Razão molar $\text{Al}:\text{SO}_4^{2-}$ igual a 2:1. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}}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

A figura 6 mostra o mesmo efeito do pH na co-precipitação de íons sulfato usando cloreto de alumínio como coagulante, após etapa de filtração. Relacionando o potencial zeta dos precipitados de alumínio determinados anteriormente, com o efeito do pH na imobilização de íons sulfato, foi possível identificar que a interação dos ânions com os precipitados foi maior quanto mais positivo o potencial zeta desses precipitados, pH 4,5.

Ainda, o mecanismo de co-precipitação de íons sulfato em pH 4,5 foi estudado a partir da precipitação de espécies de alumínio em soluções de íons sulfato e em água deionizada. No segundo caso, o sal Na_2SO_4 (sólido) foi dosado na solução após a formação dos precipitados de alumínio em pH 4,5 – mecanismo de adsorção. Após a formação dos precipitados de alumínio em água deionizada e dosagem de Na_2SO_4 , a adsorção dos íons sulfato (adicionados posteriormente) foi inferior a 15% (remoção de SO_4^{2-} dosado de 1800 para 1545 mg.L^{-1}). Em contraste, pelo mecanismo de co-precipitação do ânion com espécies coloidais de alumínio, quando os precipitados de alumínio foram gerados na presença de íons SO_4^{2-} , a remoção do ânion foi superior a 75% (remoção de SO_4^{2-} dosado de 1800 para 415 mg.L^{-1}). Os íons sulfato co-precipitaram com as espécies de alumínio, exclusivamente, durante a formação dos precipitados do cátion metálico.

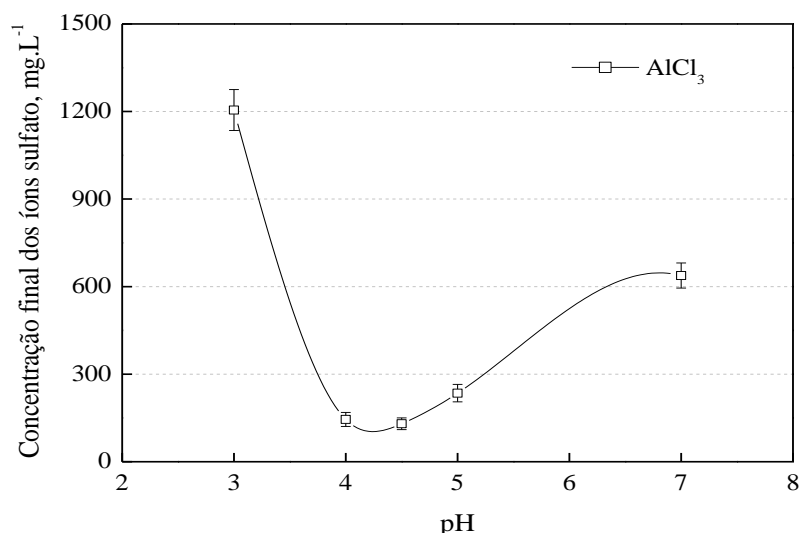


Figura 6. Efeito do pH na co-precipitação de íons sulfato com espécies de alumínio pelo uso de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e separação por filtração em solução artificialmente contaminada com sulfato usando Na_2SO_4 . Razão molar $\text{Al}:\text{SO}_4^{2-}$ igual a 5,3:1. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$.

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias (MEV) dos precipitados permitem identificar características da morfologia e também a agregação de pequenas unidades amorfas (sem estrutura atômica organizada a nível microscópico) na superfície dos grãos maiores mostrados nas figura 7 *b* e *d* (precipitados gerados nas soluções de sulfato). Esses resultados foram comprovados pelas análises de DRX e pela elevada remoção de alumínio em soluções contendo íons sulfato após condicionamento em pH 4,5 e filtração. Ainda, os precipitados mostrados nas figura 7 *a* e *c* apresentam as superfícies isentas dessas micro-unidades amorfas contendo um baixo número de micro-grãos, gerados provavelmente devido ao rompimento dos precipitados na etapa de preparo da amostra para análise de MEV, metalização.

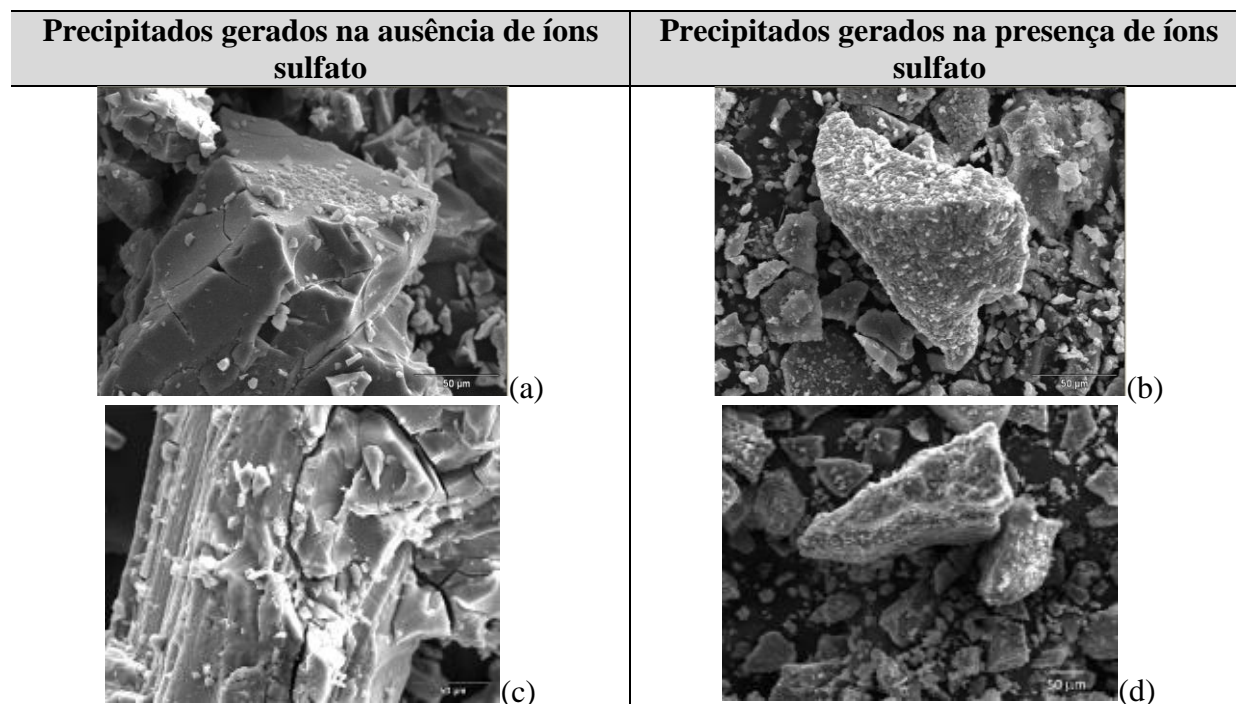


Figura 7. Fotomicrografias (MEV) de partículas coloidais de alumínio geradas pela precipitação em pH 4,5. Concentração de Al aproximadamente igual a 1800 mg.L⁻¹. a) CPA adicionado em água deionizada; b) CPA adicionado em solução de 1800 mg.L⁻¹ de sulfato; c) AlCl₃ adicionado em água deionizada; d) AlCl₃ adicionado em solução de 1800 mg.L⁻¹ de sulfato. Magnificação 550 x. Comprimento da barra, 50 µm.

4. CONCLUSÕES

Todos os resultados mostram que as espécies de alumínio apresentaram uma alta reatividade em pH 4,5 com os íons bivalentes e trivalentes (sulfato, cromatos, molibdato e fosfato). A afinidade entre esses ânions e espécies de alumínio é demonstrada pela presença de espécies poliméricas de alumínio de dimensões nanométricas, formando uma cadeia complexa. Dessa forma, os colóides nanométricos apresentaram sítios positivamente carregados que foram eletricamente compensados na presença de ânions sulfato, resultando na sua agregação em pH 4,5.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos aos colegas do LTM e para as instituições de fomento a pesquisa CNPq, Capes e pelos subsídios fornecidos para execução deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

CADORIN, L. M. "Desenvolvimento de Técnicas para o tratamento de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido". Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre-Brasil, 2007.

GAO, B., ZHOU, W., YUE, Q., LIU, L., WANG, Y. Al-Ferron kinetics and quantitative calculation of Al(III) species in polyaluminum chloride coagulants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 278, 235–240, 2006.

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. 2nd edition. Oxford, Pergamon Press., 1997. INAP, International Network for Acid Prevention. Treatment of Sulphate in Mine Effluents. Technical report. October. Available http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf, disponível em 12 de março de 2010, 2003.

PARKER, D. R., BERTSCH, P.M. Identification and quantification of the “A113” tridecameric polycation using Ferron, *Environ. Sci. Technol.* 26 (5), 908–914, 1992.

SMIT, J.; SIBILSKI, U. E. Pilot plant study to treat typical gold mine minewater using the SAVMIN process. *Water in Mining Conference*, p. 355-362. Outubro, 2003.

TANG, D.; WANG, H.; GREGORY, J. Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of Kaolin with PAC: effect of sulfate ion. *Environmental Science Technology*. 36, 1815-1820, 2002.