



Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos –
PROAMB
Mestrado em Engenharia Ambiental



PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DE SULFATO CONTIDO EM EFLUENTES
LÍQUIDOS GERADOS NO SETOR MÍNERO/METALÚRGICO.

Bruno Christiano Silva Ferreira

Ouro Preto, MG

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Bruno Christiano Silva Ferreira

PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DE SULFATO CONTIDO EM EFLUENTES
LÍQUIDOS GERADOS NO SETOR MÍNERO-METALÚRGICO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos – PROÁGUA, Mestrado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental – Área de concentração Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão

Ouro Preto, MG

2010

À minha família

Busquei vocês no fundo, busquei vocês no mundo e no amor para me embalar. Busquei vocês em tudo até quando quis negar. São cinco destinos e uma vida pra tocar. Adaptado de Daniela Mercury.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador, Professor Dr. Versiane Albis Leão, pela atenção, dedicação e paciência nas lições diárias, apoio e incentivo.

Aos meus amigos de laboratório, Damaris, Flávio Luciano, Flávio Luis, Gabriela, Camila, Suely, Lázaro, Tácia, Luis, keice e Isabel. Em especial à Damaris, por sempre se empenhar e me ajudar e me ensinar muito com sua calma e maturidade.

Aos meus pais e irmãos, que sempre torceram e me embalaram nesta luta e aos demais familiares pela credibilidade e confiança.

Aos eternos amigos da Graduação em especial Mônica, PH, Michael, Ana Cláudia, Miriany, Dalila, Olívia e Fernando por sempre torcerem por mim mesmo que de longe.

À Louise, pela árdua tarefa de analisar as amostras no ICP, e ao Guilherme pela ajuda na Difração de Raios-X Aos demais amigos de UFOP aquele muito obrigado.

Aos grandes amigos, Giordano e Vitor, por participarem intensamente dos bons momentos em Ouro Preto. Felipe, pela ajuda sempre e Joailson, pelo empenho e amizade incondicional.

Ao laboratório de Bio&hidrometalurgia, pelo acolhimento e estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho. A todos os integrantes pelo auxílio, conversas, risos, desabafos e companhia em todos os momentos desta caminhada.

A todos os professores do departamento de Química, da Universidade Federal de Ouro Preto, por terem construído um alicerce fundamental para a execução deste trabalho durante a minha graduação, em especial a Prof. Dr. Tânia Márcia e o Prof Dr Laurent Frédéric Gil.

Ao professor Geraldo Magela e sua equipe pelas análises de difração de Raios-x e ao laboratório de Geoquímica Ambiental/DEGEO-UFOP. Ao Graciliano e Paulo pelas

análises de área superficial; à professora Rosa Malena e ao Luis Sacramento, pelas análises de Distribuição Granulométrica.

À primeira turma de Química Industrial do ADJETIVO CETEP.

Ao laboratório de química orgânica Ambiental em especial a Karla Gusmão, grande colega de trabalho no departamento de química.

Aos todos que entraram pra ficar na minha vida neste período de transformações e mudanças na minha vida.

À UFOP e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, pela concessão da bolsa.

À VALE, pelos recursos de capital e custeio utilizados nesta pesquisa.

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertence"

Albert Einstein

ÍNDICE

| | |
|---|------|
| I-LISTA DE FIGURAS | X |
| II-LISTA DE TABELAS | XVI |
| III- LISTA DE ABREVIATURAS..... | XIX |
| RESUMO | XXI |
| ABSTRACT | XXII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 6 |
| 2.3.1 PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO COM CALCÁRIO ($CaCO_3$) E CAL (CaO)..... | 9 |
| 2.3.2 PRECIPITAÇÃO COM SAIS DE BÁRIO | 10 |
| 2.3.3 PROCESSO SAVMIM® | 11 |
| 2.3.4 O PROCESSO CERS® OU WALHALLA..... | 13 |
| 2.4 FORMAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO TIPO ETRINGITA..... | 14 |
| 2.4.1 SÍNTESE DE ETRINGITA | 17 |
| 2.5 FORMAÇÃO DE JAROSITA | 17 |
| 2.5.1 A ESTRUTURA DA JAROSITA..... | 18 |
| 2.5.2 APLICAÇÕES DA PRECIPITAÇÃO DE JAROSITA EM DIVERSOS SISTEMAS..... | 20 |
| 2.5.3 MECANISMO DE PRECIPITAÇÃO DA JAROSITA | 21 |
| 2.5.4 CONDIÇÕES PARA PRECIPITAÇÃO DA JAROSITA | 22 |
| 2.6 PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO | 24 |
| 2.6.1 NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA HOMOGÊNEA..... | 25 |
| 2.6.1.1 A FORMAÇÃO DOS “CLUSTERS” | 28 |
| 2.6.1.2 TAXA DE NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA HOMOGÊNEA | 30 |
| 2.6.2 NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA HETEROGÊNEA..... | 30 |
| 2.6.2.1 TAXA DE NUCLEAÇÃO PRIMARIA HETEROGÊNEA..... | 32 |
| 2.6.3 NUCLEAÇÃO SECUNDÁRIA | 32 |
| 2.6.3.1 MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO SECUNDÁRIA | 33 |
| 2.7. O CRESCIMENTO CRISTALINO..... | 34 |
| 2.8 MODELAMENTO DA TAXA DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO PARA O SISTEMA “MIXED SUSPENSION MIXER PRECIPITATION REMOVAL”- MSMPR..... | 35 |
| 3. MATERIAS E MÉTODOS | 38 |
| 3.1 INTRODUÇÃO | 38 |
| 3.2 ENSAIOS EM BATELADA - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 39 |
| 3.2.1 ESTUDO DE PRECIPITAÇÃO DA JAROSITA..... | 40 |
| 3.2.1.1 ESTUDO CINÉTICO DE PRECIPITAÇÃO DE JAROSITA | 42 |
| 3.2.2 ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA | 42 |
| Os experimentos em que se avaliou a influencia da temperatura o pH foi mantido em 11,6 e as temperaturas estudadas foram $22\pm 2^{\circ}C$, $35^{\circ}C$, $60^{\circ}C$ e $70^{\circ}C$ | 43 |
| 3.2.2.1 ESTUDO CINÉTICO DE PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA..... | 44 |
| 3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS GERADOS NO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA, EM SISTEMA EM BATELADA..... | 44 |

| | |
|---|----|
| 3.3 ESTUDOS EM SISTEMA CONTÍNUO | 45 |
| 3.3.1 REMOÇÃO DE SULFATO POR SÍNTESE DIRETA DE ETRINGITA EM pH CONTROLADO | 45 |
| 3.3.2 REMOÇÃO DE SULFATO POR SÍNTESE DIRETA DE ETRINGITA SEM CONTROLE DE pH..... | 46 |
| 3.3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS DE ETRINGITA, EM SISTEMA CONTÍNUO | 47 |
| 3.3.3.1 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL | 47 |
| 3.3.3.2 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS CRISTAIS..... | 48 |
| 3.3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 48 |
| 3.3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 48 |
| 3.3.3.5 ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)..... | 49 |
| 3.4 REMOÇÃO DE SULFATO A PARTIR DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE INDUSTRIAL | 49 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 51 |
| 4.1.1.2 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO MOLAR DOS REAGENTES NA PRECIPITAÇÃO DE JAROSITA | 53 |
| 4.1.1.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DA JAROSITA | 55 |
| 4.1.1.4 ESTUDO CINÉTICO DE PRECIPITAÇÃO DE JAROSITA | 56 |
| 4.1.2 REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO EM MEIO ALCALINO- PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA COM A UTILIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CLORETO DE ALUMÍNIO | 61 |
| 4.1.2.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA FORMAÇÃO DA ETRINGITA | 61 |
| 4.1.2.2 EFEITO DA TEMPERATURA | 63 |
| 4.1.2.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO MOLAR DOS REAGENTES NA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA..... | 64 |
| 4.1.2.4 ESTUDO CINÉTICO DE PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA..... | 66 |
| 4.1.2.5 CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO..... | 67 |
| 4.1.3 REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO EM MEIO ALCALINO - ETRINGITA COM A UTILIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO | 70 |
| 4.1.3.1. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA FORMAÇÃO DA ETRINGITA | 70 |
| 4.1.3.2 EFEITO DA TEMPERATURA NA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA | 72 |
| 4.1.3.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES NA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA..... | 73 |
| 4.1.3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS | 75 |
| 4.2 ESTUDOS EM CONTINUO DE PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA..... | 78 |
| 4.2.1 FORMAÇÃO POR SÍNTESE DIRETA DE ETRINGITA..... | 78 |
| 4.2.1.2 ENSAIOS DE SÍNTESE DE ETRINGITA | 78 |
| 4.2.1.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO E DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NO REATOR MSMR NA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA | 90 |
| 4.2.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS | 97 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.1.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DISPONIBILIDADE DE REAGENTES SOBRE A PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA | 99 |
| 4.3 ENSAIOS DE REMOÇÃO DE SULFATO EM EFLUENTES INDUSTRIAIS | 104 |
| 4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DA DAM ESTUDADA..... | 104 |
| 4.3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL EM pH 9,0..... | 105 |
| 4.3.3 REMOÇÃO DOS ÍONS SULFATO (pH 11,0 E 12)..... | 106 |
| 4.3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS..... | 108 |
| 5- CONCLUSÕES..... | 112 |
| 6- SUGESTÕES DE PROJETOS FUTUROS | 113 |
| 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 114 |
| 8-ANEXOS..... | 121 |

I- LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 2.1 FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO POR CAO/CARBONATO DE CÁLCIO (INAP, 2003)..... | 9 |
| FIGURA 2.2: FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO POR BAS (INAP, 2003)..... | 11 |
| FIGURA 2.3: FLUXOGRAMA DO PROCESSO SAVMIM [®] (INAP, 2003)..... | 12 |
| FIGURA 2.4: FLUXOGRAMA DO PROCESSO CERS [®] (INAP, 2003). | 13 |
| FIGURA 2.5: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM HDL (BARRIGA ET AL., 2001). ONDE M ²⁺ REPRESENTA O CÁTION METÁLICO DIVALENTE, M ³⁺ REPRESENTA O CÁTION METÁLICO TRIVALENTE E A ^{N-} REPRESENTA O ÂNION INTERCALADO COM CARGA -n. | 15 |
| FIGURA 2.6. ESTRUTURA CRISTALINA DA ETRINGITA. (A) VISTA PELO EIXO C, ONDE A ESTRUTURA É PARALELA AO EIXO C. (B) VISTA DO PLANO A-B, ONDE OS CÍRCULOS REPRESENTAM AS COLUNAS DA ETRINGITA. AS REGIÕES ENTRE AS COLUNAS SÃO AS CAMADAS CONTENDO SULFATO E ÁGUA (CODY ET AL., 2004)..... | 16 |
| FIGURA 2.7: CÉLULA UNITÁRIA DE ETRINGITA, VISTA PELO EIXO C. (BERLINER, 2005)..... | 16 |
| FIGURA 2.8: ESTRUTURA DO CRISTAL DE JAROSITA DE POTÁSSIO. (A) O INTERIOR DO PLANO C. (B) DENTRE OS PLANOS (TAVARES, 1986). ... | 19 |
| FIGURA 2.9: FORMAÇÃO DE POLÍMEROS ASSOCIADOS À FORMAÇÃO DA JAROSITA (TAVARES, 1986)..... | 21 |
| FIGURA 2.10: CLASSIFICAÇÃO DOS MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO (LEÃO, 1993)..... | 25 |
| FIGURA 2.11: CONTRIBUIÇÕES VOLUMÉTRICAS E SUPERFICIAIS PARA A ENERGIA LIVRE NO PROCESSO DE NUCLEAÇÃO DE UM NÚCLEO DE RAIOS R (GONÇALVES, 2005)..... | 27 |
| FIGURA 2.12: POSSIBILIDADES DE EQUILÍBRIO DAS FORÇAS INTERFACIAIS ENTRE AS FASES FLUIDAS (VAPOR OU LÍQUIDO), SÓLIDO E SUBSTRATO. NO CASO A, NÃO OCORRE CONTATO E A BARREIRA PARA A NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA É IGUAL À | |

| | |
|---|----|
| HOMOGÊNEA. NA SITUAÇÃO C, NÃO EXISTE BARREIRA PARA NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA (GONÇALVES, 2005). | 31 |
| FIGURA 2.13: VARIAÇÃO DA DENSIDADE POPULACIONAL LN(N) COM O TAMANHO DAS PARTÍCULAS (L) EM UM REATOR MSPMR..... | 37 |
| FIGURA 3.1. DIAGRAMA DOS ESTUDOS REALIZADOS, PARA A REMOÇÃO DE SULFATO POR PRECIPITAÇÃO. | 39 |
| FIGURA 3.2: SISTEMA DE PRECIPITAÇÃO EM CONTÍNUO, QUE DESTACA O REATOR DE PRECIPITAÇÃO E OS TANQUES DE ARMAZENAMENTO DE SOLUÇÕES..... | 45 |
| FIGURA 4.1 CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE SULFATO EM FUNÇÃO DO pH DURANTE A PRECIPITAÇÃO DE JAROSITA. CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 1500mg/L DE SULFATO, TEMPO DE REAÇÃO DE 24 HORAS E TEMPERATURA DE 70°C. PARA CADA 0,016mol/L DE SO ₄ ²⁻ ADICIONARAM-SE 0,008mol/L DE AMÔNIO E 0,024mol/L DE FERRO (III) E TAMBÉM 0,15g DE JAROSITA DE AMÔNIO (SEMENTE)..... | 52 |
| FIGURA 4.2: REMOÇÃO DE SULFATO, COMO JAROSITA, EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO TEMPO, EM pH 2 A TEMPERATURA DE 85°C, PARA CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE SULFATO, AMÔNIO E FERRO É IGUAL A 0,016mol/L, 0,008mol/L E 0,023MOL/L, RESPECTIVAMENTE E ADIÇÃO DE 0,15g DE JAROSITA DE AMÔNIO (SEMENTE)..... | 57 |
| FIGURA 4.3: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDOS PARA A JAROSITA SINTETIZADA. (A) pH IGUAL A 2, (B) pH IGUAL A 1,8. TEMPERATURA DE 70°C E AGITAÇÃO DO SISTEMA DE 360min ⁻¹ - PICOS (1) JAROSITA DE HIDROGÊNIO E PICOS (2) JAROSITA DE AMÔNIO..... | 58 |
| FIGURA 4.4. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDOS PARA A JAROSITA SINTETIZADA. TEMPERATURA DE 70°C (A), TEMPERATURA DE 90°C (B), pH IGUAL A 2, E AGITAÇÃO DO SISTEMA DE 360min ⁻¹ .- PICOS (1) JAROSITA DE HIDROGÊNIO E PICOS (2) JAROSITA DE AMÔNIO..... | 59 |
| FIGURA 4.5: (A) JAROSITA DE AMÔNIO, (B) AGLOMERADOS DE JAROSITA. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: CONCENTRAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA DE FERRO(III), AMÔNIO E SULFATO, AGITAÇÃO 150min ⁻¹ , 24 HORAS DE ENSAIO, 85°C E pH 2. | 60 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 4.6: EDS PARA A JAROSITA. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: CONCENTRAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA DE FERRO(III), AMÔNIO E SULFATO, AGITAÇÃO 240min^{-1} , 24HORAS, 85°C E pH 2. | 60 |
| FIGURA 4.7: CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE SULFATO, NO TRATAMENTO EM BATELADA COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ÍON DE 1500mg/L , 720mg/L DE ALUMÍNIO E 1000mg/L DE CÁLCIO. PROPORÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS ENTRE OS REAGENTES A 35°C , ENSAIOS EM BATELADA, AGITAÇÃO DE 150min^{-1} | 62 |
| FIGURA 4.8: CONCENTRAÇÃO FINAL DE SULFATO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Ca^{2+} E DE Al^{3+} , A 35°C , NO pH DE 11,5 E CONCENTRAÇÃO INICIAL DE SULFATO DE 1500mg/L | 64 |
| FIGURA 4.9: CONCENTRAÇÃO FINAL DE SULFATO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Ca^{2+} E Al^{3+} , A 50°C , NO pH DE 11,5 E CONCENTRAÇÃO INICIAL DE SULFATO DE 1500mg/L | 65 |
| FIGURA 4.10: REMOÇÃO DE SULFATO, COMO ETRINGITA, EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO TEMPO, EM pH 11,6 A TEMPERATURA DE $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, PARA CONCENTRAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS, OU SEJA, PARA CADA $1,0\text{mol}$ DE SO_4^{2-} , ADICIONARAM-SE $0,67\text{mol}$ DE Ca^{2+} E $2,0\text{mol}$ DE Al^{3+} | 66 |
| FIGURA 4.11: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X, (UTILIZOU-SE A FAIXA DE VARREDURA (2θ) DE 5 A 70° E PASSO DE $0,02^{\circ}/2\theta$ POR MINUTO, EM MONOCROMADOR DE GRAFITE, FILTRO DE NÍQUEL, RADIAÇÃO $\text{FeK}\alpha$ ($\lambda=0,19360\text{nm}$), , CONVERTIDOS PARA A RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15406\text{nm}$), 40KV E 20mA), OBTIDOS PARA O PRECIPITADO, NA PRESENÇA DE CLORETO DE ALUMÍNIO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: CONCENTRAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE OS REAGENTES, pH 11,5 E AGITAÇÃO DO SISTEMA DE 360min^{-1} (A) TEMPERATURA DE 25°C , (B) TEMPERATURA DE 70°C . PICOS (1) CARACTERÍSTICOS DE ETRINGITA E PICOS (2) CARACTERÍSTICOS DE HIDROCALUMITA. | 67 |
| FIGURA 4.12: (A) 1-AGULHAS DE ETRINGITA, 2-ESPÉCIE MONOCLÍNICA DE HIDROCALUMITA (VERIFICADO A PARTIR DAS ANÁLISES EM EDS). (B) AGLOMERADO DE CRISTAIS ACICULARES..... | 68 |
| FIGURA 4.13: EDS PARA A ETRINGITA SINTETIZADA EM pH 11,5 E A TEMPERATURA DE 35°C | 69 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4.14: CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE SULFATO, NO TRATAMENTO EM BATELADA COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ÍON DE 1500mg/L, AGITAÇÃO DE 240min ⁻¹ , CONCENTRAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DE CÁLCIO E ALUMÍNIO E TEMPERATURA DE 35°C. | 71 |
| FIGURA 4.15: REMOÇÃO DE SULFATO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CA ²⁺ E AL ³⁺ , A 35°C, NO pH DE 11,5, CONCENTRAÇÃO INICIAL DE SULFATO DE 0,16 MOL/L, ENSAIO EM BATELADA E AGITAÇÃO IGUAL A 240min ⁻¹ | 73 |
| FIGURA 4.16: REMOÇÃO DE SULFATO EM FUNÇÃO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Ca ²⁺ E Al ³⁺ , A 50°C, NO pH DE 11,5, CONCENTRAÇÃO INICIAL DE SULFATO DE 0,16 mol/L, ENSAIO EM BATELADA E AGITAÇÃO IGUAL A 240min ⁻¹ | 73 |
| FIGURA 4.17 : DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X,(UTILIZOU-SE A FAIXA DE VARREDURA (2θ) DE 5 A 70° E PASSO DE 0,02°/2θ POR MINUTO, EM MONOCROMADOR DE GRAFITE, FILTRO DE NÍQUEL, RADIAÇÃO FeKA (λ=0,19360nm), CONVERTIDOS PARA A RADIAÇÃO CUKA (λ=0,15406nm), 40KV E 20MA), OBTIDOS PARA O PRECIPITADO DE JAROSITA. (A) TEMPERATURA DE 25°C, E (B) TEMPERATURA DE 70°C; AGITAÇÃO DO SISTEMA DE 360min ⁻¹ . (1) PICOS CARACTERÍSTICOS DA ETRINGITA. VALORES ESTEQUIOMÉTRICOS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIO E ALUMÍNIO. | 75 |
| FIGURA 4.18 : ETRINGITA PRECIPITADA NA TEMPERATURA DE 35°C, RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE CÁLCIO, ALUMÍNIO E SULFATO E pH DE 11,5. (A) AGLOMERADO DE CRISTAIS ACICULARES, (B) AGULHAS PRISMÁTICAS DE ETRINGITA. | 76 |
| FIGURA 4.19: PONTOS SELECIONADOS PARA ANÁLISE DE EDS DOS CRISTAIS DE ETRINGITA PRECIPITADOS A TEMPERATURA DE 35°C E pH DE 11,5. | 77 |
| FIGURA 4.20: VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L) DURANTE A PRECIPITAÇÃO DE ENTRIGITA EM SISTEMA CONTÍNUO. TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 30min, AGITAÇÃO DE 240min ⁻¹ , TEMPERATURA AMBIENTE (22±2°C) E pH 11,6. | 80 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 4.21: VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L) DURANTE A PRECIPITAÇÃO DE ENTRIGITA EM SISTEMA CONTÍNUO. TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 60min, AGITAÇÃO DE 240min ⁻¹ , TEMPERATURA AMBIENTE (22±2°C), AGITAÇÃO DE 360min ⁻¹ E pH 11,6..... | 80 |
| FIGURA 4.22: VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L) DURANTE A PRECIPITAÇÃO DE ENTRIGITA EM SISTEMA CONTÍNUO. TEMPO DE RESIDÊNCIA IGUAL A 30min, TEMPERATURA AMBIENTE (22±2°C), AGITAÇÃO DE 240min ⁻¹ E SEM CONTROLE DE pH (FAIXA DE VARIAÇÃO DE pH DO SISTEMA – 11,3 A 11,8)..... | 81 |
| FIGURA 4.23: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L) DURANTE A PRECIPITAÇÃO DE ENTRIGITA EM SISTEMA CONTÍNUO. TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 60min, TEMPERATURA AMBIENTE (22±2°C), AGITAÇÃO DE 360min ⁻¹ E SEM CONTROLE DE pH (FAIXA DE VARIAÇÃO DE pH DO SISTEMA – 11,5 A 11,7)..... | 81 |
| FIGURA 4.24: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X, (UTILIZOU-SE A FAIXA DE VARREDURA (2θ) DE 5 A 70° E PASSO DE 0,02°/2θ POR MINUTO, EM MONOCROMADOR DE GRAFITE, FILTRO DE NÍQUEL, RADIAÇÃO FeKA (λ=0,19360nm), CONVERTIDOS PARA A RADIAÇÃO CuKA (λ=0,15406nm), 40KV E 20mA), TÍPICO OBTIDO PARA A ETRINGITA SINTETIZADA EM SISTEMA CONTÍNUO (PH DE 11,3-11,8, AGITAÇÃO DE 360min ⁻¹ CONCENTRAÇÃO INICIAL DE SULFATO 1654mg/L)– PICO (1): ETRINGITA..... | 84 |
| FIGURA 4.25: MICROFOTOGRAFIAS PARA O PRECIPITADO DE ETRINGITA, EXPERIMENTO EQ22EQ, TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 30min, TEMPERATURA AMBIENTE (22±2°C), AGITAÇÃO DE 360min ⁻¹ E SEM CONTROLE DE pH (FAIXA DE VARIAÇÃO DE pH DO SISTEMA – 11,3 A 11,8). (A) AUMENTO DE 450 VEZES. (B) AUMENTO DE 950 VEZES..... | 85 |
| FIGURA 4.26: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS ESCOLHIDOS PARA A ANÁLISE DE EDS DO PRECIPITADO DE ETRINGITA, (EXPERIMENTO EQ22EQ). TEMPO DE RESIDÊNCIA 30min, TEMPERATURA AMBIENTE (22±2°C), | |

| | |
|--|----|
| AGITAÇÃO DE 360MIN ⁻¹ E SEM CONTROLE DE pH (FAIXA DE VARIACÃO DE pH DO SISTEMA – 11,3 A 11,8). | 85 |
| FIGURA 4.27: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SÓLIDOS GERADOS NOS ENSAIOS E20EQ, E21EQ, E22EQ E E23EQ. | 88 |
| FIGURA 4.28: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 30min, AGITAÇÃO DE 120min ⁻¹ , COM MONITORAMENTO DE pH (FAIXA DE VARIACÃO– 11,6 A 11,7). | 91 |
| FIGURA 4.29: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (MG/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 30min, TEMPERATURA DE 22±2°C, AGITAÇÃO DE 240min ⁻¹ E MONITORAMENTO DE pH (FAIXA DE VARIACÃO – 11,5 A 11,6). | 92 |
| FIGURA 4.30: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 30min, TEMPERATURA DE 22±2°C, AGITAÇÃO DE 360min ⁻¹ E MONITORAMENTO DE pH. (FAIXA DE VARIACÃO – 11,4 A 11,7). | 92 |
| FIGURA 4.31: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 30min, TEMPERATURA DE 22±2°C, AGITAÇÃO DE 480min ⁻¹ E MONITORAMENTO DE pH. (FAIXA DE VARIACÃO – 11,5 A 11,6). | 93 |
| FIGURA 4.32: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 60min, TEMPERATURA DE 22±2°C, AGITAÇÃO DE 120min ⁻¹ E MONITORAMENTO DE pH (FAIXA DE VARIACÃO– 11,3 A 11,6). | 94 |
| FIGURA 4.33: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 60min, TEMPERATURA DE 22±2°C, AGITAÇÃO DE 240min ⁻¹ E MONITORAMENTO DE pH (FAIXA DE VARIACÃO– 11,3 A 11,8). | 94 |
| FIGURA 4.34: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 60min, TEMPERATURA DE 22±2°C, AGITAÇÃO DE 360min ⁻¹ E MONITORAMENTO DE PH (FAIXA DE VARIACÃO– 11,2 A 11,5). | 95 |
| FIGURA 4.35: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 60min, | |

| | |
|---|-----|
| TEMPERATURA DE 22±2°C, AGITAÇÃO DE 480min ⁻¹ E MONITORAMENTO DE pH (FAIXA DE VARIAÇÃO- 11,4 A 11,5)..... | 95 |
| FIGURA 4.36: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 30min, TEMPERATURA DE 22±2°C, AGITAÇÃO DE 360min ⁻¹ E MONITORAMENTO DE pH (FAIXA DE VARIAÇÃO DE PH DO SISTEMA – 11,3 A 11,5)..... | 100 |
| FIGURA 4.37: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 30min, TEMPERATURA DE 22±2°C, AGITAÇÃO DE 360min ⁻¹ E MONITORAMENTO DE pH (FAIXA DE VARIAÇÃO DE pH DO SISTEMA – 11,4 A 11,6)..... | 100 |
| FIGURA 4.38: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO EM (mg/L), PARA O TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 30min, TEMPERATURA DE 22±2°C, AGITAÇÃO DE 360min ⁻¹ E MONITORAMENTO DE pH (FAIXA DE VARIAÇÃO DE pH DO SISTEMA – 11,5 A 11,6)..... | 101 |
| FIGURA 4.39: MEV CARACTERÍSTICO PARA OS SÓLIDOS GERADOS NO EXPERIMENTO E33EQ. | 103 |
| FIGURA 4.40: CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS SULFATO NA DAM NO REATOR DO TIPO MSMRP - PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA, TEMPO DE RESIDÊNCIA DE 30min E TEMPERATURA AMBIENTE (22±2)..... | 106 |
| FIGURA 4.41: DRX PARA O LODO OBTIDO NO TRATAMENTO DA DAM EM pH 12, TEMPO DE RESIDÊNCIA IGUAL A 30min E TEMPERATURA (22±2) – PICOS (1) CARACTERÍSTICOS DE ETRINGITA..... | 109 |
| FIGURA 4.42: (A) LODO GERADO NO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO EM REATOR MSMRP PARA A DAM TRATADA. (B) MAIOR AUMENTO, EVIDENCIANDO CRISTAIS ACICULARES CARACTERÍSTICO PARA A ETRINGITA, ENSAIO EM IGUAL A pH 12. | 109 |
| FIGURA 4.43: EDS PARA O LODO FORMADO DURANTE O TRATAMENTO DA DAM, EM CONDIÇÕES OTIMIZADAS, OU SEJA, pH IGUAL A 12. ... | 110 |

II- LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 3.1: CONCENTRAÇÕES DOS PRECIPITANTES SO_4^{2-} , NH_4^+ E FE^{3+} , UTILIZADAS NOS EXPERIMENTOS DE INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO MOLAR DOS REAGENTES NA REMOÇÃO DE SULFATO. A PROPORÇÃO $\text{SO}_4^{2-}:\text{NH}_4^+:\text{FE}^{3+}$ 0,016mol/L, 0,008mol/L E 0,023mol/L (EM NEGRITO) INDICA A RAZÃO MOLAR ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE AS ESPÉCIES NA JAROSITA. | 41 |
| TABELA 3.2: CONCENTRAÇÕES MOLARES, RESPECTIVAMENTE, UTILIZADAS NO EXPERIMENTO. | 43 |
| TABELA 4.1: REMOÇÃO DE SULFATO, COMO JAROSITA, EM FUNÇÃO DA RAZÃO MOLAR $\text{NH}_4^+/\text{FE}^{3+}$, EM pH 2, CONCENTRAÇÃO INICIAL DE SULFATO DE 1500mg/L (0,016mol/L), TEMPERATURA DE 70°C E RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE SULFATO, AMÔNIO E FERRO É IGUAL A 0,016 mol/L, 0,008 mol/L E 0,023mol/L, RESPECTIVAMENTE. ADIÇÃO DE 0,15G DE JAROSITA DE AMÔNIO (SEMENTE)..... | 54 |
| TABELA 4.2: REMOÇÃO DE SULFATO, COMO JAROSITA, EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA DE NH_4^+ E DE FE^{3+} , EM pH 2, NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 80 A 90°C. | 55 |
| TABELA 4.3: PORCENTAGEM EM PESO (%) DAS ESPÉCIES QUÍMICAS PRESENTES NA AMOSTRA- (EDS). | 61 |
| TABELA 4.4: REMOÇÃO DE SULFATO EM BATELADA, VIA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E VALORES DO pH AO FINAL DO ENSAIO. | 63 |
| TABELA 4.5: PORCENTAGEM EM PESO DAS ESPÉCIES PRESENTES NA AMOSTRA..... | 69 |
| TABELA 4.6: REMOÇÃO DE SULFATO EM BATELADA VIA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PROPORÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE OS REAGENTES, AGITAÇÃO DE 240min^{-1} , TEMPERATURA 22 ± 2 °C..... | 72 |
| TABELA 4.7: PORCENTAGEM EM PESO DAS ESPÉCIES PRESENTES NA PARTÍCULA APRESENTADA PELA FIGURA 4.18..... | 77 |
| TABELA 4.8. REMOÇÃO DE SULFATO VIA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA EM SISTEMA CONTÍNUO. CONCENTRAÇÃO INICIAL DAS ESPÉCIES NO | |

| | |
|--|-----|
| SISTEMA IGUAIS AOS VALORES ESTEQUIOMÉTRICOS (1500mg/L, 720mg/L, 1000mg/L PARA SULFATO, ALUMÍNIO E CÁLCIO, RESPECTIVAMENTE), TEMPERATURA DE 22°C E AGITAÇÃO IGUAL A 1500min ⁻¹ | 79 |
| TABELA 4.9: SÍNTESE DOS EXPERIMENTOS E20EQ, E21EQ, E22EQ E E23EQ. | 82 |
| TABELA 4.10: COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM PERCENTUAL DE MASSA PARA OS PONTOS AMOSTRAIS..... | 86 |
| TABELA 4.11: DENSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL DOS CRISTAIS DE ETRINGITA, SINTETIZADOS COM CONTROLE E SEM CONTROLE DO pH..... | 86 |
| TABELA 4.12: VALORES DO D ₅₀ , FATOR FORMA, TAXAS DE CRESCIMENTO E NUCLEAÇÃO E DENSIDADE POPULACIONAL OBTIDAS A PARTIR DO MODELAMENTO DO REATOR MSMPR..... | 89 |
| TABELA 4.13: ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DA AGITAÇÃO E TEMPO DE RESIDÊNCIA NA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA EM UM REATOR – MSMPR NA REMOÇÃO DE SULFATO..... | 91 |
| TABELA 4.14: SÍNTESE DOS EXPERIMENTOS E24EQ, E25EQ, E26EQ, E27EQ, E28EQ, E29EQ, E30EQ E E31EQ. | 96 |
| TABELA 4.15: VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E D ₅₀ PARA OS CRISTAIS ETRINGITA. | 97 |
| TABELA 4.16: VALORES OBTIDOS DO FATOR FORMA, DAS TAXAS DE CRESCIMENTO E DE NUCLEAÇÃO E DENSIDADE POPULACIONAL, OBTIDOS A PARTIR DO MODELAMENTO DA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA. | 98 |
| TABELA 4.17: VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E D ₅₀ PARA OS CRISTAIS ETRINGITA SINTETIZADOS NOS ENSAIOS ONDE HOUE VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS PRECIPITANTES..... | 102 |
| TABELA 4.18: FATOR FORMA, TAXAS DE CRESCIMENTO E NUCLEAÇÃO E DENSIDADE POPULACIONAL OBTIDAS NOS ENSAIOS ONDE HOUE VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DOS PRECIPITANTES..... | 102 |
| TABELA 4.19: CONCENTRAÇÕES DE METAIS NA DAM BRUTA E APÓS ADIÇÃO DE SULFATO E ALUMÍNIO..... | 104 |

| | |
|---|-----|
| TABELA 4.20. RESULTADOS DE REMOÇÃO E CONCENTRAÇÃO FINAL DE ÍONS METÁLICOS NA DAM PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO (pH 9,0) EM REATOR DE MSMPR, TEMPERATURA AMBIENTE 22±2 E TEMPO DE RESIDÊNCIA IGUAL A 30min. | 105 |
| TABELA 4.21: CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS PRESENTES NA DAM, APÓS O TRATAMENTO EM pH 11,0 E 12 VIA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA. | 107 |
| TABELA 4.22: CONCENTRAÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS PRESENTES NO LODO DETERMINADA POR EDS..... | 111 |

III- LISTA DE ABREVIATURAS

pH: Potencial de hidrogênio;
Kps: Constante de solubilidade;
DAM: Drenagem Ácida de Mina;
INAP: “International Network for Acid Prevention”;
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente;
WHO: “World Health Organization”;
USEPA: “United States Environmental Protection Agency”;
DAR: Drenagem Ácida de Rocha;
SAVMIN: “Savanah Mining”;
CESR: “Cost Effective Sulfate Removal”;
SPARRO: “Slurry precipitation and recycle reverse osmosis”;
mg/L: Miligramas por litro;
 ΔG : Energia Livre de Gibbs;
 ΔG_A : Energia associada à criação de uma interface sólido-líquido por unidade de área;
 ΔG_V : Energia associada a transição líquido-sólido por unidade de volume;
 R : Raio da partícula;
 ΔG_{het} : Energia Livre de Gibbs associada à nucleação heterogênea;
 ΔG_{hom} : Energia Livre de Gibbs associada à nucleação homogênea;
 $f(\theta)$: Função de contato;
Å: Angstrom (10^{-8} m);
°C: Unidade de temperatura na escala Celcius;
g: Unidade de medida de massa (gramas);
 min^{-1} : Rotações por minuto;
MSMPR: Reator do tipo “Mixer Suspension Mixed precipitation removal”;
HDL: Hidróxido Duplo Lamelar;
Me: espécie metálica;
S: Saturação;
C: Concentração do soluto;
 C_{eq} : Concentração do soluto no equilíbrio;
 K_{eq} : Constante de equilíbrio;
 a_{eq} : atividade das espécies no equilíbrio;

γ : Coeficiente de atividade;
 σ : Função de tensão superficial;
 J_s : Taxa de nucleação;
 J_{het} : Taxa de nucleação heterogênea;
 J_{hom} : Taxa de nucleação homogênea;
E: Potência específica da agitação;
G: Taxa de crescimento;
CSD: “Crystal Size Distribution”;
n: Densidade populacional;
 ΔL : faixa de tamanho de cristal;
ln: Logaritmo neperiano;
 τ : Tempo de residência;
 D_{50} : Diâmetro a 50%;
 R^2 : Coeficiente de correlação linear.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver técnicas alternativas para a remoção de íons sulfato, encontrados em efluentes de diversas atividades do setor minero/metalúrgico. Alguns destes efluentes e até mesmo as Drenagem Ácida de Mina (DAM), causam grandes problemas ambientais devido ao potencial de contaminação dos solos e mananciais, pelos altos teores de íons sulfato e pH muito ácido. Os processos de remoção de sulfato destes efluentes são, em geral, processos caros e com baixa eficiência de remoção para esta espécie. Neste trabalho, estudo-se duas alternativas de tratamento para soluções ricas em sulfato. A primeira consistiu na investigação de remoção do íon em pH's ácidos e a segunda, em pH básico, via a precipitação de jarosita e etringita, respectivamente. A geração da etringita foi considerado um processo eficaz forma para a remoção de sulfato de efluentes líquidos contendo sulfato. Comparada com a técnicas de remoção em pH básico, esta espécie combina alta quantidade de sulfato em sua estrutura e baixa solubilidade em água em pH's próximos de 11,50 – com constante de solubilidade K_{ps} , na ordem de $10^{-111,30}$, segundo Perkins and Palmer (1999). Deste modo, investigou a precipitação química de sulfato a partir de soluções sintéticas contendo 1500mg/L do íon e em drenagem ácida de mina (DAM), em temperatura ambiente ($22\pm 2^\circ\text{C}$), observando remoções próximas de 85% em sistemas contínuos de precipitação (reatores do tipo "Mixed Suspension Mixer Precipitation Removal"- MSMPR). Estes estudos mostram a redução dos teores finais de sulfato a valores inferiores a 250mg/l, ou seja, a baixo do que é recomendado pelos órgãos ambientais. Pela primeira vez, foram medidas a as taxas de nucleação e de crescimento dos cristais de etringita em soluções sintéticas contendo sulfato. Estas taxas de crescimento nucleação ficaram na ordem de 10^{-10} m/s, já as taxas de nucleação atingiram uma faixa de 10^{+9} até 10^{+12} partículas/s.m³ para todos os estudos). Durante a determinação das taxas de crescimento de etringita, estudou-se a influência do tempo de residência da solução no reator MSMPR, do grau de agitação e da concentração de espécies metálicas em solução, observando pouca influência destas variáveis. A caracterização química por difração de Raios-X e Espectroscopia de energia disperiva (EDS) comprovou, para os experimentos onde se determinou as taxas de formação de cristais, a formação etringita como sendo a única fase precipitada.

ABSTRACT

The aim of this study was to develop alternative techniques for removing sulfate ions from mining/metallurgy effluents. Some of these effluents, including acid mine drainage (AMD) cause severe environmental impacts due to the potential contamination of soil and water sources by sulfate ions and acidity. Sulfate removal processes are generally expensive and show low removal efficiency. In this work, it was studied two alternatives to treat sulfate-rich solutions. The first alternative was sulfate removal in acidic pH as jarosite. Moreover, the second precipitating alternative was tested in alkaline conditions, as ettringite. Sulfate removal as ettringite was considered the preferable form for treating sulfate-containing wastewaters. This species combines a high sulfate content in its structure and low solubility in water, close to 10 mg/L at pH near 11.5. Firstly, it was investigated the chemical precipitation of sulfate in synthetic solutions containing 1500mg/L sulfate followed by an acid mine drainage (AMD). At the temperature of $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, it has been observed removals close to 85% in continuous precipitation systems (Mixed Suspension Mixed Product Removal reactors - MRMPR). The study showed sulfate reduction to final concentration values below 250mg/L - lower than that recommended by environmental and public health agencies worldwide. It was also, for the first time, measured nucleation and crystal growth rates for ettringite. The nucleation and growth rates for these species were determined in the order of 10^{+9} to 10^{+12} particles/s.m³ and 10^{-10} m/s, respectively. During the determination of growth rates, it was studied the influence of residence time of solution in the reactor MSMPR, of agitation and concentration of metal species in solution. It was observed a little influence of these variables on ettringite formation. The chemical characterization by X-ray diffraction and EDS confirmed for experiments which determined the rate of crystal formation, ettringite formation as the only precipitated phase.

1. INTRODUÇÃO

O ácido sulfúrico é o principal agente utilizado na lixiviação de minerais, no acabamento e polimento de superfícies, no processamento de minérios fosfatados, entre outros. Essas atividades geram um volume considerável de efluentes contendo sulfato. Outra atividade geradora de grandes volumes de efluentes contendo sulfato é a drenagem ácida de rocha (DAR) (INAP, 2003).

Segundo a WORLD HEALTH ORGANIZATION (1996), o teor recomendável para a concentração de sulfato em água potável deve ser inferior a 500mg/L. Já a USEPA– UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY– (2002), determina um teor inferior a 250mg/L. Assim, muitos países recomendam uma faixa entre 250-500mg/L de sulfato como limite máximo em efluentes e em águas para diversos usos, humanos e animais (INAP, 2003).

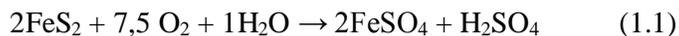
A Drenagem Ácida de Rocha (DAR) está associada à oxidação natural de minerais sulfetados contidos em rochas quando expostas à ação do ar e da água. Quando esse fenômeno está relacionado à atividade mineradora, o mesmo é chamado de Drenagem Ácida de Mina (DAM). Em minerações, o ácido sulfúrico pode ser gerado, principalmente, pela oxidação da pirita (FeS_2) e da pirrotita (FeS_{1-x}) (Lawrence and Marchant, 2003). Grandes áreas de mineração produziram, durante décadas, um grande volume de DAM e devido aos riscos ambientais vinculados a este fenômeno, surgem pelo mundo propostas para a minimização desses efeitos deletérios (INAP, 2003).

A DAM produz efluentes ácidos carregados de metais, muitas vezes excedendo os limites aceitos pelas legislações ambientais dos diferentes países, o que acarreta consequências irreversíveis sobre o meio ambiente. Atualmente, a DAM é considerada um dos problemas ambientais mais preocupantes pelas agências fiscalizadoras do meio ambiente e pelas mineradoras (Lapakko, 1997).

A toxicidade ambiental associada à DAM é relacionada às altas concentrações de metais dissolvidos, tais como Zn, Pb, Cu e As e pelo valor de pH ácido do efluente gerado. Esses metais são liberados em solução por diversos mecanismos, incluindo a oxidação direta dos sulfetos metálicos (ZnS , PbS e CuS) pelo ar e pelo íon férrico (Fe^{3+}), e

também, pelo aumento da solubilidade de minerais não-sulfetados em pH ácido (Yanful *et al.*, 1997).

A pirita é oxidada na presença de bactérias segundo a equação geral (1.1):



O íon Fe(II) pode ser oxidado a Fe(III), como mostra a equação 1.2.



O íon férrico dissolvido oxida os sulfetos metálicos residuais presentes no rejeito ou no minério:



Onde *Me* representa um metal (Zn, Cu, Ni, Cd, entre outros).

O enxofre elementar pode ser solubilizado por bactérias, formando o ácido sulfúrico, segundo a equação (1.4).



Observa-se também a hidrólise do sulfato férrico com a formação de precipitados secundários, como jarosita, e a geração de acidez adicional:



Como descrito nas equações 1.1 a 1.5, a DAM produz quantidades significativas de íon sulfato. Existem tecnologias disponíveis para a correção da acidez e a precipitação dos metais, entretanto, a remoção de sulfato tem sido pouco estudada. Estudos recentes usam quatro abordagens para a remoção de sulfato destes efluentes (INAP, 2003):

1. Tratamento químico, envolvendo precipitação, que pode ser por:
 - Adição de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) ou carbonato de cálcio (CaCO_3);
 - Adição de sais de bário;
 - Processo Cost Effective Sulphate Removal (CESR[®]);
 - Processo Savannah Mining (SAVMIM[®]).
2. Processos envolvendo membranas:
 - Osmose reversa;
 - Processo Slurry Precipitation and Recycle Reverse Osmosis (SPARRO);
 - Eletrodialise.
3. Redução biológica de sulfato, que pode ser dar em:
 - Biorreatores;
 - “Wetlands”;
 - Sistemas produtores de alcalinidade;
 - Barreiras reativas permeáveis.
4. Processos de troca-iônica.
 - Resina de troca-iônica.

Os processos citados acima para o tratamento de efluentes que contêm sulfato foram documentados e testados em planta piloto (INAP, 2003). Porém, não são economicamente atrativos, a não ser que a água possa ser comercializada, inviabilizando o processo em escala industrial. O estudo de um agente precipitante para o íon sulfato, de baixo custo, pode ser uma alternativa para tratar efluentes. Como os efluentes gerados pela mineração têm teor variável de sulfato, o desafio está justamente em encontrar um método eficaz e barato para esta aplicação.

O uso de Ca(OH)_2 e CaCO_3 como agentes precipitantes de íons sulfato é aplicado em larga escala. Porém, a sua eficiência é limitada a uma faixa de concentração consideravelmente alta, ou seja, superior a 1200mg/L de SO_4^{2-} , devido a solubilidade da fase sólida gerada (Geldenhus, 2003). Dessa forma, o uso desses agentes precipitantes fica comprometido, dificultando o enquadramento dos efluentes aos valores definidos pelas legislações ambientais vigentes pelo mundo.

A utilização de sais de bário e chumbo, para precipitação destes metais como sulfatos, tem sido investigada, uma vez que estes produtos apresentam uma baixa solubilidade, porém, tais processos ainda não são considerados economicamente atraentes. É uma alternativa, principalmente se aplicada ao tratamento de efluentes com concentração moderada do íon. Neste caso, os custos para separação e disposição apropriada dos precipitados gerados, bem como a toxicidade dos resíduos, deverão ser observados (Silva *et al.*, 2002).

Para o enquadramento e o descarte dos efluentes que contenham sulfato, de acordo com a legislação vigente, busca-se a utilização de outros precipitantes que consigam reduzir os teores de sulfato à concentrações menores que as obtidas pela adição de cal, aliando esta redução à disposição adequada dos sólidos gerados. O sulfato, quando em contato com cátions Fe^{3+} e um outro cátion metálico de carga +1, em condições físico-químicas adequadas, leva à formação de jarosita, um mineral de fórmula estrutural $((\text{Me}^+)_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4)$ onde o Me^+ representa um cátion metálico de carga +1 (Tavares, 1986). Outro caminho, é a formação da etringita $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O})$, quando o sistema contaminado com sulfato é posto em contato com cátions de Al^{3+} e Ca^{3+} , em condições de pH alcalino (Cadorin, 2008). Estas rotas têm sido estudadas pelo baixo custo do tratamento, se comparados à outras técnicas, e pela eficiência na remoção do sulfato.

A filtração com o uso de membranas é outra alternativa para o tratamento de efluentes contendo sulfatos. Contudo, os altos custos do processo, bem como o consumo de energia, proporcionalmente à concentração de sulfatos em solução, devem ser considerados. Se a filtração com membranas for usada como pós-tratamento, a vida útil da membrana será prolongada e o gasto de energia reduzido, diminuindo, desta forma, os custos do processo (Silva *et al.*, 2002). É aplicada com sucesso na África do Sul e permite a produção de água potável.

O desenvolvimento de técnicas avançadas para tratamento de efluentes que contenham sulfato, de custo mais baixo e gerando resíduos pouco perigosos, é fundamental, principalmente ao considerar as condições ambientais de regiões mineradoras. A escassez de água em algumas regiões também incentiva a busca de tecnologias capazes

de recuperar estes efluentes, possibilitando seu reuso como água industrial (INAP, 2003).

A resolução 357 do CONAMA, de 17 DE MARÇO de 2005, especifica que a concentração máxima de sulfato nos corpos receptores de efluentes industriais não deve ultrapassar 250mg/L. Como concentrações na ordem de gramas de sulfato por litro são comuns em alguns efluentes da mineração/metalurgia, existe a necessidade de se desenvolver tecnologias para a remoção de íons sulfato, como abordado no texto desta dissertação.

Especificamente, este trabalho tem como objetivo estudar a remoção de íons sulfato de soluções sintéticas (preparadas em laboratório) e de efluentes industriais, através de técnicas de precipitação de fases mineralógicas, como a etringita e a jarosita. Visa também estudar os efeitos da concentração dos reagentes, da temperatura, da agitação, do pH do meio e do tempo de contato dos reagentes na precipitação de jarosita e de etringita e, conseqüentemente, no grau de remoção de sulfato presente no sistema. Pretende comparar a viabilidade técnica dos estudos de precipitação via formação de etringita e de jarosita, definindo o de melhor potencial. Finalmente, realizar ensaios em sistemas contínuos para o processo que apresentar melhores resultados e verificar sua aplicabilidade a um efluente industrial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão abordados os itens pertinentes à revisão bibliográfica dos principais tópicos no desenvolvimento do trabalho.

Inicialmente, será apresentada a importância do controle de poluição, as características dos efluentes gerados no setor minero/metalúrgico e a sua problemática ambiental. Em seguida, será apresentada uma revisão do tratamento de efluentes que contêm sulfato. A maior atenção dentre estes tratamentos é dada à precipitação química, tema deste trabalho. Faz-se também uma abordagem sobre a precipitação química de etringita e jarosita, e uma descrição sobre o processo de nucleação e crescimento cristalino.

2.1 OS EFLUENTES DO SETOR MINERO/METALÚRGICO

Um dos desafios ambientais que a indústria mineral, de um modo geral, vem enfrentando atualmente, são os crescentes níveis de poluição hídrica devido às atividades de lavra, processamento e metalurgia (Paktunck, 1999). Efluentes líquidos águas de mina, bacias de rejeitos e pilhas de estéreis podem contribuir para a geração de resíduos potencialmente prejudiciais, contaminando solos e lençóis freáticos. Tipicamente, os rejeitos de mineração são constituídos de silicatos, óxidos e minerais sulfetados, descartados durante o processamento mineral em bacias de rejeito sob a forma de polpa, predominantemente com partículas de tamanhos que variam de 1µm a 1mm (argila, silte e areia fina). Por outro lado, o estéril é essencialmente material da rocha encaixante e/ou de baixo teor, que foi removido para que se tivesse acesso ao corpo mineral de interesse. Normalmente, este material é composto de partículas que variam de silte até matacões, e frequentemente encontra-se disposto em grandes pilhas. Ainda, os efluentes líquidos da mineração, gerados pelo contato de água com rejeitos e estéreis, contêm metais e vários ânions solúveis, e sua concentração pode ser elevada caso haja geração de ácido associada à oxidação dos sulfetos metálicos. Juntamente com os contaminantes dissolvidos, os efluentes acidificados são denominados drenagem ácida de mina (DAM) (Paktunck, 1999).

Os efluentes do setor minero/metalúrgico, como aqueles procedentes dos processos de usinas de flotação, de operações de lixiviação, de filtração e outras, bem como a

drenagem ácida de mina e demais processos metalúrgicos, podem causar danos ambientais que, dependendo da sua natureza específica, impactam adversamente a qualidade dos corpos receptores (Fungaro, 2006; Caridon *et al.*, 2006).

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) pode ocorrer tanto em minas ativas ou abandonadas, devido à lixiviação de minerais pela acidez gerada, produzindo um efluente com altos teores de espécies solúveis. Quando essas águas alcançam os corpos hídricos, ocorre o comprometimento desta fonte para os diversos usos. Alguns sais presentes nestas águas apresentam alta solubilidade e os íons constituintes são absorvidos lentamente pelos solos, acidificando-os. Outro efeito que esta salinidade pode trazer é a corrosão e/ou incrustações em equipamentos, dutos e tubulações quando a água é recirculada ou utilizada de forma indiscriminada (Cadorin, 2008).

A eficiência da reabilitação destes efluentes está relacionada ao tipo de tratamento da DAM. Por exemplo, algumas propostas de tratamento podem ser extremamente dispendiosas e inviáveis em grande escala. Entre estas alternativas, podem ser citadas a troca-iônica, a osmose reversa, a eletrodialise, a evaporação (parcial ou total) e a adsorção (Sahin, 2002). O processo de tratamento menos oneroso é a precipitação química via o aumento do pH do meio com Ca(OH)_2 . Neste processo, obtém-se efluente com baixo teor de cátions metálicos e a concentração de íons sulfato na ordem de 1200mg/L (Geldenhuis, 2003).

2.2 A PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASSOCIADA À PRESENÇA DE ÍONS SULFATO

Os íons sulfato, largamente distribuídos na natureza, são constituintes de diversos minerais (mirabilita, ternadita, barita, entre outros) e podem também estar presentes no meio ambiente (APHA, 1998). Em corpos de água com concentrações superiores a 250mg/L, os aspectos organolépticos são comprometidos e afetam adversamente a vida aquática. Águas com concentrações de íon sulfato maiores que 500mg/L, se ingeridas, apresentam efeito laxativo em humanos e em animais (USEPA, 1999).

Esses íons podem também ser encontrados em concentrações muito elevadas em efluentes de uma gama de setores industriais. Porém, de uma forma geral, tem sido dada

pouca atenção para a sua remoção, pois o íon sulfato apresenta baixos riscos ambientais e os padrões de emissão são elevados, se comparados aos dos cátions metálicos. Hoje, os órgãos ambientais estão restringindo mais as normas de emissão, pois este íon, quando em contato com os corpos receptores, provoca o aumento da acidez, da concentração de sólidos totais e do risco biológico nos recursos hídricos (Cadorin, 2008).

2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO ÍONS SULFATO E METAIS- PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.

No tratamento dos efluentes que contém sulfato, aplicam-se processos como: a precipitação química com cal ou soda cáustica, a troca-iônica, a biossorção, a remoção biológica, a osmose reversa e a evaporação (Cohen, 2006; Feng *et al.*, 2000; Mohan e Chander, 2006). As técnicas de remoção de íons sulfato são variadas e a precipitação química tem se tornado importante, viável e economicamente atraente (Cadorin, 2008).

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). Atualmente, estuda-se a seleção de novos reagentes químicos, mais comerciais e que apresentem boa remoção das impurezas e baixa geração de lodos (Cadorin, 2008). Neste contexto, efluentes como os de drenagem ácida que contém altos níveis de sulfato, de metais dissolvidos e com baixo pH, são neutralizados com reagentes alcalinos (cal ou carbonato de cálcio). O resultado desta neutralização é a 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 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 normatizada pela CONAMA 357/05.

Segundo a INAP (2003), para a remoção de íons sulfato por precipitação, os processos mais conhecidos e utilizados são a neutralização com cal e carbonato de cálcio, a adição de sais de bário e os processos SAVIMIM[®] e CESR[®].

2.3.1 PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO COM CALCÁRIO (CaCO₃) E CAL (CaO)

O processo de neutralização com calcário é muito comum, já que o regente tem valor comercial menor do que a cal, e ainda gera um volume menor de lodo (Feng *et al.*, 2000), porém a cinética de precipitação de hidróxidos metálicos é lenta e a remoção de sulfato é pouco significativa (INAP, 2003). O esquema do processo, apresentado na figura 2.1, aborda a neutralização com carbonato de cálcio e óxido de cálcio (INAP, 2003).

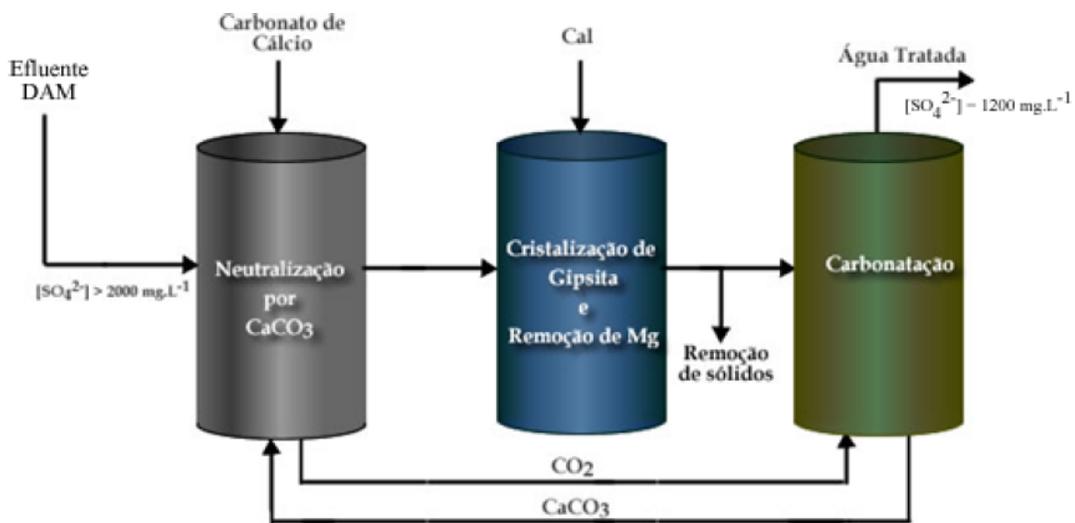


Figura 2.1 Fluxograma do processo de neutralização por CaO/carbonato de cálcio (INAP, 2003), (Cadorin, 2008).

Neste processo, a DAM é tratada com excesso de carbonato de cálcio e posteriormente com cal, o que favorece a precipitação da gipsita. A lama é separada e o efluente tratado passa pelo processo de carbonatação a fim de se remover cálcio como carbonato de cálcio, que retorna ao processo de tratamento como reagente e também para controlar o pH do efluente tratado em valores inferiores a 10,0.

2.3.2 PRECIPITAÇÃO COM SAIS DE BÁRIO

O processo de precipitação de sulfato de bário (barita) é bastante empregado por ser eficiente na remoção de íons sulfato, devido à baixa solubilidade do sal gerado, o BaSO_4 ($K_{ps} = 1,0842 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, a 25°C), e pelo fato de ser eficiente em um amplo intervalo de pH. Os resíduos sólidos deste tratamento são filtrados e dispostos, na sua maioria, em aterros (Barr, 2001). A remoção de sulfato com o uso de sais de bário foi estudada por Tavares (1986) e por Trusler *et al.* (1988), usando carbonato de bário (BaCO_3) porém, em ambos os estudos, foram confirmados três pontos negativos deste tratamento.

- Alto custo;
- Longo tempo de tratamento, ou seja, cinética desfavorável do processo;
- Altas concentrações de bário no sistema, após o tratamento do efluente que contém sulfato.

Nestes mesmos estudos, os autores concluíram que o BaCO_3 se torna passivado quando os hidróxidos metálicos se despoitam na superfície de seus cristais, o que inviabiliza a sua aplicação para o tratamento de efluentes como o de DAM, por exemplo.

Segundo o INAP (2003), o BaS é o composto de bário, mais efetivo do que o BaCO_3 para a remoção de sulfato. Neste processo, o efluente é enviado para um reator onde são adicionados sulfeto de bário e dióxido de carbono (CO_2) e ocorre a precipitação do sulfato de bário. O sólido (barita) gerado nesta etapa é reduzido em temperatura superior a 1200°C a BaS a qual é reciclada, tornando o processo viável economicamente. O efluente tratado passa por um “air stripper” onde o H_2S (tóxico), que é produzido durante as etapas de tratamento do efluente, é removido. A remoção de cátions metálicos é feita em um segundo reator, onde a cal é adicionado ao sistema e os metais formam seus respectivos hidróxidos. A figura 2.2 mostra o fluxograma do sistema de tratamento de efluentes com sulfeto de bário.

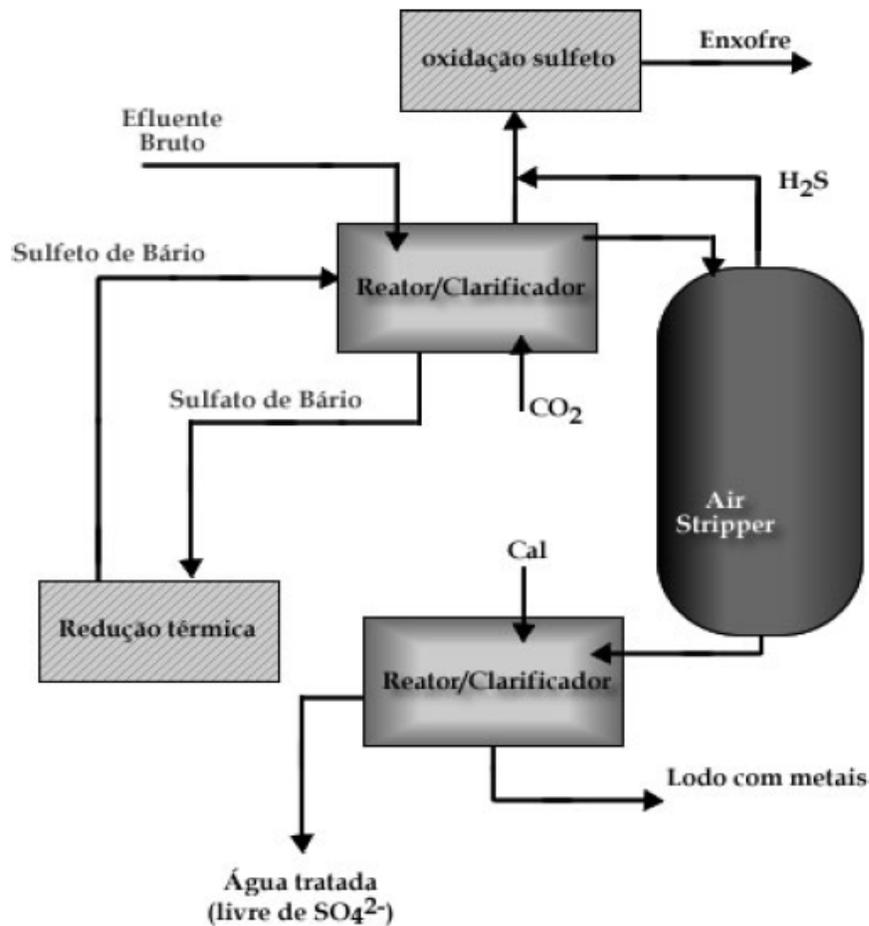


Figura 2.2: Fluxograma do processo de precipitação por BaS (INAP, 2003), (Cadorin, 2008).

A principal desvantagem deste processo é o seu alto custo, pois mesmo que o resíduo seja reciclado, há um gasto energético alto para a conversão de sulfato em sulfeto de bário. Em casos em que os resíduos sólidos não são reciclados, deve-se atentar para a geração de compostos de bário, já que os mesmos são carcinogênicos (Barr, 2001).

2.3.3 PROCESSO SAVMIM[®]

Segundo Smit e Sibilski (2003), este processo envolve múltiplos estágios para o tratamento de efluentes que contenham sulfato e metais. Estes estágios são:

- Neutralização e precipitação de metais pela elevação do pH para próximo a 12, com adição de hidróxido de cálcio ao sistema. Conseqüentemente, há a formação de gipsita.
- Adição de $Al(OH)_3$, e a precipitação de etringita (remoção dos íons sulfato na faixa de pH 11,4 e 12,4).
- Reciclagem de alumínio.
- Precipitação de gipsita, removendo o sulfato da etapa anterior.
- Carbonatação, para ajuste do pH do efluente.

A figura 2.3 mostra o fluxograma do processo SAVMIM[®], como proposto por Smit e Sibilski (2003).

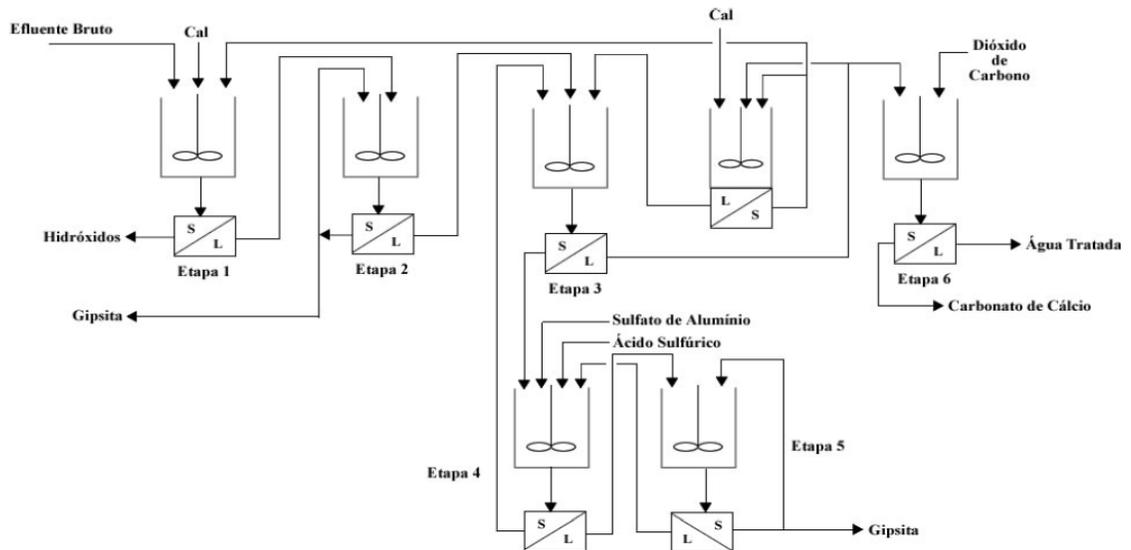


Figura 2.3: Fluxograma do processo SAVMIM[®] (INAP, 2003), (Cadorin, 2008).

Na primeira etapa, os íons metálicos são precipitados como os seus respectivos hidróxidos, pela adição de cal. Em seguida, uma separação sólido-líquido remove o precipitado e a parte aquosa continua no processo de tratamento. Na próxima etapa, na qual a formação da gipsita é induzida, há a adição de cristais de gesso no sistema, para favorecer a nucleação secundária do composto. A remoção mais significativa de sulfato acontece na etapa 3 (formação de etringita). A reação de formação de etringita é reversível, portanto há um reciclo do alumínio quando o pH do meio é reduzido para a

faixa de neutralidade (Smit e Sibilski, 2003). O reciclo do alumínio é o ponto mais vantajoso deste processo, pois assim tem-se menor gasto com os reagentes aplicados no tratamento. A última etapa do processo consiste na remoção de sulfato, via gipsita. E em seguida, o pH do sistema é corrigido para a faixa 6,0 - 9,5, com o auxílio de dióxido de carbono, formando precipitados como carbonato de cálcio e hidróxido de alumínio.

Este processo, além de reduzir drasticamente o teor de cátions metálicos do sistema, produz um efluente com teores de sulfato extremamente baixos. Sua desvantagem está no número muito alto de etapas de separação sólido-líquido (INAP, 2003 e Laubscher *et al.*, 2003).

2.3.4 O PROCESSO CERS[®] OU WALHALLA

Este processo é bem parecido com o SAVMIM[®], mas neste caso existe a utilização de aluminato de cálcio ((CaO)₃Al₂O₃) como fornecedor de alumínio e de cálcio para a formação da etringita, e não há a reciclagem do lodo gerado, tornando-o um processo operacional com custo elevado. No entanto, este tratamento é utilizado, pois além de reduzir os teores de sulfato e metais, também remove ânions como boratos (BO₃³⁻), fluoretos (F⁻), cloretos (Cl⁻) e até mesmo nitratos (NO₃²⁻) (INAP, 2003). A figura 2.4 apresenta o fluxograma simplificado, do processo de tratamento de efluentes CERS[®].

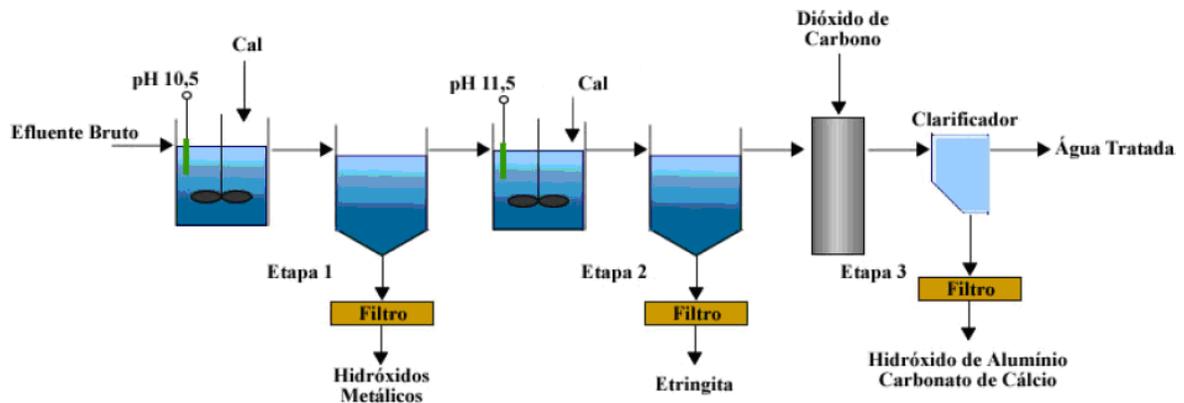


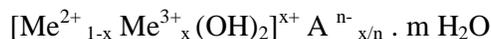
Figura 2.4: Fluxograma do processo CERS[®] (INAP, 2003), (Cadorin, 2008).

O tratamento apresentado neste processo inclui a remoção de íons metálicos e de sulfato, mas está limitado à concentração inicial máxima de 2000mg/L do ânion. As desvantagens deste processo são as mesmas do SAVMIM[®], além de não haver a regeneração do agente precipitante.

2.4 FORMAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO TIPO ETRINGITA

A etringita ($3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) 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 favorável para aplicações em escala industrial (Silveira *et al.*, 2008). Este material é formado por camadas de hidróxidos duplos e espécies aniônicas interlamelares (Vaccari, 1998). Segundo Cadorin (2008), etringitas naturais são encontradas em zonas de baixo grau de metamorfismo, em depósitos salinos e em condições de baixas temperaturas e pressões. Compostos sintéticos são produzidos através de precipitação controlada em soluções aquosas salinas contendo cátions de cálcio e alumínio, íons sulfato e um agente capaz de elevar o pH. Segundo Cavani *et al.*, (1991), estes compostos podem ser sintetizados em laboratórios, ou até mesmo em escala industrial por inúmeros métodos.

Segundo Vieira (2009), as camadas de hidróxido são formadas por cátions divalentes Me^{2+} , coordenados octaedricamente com grupos hidroxilas, compartilhando arestas e formando camadas neutras, mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio. No caso de uma substituição isomórfica dos cátions divalentes Me^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) por cátions trivalentes Me^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+}), há a formação de uma carga residual positiva na lamela. Então, a carga positiva gerada precisa ser neutralizada por moléculas de água e possíveis ânions intercalados A^{n-} (CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , OH^-), entre as camadas. Estas camadas se empilham umas sobre as outras, resultando, desta forma, na estrutura do HDL (Kovanada *et al.*, 2005). A estrutura geral de um HDL pode ser representada pela expressão:



Onde Me^{2+} representa o cátion metálico divalente; Me^{3+} representa o cátion metálico trivalente; A^{n-} representa o ânion intercalado com carga $-n$; X representa a razão $Me^{3+}/(Me^{2+} + Me^{3+})$ e m , o número de moles de água.

As moléculas de água são especialmente importantes para formação da etringita devido ao seu elevado teor na estrutura deste sólido (equação 2.1). Assim, a cristalinidade da etringita está diretamente ligada à quantidade de água em sua estrutura, diminuindo progressivamente à medida que acontece a diminuição do teor de água na célula unitária. Este fator pode ser explicado pelo grau organizacional dentro da célula unitária, ocasionado pelas interações do tipo ligação de hidrogênio (Zhou e Glasser, 2001).



A figura 2.5 representa o desenho esquemático de um HDL, mostrando características estruturais do composto.

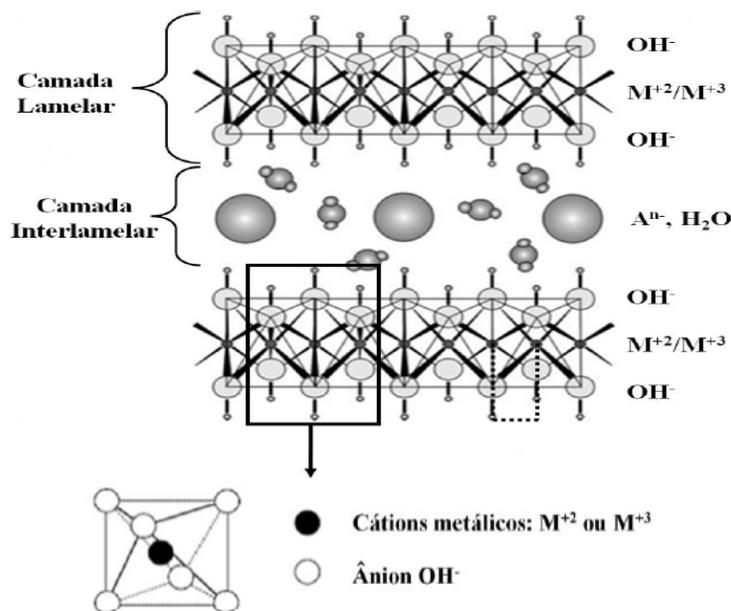


Figura 2.5: Representação Esquemática da estrutura de um HDL (Barriga et al., 2001). Onde M^{2+} representa o cátion metálico divalente, M^{3+} representa o cátion metálico trivalente e A^{n-} representa o ânion intercalado com carga $-n$.

Especificamente, a etringita é caracterizada morfologicamente como composta por prismas ou cilindros, sendo que o cristal tem dois componentes estruturais distintos. Nas colunas, se encontram os cátions, tais como alumínio e cálcio e entre as camadas, os ânions, como o sulfato (Alvarez-Ayuzo *et al.*, 2005 e Cody *et al.*, 2004), como mostra a figura 2.6.

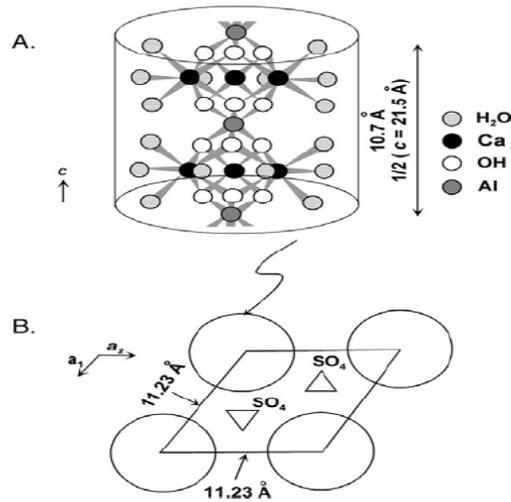


Figura 2.6. Estrutura cristalina da etringita. (A) vista pelo eixo C, onde a estrutura é paralela ao eixo C. (B) vista do plano a-b, onde os círculos representam as colunas da etringita. As regiões entre as colunas são as camadas contendo sulfato e água (Cody *et al.*, 2004).

A figura 2.7 apresenta uma célula unitária para o cristal de etringita, que evidencia a intercalação entre lamelas de hidróxido e de íons positivos como o cálcio e o alumínio. Esta figura mostra a união das camadas lamelares pela interação intermolecular do tipo ligações de hidrogênio, favorecida pela presença de moléculas de água e pela presença de hidroxilas.

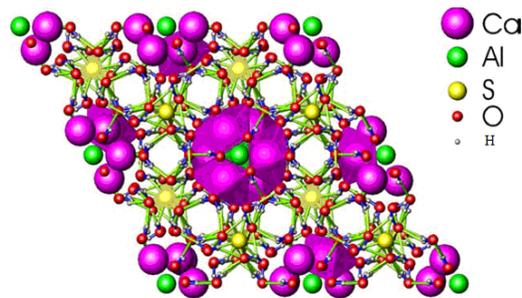


Figura 2.7: Célula unitária de etringita, vista pelo eixo C. (Berliner, 2005).

2.4.1 SÍNTESE DE ETRINGITA

Existem diversos métodos para a síntese de HDL que podem ser classificados como de síntese direta ou indireta (Reis, 2004). Muitos estudos têm mostrado que as propriedades de cristalinidade e de superfície destes materiais são diretamente influenciadas pelas condições de síntese (Inácio *et al.*, 2001), sendo o método mais comum o da síntese direta por precipitação. Na literatura, existem diversos trabalhos que utilizam este método de duas formas diferentes, isto é, uma se baseia na precipitação a pH variável e a outra a pH constante (Crepaldi e Valin, 1998). O método de precipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes a uma solução do ânion a ser intercalado (Vieira, 2009). Já na síntese direta, com o controle do pH, tem-se a adição de uma solução alcalina a fim de manter o pH do sistema constante. Observa-se que, no processo de formação de HDL do tipo etringita, alterações no pH do sistema podem ser causados pela geração de acidez, como pode ser observado na equação 2.1 (Crepaldi, *et al.*, 2000).

A precipitação realizada a pH constante geralmente apresenta vantagens sobre o método de pH variável, como homogeneidade, pureza de fase e cristalinidade dos precipitados, já que o sistema é mantido livre de distúrbios no pH. Segundo Viera (2009), na síntese de HDL, algumas condições devem ser controladas com a finalidade de se obter compostos mais cristalinos, tais como temperatura em que se vai fazer a síntese, pH, concentrações de sais metálicos na solução, proporção de reagentes, e tempo de precipitação.

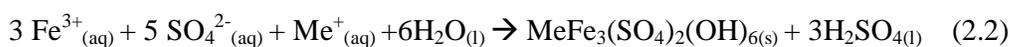
2.5 FORMAÇÃO DE JAROSITA

A jarosita ($\text{MeFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) é um mineral de sulfato e ferro, caracterizada geralmente pela presença de íons Na^+ , K^+ , e NH_4^+ em sua estrutura (essa variação se deve à disponibilidade de cátions no momento da formação do mineral). Assim, a composição deste mineral é bem complexa, pois existem outras variações estruturais, como a substituição de um cátion Fe^{3+} por outro cátion de tamanho e carga semelhante (Burger *et al.*, 2004). Estudos que mostram a influência de fatores físico-químicos que regem a formação deste mineral foram feitos por Papike (2006), com o objetivo de

caracterizar as diferentes jarositas e as substituições existentes na estrutura cristalina deste mineral, resultado das inúmeras variações na sua estrutura.

A jarosita é um sólido cristalino, com excelentes propriedades de filtração (Tavares, 1986). A possibilidade de remoção dos íons sulfato está relacionada a presença desta espécie na sua estrutura cristalina $((\text{Me}^+)_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4)$. Desta forma, pode-se estudar a formação de jarosita em sistemas que contenham cátions de potássio, sódio, amônio e pH ácido (Burger, 2004). Além da remoção de sulfato, pode ser também aplicada para reduzir o teor de ferro de circuitos convencionais de lixiviação como no processamento de zinco (Tavares, 1986).

A precipitação de sulfato na forma de jarosita pode ser representada pela equação (2.2):



Onde Me pode ser: H_3O^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Ag^+ , Tl^+ , $\frac{1}{2} \text{Pb}_2^+$ ou $\frac{1}{2} \text{Hg}_2^+$.

Do ponto de vista de processo, as jarositas mais importantes são as de sódio e as de amônio, devido aos menores custos dos respectivos sais (Tavares, 1986).

A extensão de precipitação de jarosita cresce com o aumento da temperatura, com a concentração de reagentes e com o aumento da acidez. A remoção de sulfatos é convenientemente operada a temperaturas acima de 90°C, pH na faixa de 1,5 a 2, e é seletiva em relação aos cátions metálicos (Tavares, 1986).

2.5.1 A ESTRUTURA DA JAROSITA

A estrutura dos cristais de jarosita tem sido discutida por grande número de autores, incluindo Stoffregen *et al.*, (2000) e Papike *et al.*, (2006, 2007), sendo que a fórmula genérica deste mineral é $\text{AB}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Caso A seja o sódio, tem-se a natrojarosita; como potássio, a potassiojarosita e caso A se assuma como o cátion amônio, tem-se a amônio-jarosita. O Fe^{3+} é representado na fórmula como B, podendo, em alguns casos, ser substituído por Al^{3+} (Stoffregen *et al.*, 2000).

Este mineral tem estrutura hexagonal onde o íon Fe^{3+} está localizado no centro de cada octaedro, ladeado por quatro grupos OH^- , e por dois átomos de oxigênio, nos ápices. Cada octaedro é ligado pelos vértices a outros quatro octaedros através dos grupos OH^- , e a dois tetraedros através dos átomos de oxigênio (Tavares, 1986, Papike *et al.*, 2006, 2007).

A figura 2.8 mostra o esquema da estrutura de um cristal de jarosita de potássio.

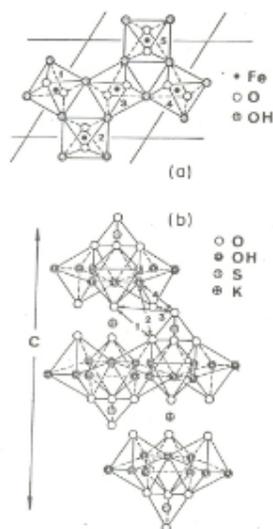


Figura 2.8: Estrutura do cristal de jarosita de potássio. (a) O interior do plano C. (b) dentre os planos (Tavares, 1986).

O arranjo dos átomos de ferro no plano C do cristal é chamado de rede de “kagone”, devido à interação magnética do ferro com os outros cátions férricos e oxidrilas. O íon S^{6+} está localizado no centro de cada tetraedro, sendo que, três átomos de oxigênio estão ligados a três octaedros $-\text{Fe}(\text{OH})_4\text{O}^{2-}$ formando a base do octaedro. O quarto átomo de oxigênio do tetraedro está situado no ápice do outro octaedro. O cátion Me^+ está localizado entre os planos formados pelos octaedros e tetraedros (Takano, 1971).

2.5.2 APLICAÇÕES DA PRECIPITAÇÃO DE JAROSITA EM DIVERSOS SISTEMAS

A grande importância da precipitação da jarosita na hidrometalurgia está ligada à evolução dos circuitos de produção eletrolítica do zinco. Este processo foi implantado por volta de 1915, existindo pelo mundo em diversas usinas, na sua maioria, naquelas nas quais a matéria-prima é o sulfeto de zinco (Tavares, 1986).

Os concentrados de sulfeto de zinco possuem quantidades significativas de ferro, o qual, durante a ustulação, combina-se com o zinco, formando a ferrita de zinco ($ZnO.Fe_2O_3$). Estes compostos são relativamente insolúveis em condições usuais de lixiviação. Assim, parte de zinco permanece nesta fase, conseqüentemente perdendo-se no resíduo (Tavares, 1986).

O zinco presente nos resíduos de lixiviação pode ser dissolvido em condições mais rigorosas de acidez, a temperaturas elevadas. Entretanto, o ataque não é seletivo com relação ao ferro, que também se solubilizava. Deste modo, a recuperação do zinco dos resíduos fica condicionada à possibilidade de separação Zn-Fe em solução de ácido sulfúrico, sendo a dificuldade principal retirar o ferro, como um composto cristalino, com boas condições de decantação e filtrabilidade. Observou-se o desenvolvimento de vários processos de remoção de ferro, porém, a precipitação de jarosita mostrou-se um dos mais apropriados (tavares, 1986). Por volta de 1965, segundo Huggare (1984), este processo se consolidou na Austrália e na Europa, conseguindo recuperar cerca de 98% de zinco de concentrados sulfetados.

Embora estudos sobre a remoção de ferro de soluções como compostos de jarosita tenham surgido na indústria do zinco, é possível utilizar esta operação em outros circuitos hidrometalúrgicos, tais como os de cobre, cobalto e manganês. Segundo a literatura, este processo pode também ser aplicado em usinas que geram efluentes que contêm sulfato, onde a precipitação da jarosita pode ser uma alternativa para o controle desta espécie (Tavares, 1986).

2.5.3 MECANISMO DE PRECIPITAÇÃO DA JAROSITA

Segundo Tavares (1986), a precipitação de jarosita em soluções sulfúricas é iniciada pela formação de complexos de ferro, os quais se polimerizam transformando-se em precipitados. Este mecanismo é complexo e, por isso, não totalmente conhecido. Porém, a adição de íons férricos a soluções sulfúricas resulta na formação de complexos hidroxilados e estas reações podem continuar por vários dias (Tavares, 1986). A velocidade destas transformações depende da temperatura, da relação $[Fe^{3+}]/[OH^-]$, do pH, da concentração de ferro e do tipo de cátions e ânions presentes. Reações que levam dias para atingir o equilíbrio à temperatura ambiente podem ser completadas em poucas horas em temperaturas elevadas e pH adequado (Papike *et al.*, 2007).

A cristalização da jarosita parece estar associada à formação de polímeros, como apresentados na figura 2.9.

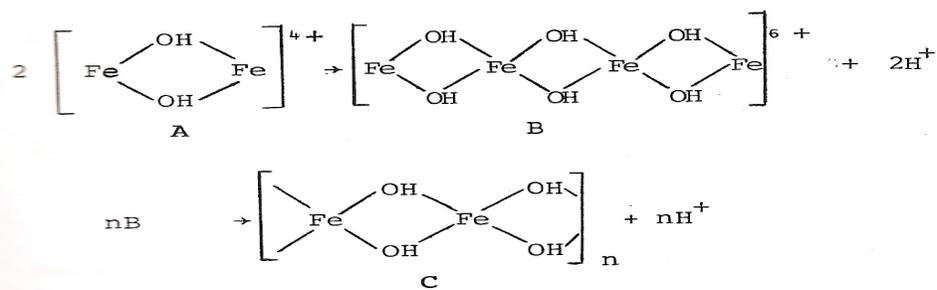


Figura 2.9: Formação de polímeros associados à formação da jarosita (Tavares, 1986).

O valor de n representado no polímero é uma variável que depende das características físico-químicas da solução (atividade iônica, pH, temperatura, entre outras). Esta reação é reversível, embora a taxa de dissolução ácida desta espécie seja lenta. Segundo Tavares (1986), quanto maiores as cadeias poliméricas, maior é a estabilidade da fase, ou seja, menor é a reversibilidade do processo.

O polímero mostrado na figura 2.9 é formado essencialmente por ligações Fe-OH, porém, existindo quantidades significativas de outros ânions em solução, pode haver a formação de outras espécies. Por exemplo, a presença de sulfato induz a formação de

sulfato básico de ferro coloidal $[\text{Fe}_4\text{O}_5(\text{SO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}]$. O mesmo mecanismo se aplica à formação de outras espécies, como o sulfato básico de ferro ($\text{Fe}_2\text{SO}_4\cdot\text{OH}$) (Tavares, 1986).

A etapa controladora da precipitação dos compostos cristalinos de ferro é a de crescimento dos polímeros em unidades maiores, que se tornam percussores da precipitação, ou seja, atuam como semente de precipitação (Stoffregen *et al.*, 2000).

2.5.4 CONDIÇÕES PARA PRECIPITAÇÃO DA JAROSITA

Sabendo da importância do processo de precipitação de jarosita em diversos sistemas, estudos têm sido feitos para a observação das condições que influenciam sua formação (Papike *et al.*, 2006). As principais condições que influenciam a precipitação dos compostos de jarosita são:

- **TEMPERATURA**

Segundo Tavares (1986), a temperatura exerce uma grande influência na cinética de formação deste mineral. Para a jarosita de potássio, a 25°C, a partir de soluções de K_2SO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, respectivamente, com o pH na faixa de 0,87 a 1,72, atinge-se o equilíbrio lentamente, de 4 a 24 semanas. A precipitação deste mineral torna-se relativamente rápida à temperaturas acima de 80°C e, a maiores temperaturas, a taxa de precipitação aumenta ainda mais. Estudos feitos com a jarosita de amônio também mostram que a elevação da temperatura favorece a cinética de precipitação, ao se manter constantes todas as características do sistema (como pH, concentrações iniciais de reagentes e quantidade de sementes). Chega-se a triplicar a taxa de precipitação quando se trabalha com a temperatura de 100°C, em relação ao experimento realizado a temperatura de 90°C (Burger *et al.*, 2004). Dessa forma, a energia de ativação é da ordem de 100kJ/mol (Dutrizac, 1996).

- ***pH***

O pH do sistema tem grande influência na extensão da precipitação da jarosita. Estudos realizados por Casas *et. al* (2007) comprovam a existência de regiões de estabilidade para a formação deste mineral. Para experimentos realizados a 20°C, a região de estabilidade para a formação de jarosita compreende os valores de pH entre 2 e 3,0. Já a 100°C, essa faixa de pH cai para a região entre 1,0 e 2,3. Finalmente, para temperaturas superiores a 170°C, esta faixa de pH compreende os valores entre 0,5 e 1,2.

O controle do pH do sistema é necessário, pois à medida que se precipita este mineral, a acidez do meio é aumentada devido à produção substancial de íons H^+ , o que pode ser conferido na equação 2.2. A temperatura e o pH são provavelmente as duas principais variáveis de controle para a formação de jarosita. Mantendo o pH abaixo de 2 (para evitar a precipitação de outras fases de ferro), e temperaturas acima de 90°C, obtém-se bons rendimentos de precipitação desta fase (Dutrizac, 1996).

- ***CONCENTRAÇÃO DO CÁTION Me***

Segundo Dutrizac e Jambor (1987), a extensão de precipitação aumenta com o aumento da razão Me^+/Fe^{3+} até ligeiramente acima dos valores estequiométricos. Devido ao pH baixo do meio, há a presença de H^+ em qualquer tipo de jarosita. Seja a jarosita sintética ou natural, o nível desta substituição fica na ordem de 15% a 25%. O grau de substituição para os cátions de potássio, amônio e sódio é aumentado de acordo com o tamanho dos cátions, já que o H^+ está presente nos sistemas ácidos na forma de H_3O^+ . Logo, a ordem de substituição de Me^+ por H_3O^+ é maior na seqüência $Na^+ > NH_4^+ > K^+$.

A cinética de precipitação também pode ser influenciada pelo cátion que se envolve na formação do mineral juntamente com o ferro. Sendo assim, a cinética de formação da jarosita de potássio é mais rápida do que a jarosita de amônio e, conseqüentemente, maior do que para a jarosita de sódio (Dutrizac, 1996).

- ***ADIÇÃO DE SEMENTES***

O processo de adição de sementes ao sistema de precipitação faz com que os íons presentes se orientem de forma a facilitar a cristalização. A cristalização começa com a fase de nucleação (i.e. a formação dos primeiros agregados ordenados) que é seguida pela fase de crescimento. A energia utilizada para a nucleação é reduzida pela adição de sementes, e desta forma, a orientação com um material cristalino pré-formado se faz necessária. Assim, segundo Tavares (1986), a utilização de sementes melhora consideravelmente a taxa de precipitação tornando a cinética de formação da jaroista mais rápida.

2.6 PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO

A nucleação é a interação entre os íons ou moléculas do sistema, objetivando a formação de “clusters”, ou seja, núcleos cristalinos. Este processo é complexo e inúmeros fatores estão envolvidos em sua formação, tais como:

- Solubilidade da fase sólida.
- Orientação das partículas no cristal.
- Estabilidade da nova fase cristalina.

Dependendo de como os núcleos se formam e se distribuem, a nucleação se divide como apresentado na figura 2.10.

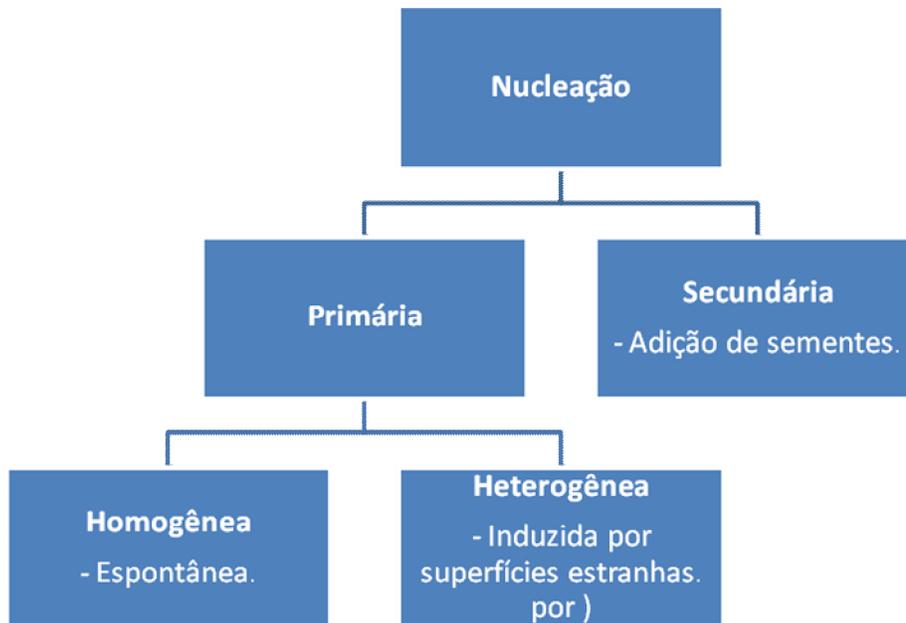


Figura 2.10: Classificação dos mecanismos de nucleação (Leão, 1993).

A nucleação primária pode ser considerada homogênea quando o cristal é formado a partir da solução sem a participação de nenhuma superfície sólida. A nucleação primária heterogênea ocorre quando as próprias paredes do cristizador, ou até mesmo outras superfícies podem ser agentes de nucleação. Uma vez formados os primeiros cristais, pequenos fragmentos dos mesmos podem transformar-se também em novos núcleos. Muitas vezes, para tornar o processo de cristalização mais rápido, podem-se introduzir sementes (núcleos) no cristizador. Tem-se nestes casos a nucleação secundária. (Tavares, 1986).

2.6.1 NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA HOMOGÊNEA

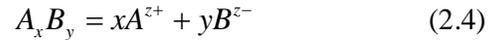
A nucleação primária homogênea ocorre quando não existem locais preferenciais para a formação de núcleos. Este tipo de nucleação ocorre quando nenhuma superfície está envolvida na formação do núcleo (nucleação primária).

A supersaturação de um sistema pode ser definida como a distância do sistema ao equilíbrio, normalmente medida como a diferença entre a concentração da solução e a solubilidade àquela temperatura. Deste modo, a supersaturação é a força motriz dos

processos de nucleação, significando que a formação de núcleos só ocorre em sistemas supersaturados (Jones, 2002). Segundo (Mersmann *et al.*, 2001) a supersaturação (S) pode ser expressa como a diferença das concentrações finais e iniciais ou como uma supersaturação relativa, apresentada na equação 2.3:

$$S = \frac{C}{c_{eq}} \quad (2.3)$$

Onde C é a concentração de soluto e C_{eq} a solubilidade do soluto no equilíbrio a temperatura pressão em que ocorre o processo de formação dos núcleos. No entanto, quando se considera espécies iônicas, a dissociação em ânions e cátions pode ocorrer da seguinte forma:



Onde z é a valência dos íons. Sendo assim, a constante de equilíbrio deste processo pode ser expressa pela equação 2.5.

$$K_{eq} = (a_{eqA})^x (a_{eqB})^y \quad (2.5)$$

Segundo Caetano (2006), a_{eq} é a atividade da espécie no equilíbrio. Assim sendo, a supersaturação pode ser definida como sendo:

$$S = \left(\frac{(\gamma_A \cdot C_A)^x (\gamma_B \cdot C_B)^y}{K_{eq}} \right)^{\frac{1}{(x+y)}} \quad (2.6)$$

Para $x = y = 1$ e $\gamma_A = \gamma_B = 1$, onde γ_A e γ_B são os coeficientes de atividade do espécies A e B, a equação 2.6 pode ser reescrita como sugerido na equação 2.7.

$$S = \frac{C}{c_{eq}} = \frac{\sqrt{C_A C_B}}{\sqrt{K_{eq}}} \quad (2.7)$$

Para Bernardo (2007), a explicação da supersaturação foi dada por Gibbs, em 1876, e permaneceu ignorada pelos cientistas até ser redescoberta por Volmer, em 1920. De

acordo com Gibbs, para o aparecimento de um sólido num líquido –nucleação– dois termos competem para a energia livre deste processo: um termo associado à energia liberada para a formação de um núcleo sólido de volume V , e outro associado à energia superficial gasta para a criação da interface sólido-líquido de área A , quando aparecem os núcleos. Do balanço entre estas duas formas de energia livre, obtém-se a energia necessária à formação de um núcleo:

$$\Delta G = A\Delta G_A + V\Delta G_v \quad (2.8)$$

Onde ΔG_S é a energia gasta para a criação de uma interface sólido-líquido por unidade de área (A) e ΔG_V , a energia libertada na transição líquido-sólido por unidade de volume (V). Se o núcleo sólido é esférico e de raio R , tem-se:

$$\Delta G = 4\pi R^2 \Delta G_A - \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_v \quad (2.9)$$

Representando graficamente a equação 2.9, vê-se que a energia livre apresenta um máximo para um núcleo sólido de raio $R_{crit} = R$, como mostrado na figura 2.11.

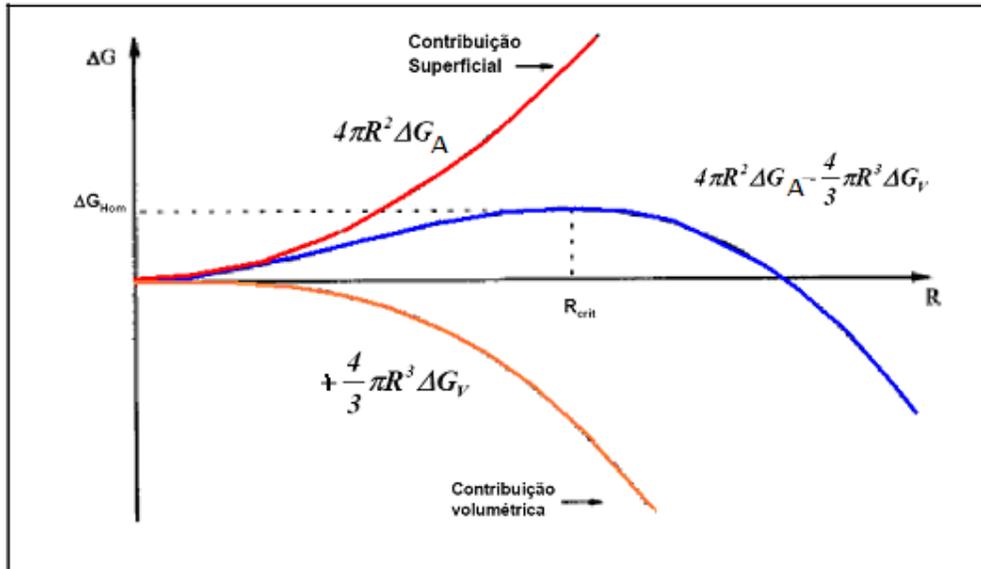


Figura 2.11: Contribuições volumétricas e superficiais para a energia livre no processo de nucleação de um núcleo de raio R (Gonçalves, 2005).

Consideram-se cristais os “clusters” que apresentam raio maior que o raio crítico, ou seja estruturas estáveis. Desta forma, um cristal é considerado um núcleo supercrítico. Quando o raio dos “clusters” são menores que o raio crítico, tem-se os núcleos subcríticos (Leão, 1993).

Da análise da figura 2.11, apresentada por Gonçalves (2005), para $R_{crit} > R$, observa-se que ΔG decresce quando R decresce, o que significa que a tendência natural é a dissolução do núcleo com esta característica. Se, por outro lado, ocorrer no líquido a formação de um núcleo com $R > R_{crit}$, a energia livre total do sistema (ΔG) decresce quando R cresce, ou seja, as duas grandezas são inversamente proporcionais, e este núcleo sólido tende a crescer. O raio crítico corresponde ao máximo da curva de variação de energia livre, ou seja, $d\Delta G/dr = 0$:

$$d\Delta G / dr = 8\pi R_c \Delta G_A - 4\pi R_c^2 \Delta G_v = 0 \quad (2.10)$$

$$R_{crit} = 2\Delta G_A / \Delta G_v \quad (2.11)$$

Substituindo a equação (2.11) na equação de (2.9), obtém-se a energia livre para a formação de raio crítico:

$$\Delta G_{crit} = 16\pi\Delta G_A^3 / 3\Delta G_v^2 \quad (2.12)$$

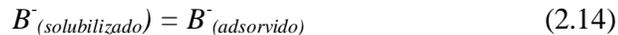
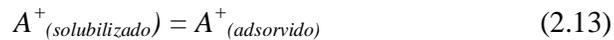
A nucleação homogênea exige grande supersaturação do líquido. Os valores típicos de R_{crit} estão na faixa de 10 a 100Å (Gonçalves, 2005).

2.6.1.1 A FORMAÇÃO DOS “CLUSTERS”

Segundo Leão (1993), os “clusters” são formados pela junção de unidades básicas que se incorporam ao cristal (monômeros), e podem ser formados por uma série de mecanismos partindo-se de uma solução salina. Estes possíveis mecanismos são apresentados a seguir.

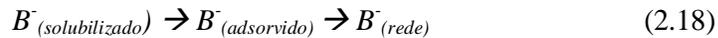
- **REAÇÃO NA SUPERFÍCIE**

O primeiro mecanismo possível envolve a reação química na superfície do cristal e incorporação na rede cristalina.



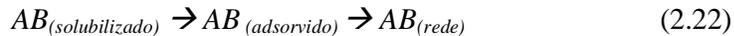
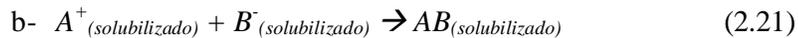
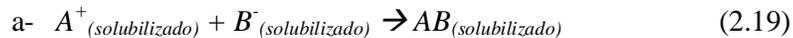
- **MECANISMO DE INTEGRAÇÃO IÔNICA SEQÜENCIAL**

Neste mecanismo, os cátions e os ânions se incorporam diretamente na rede cristalina.



- **CRESCIMENTO MOLECULAR**

Neste caso, o composto se forma no seio da solução, podendo se incorporar diretamente no cristal como sugerido em (a), ou ser previamente adsorvido (b).



De acordo com Leão (1993), em sistemas inorgânicos de cristalização a concentração de $A^+_{(solubilizado)}$ e $B^-_{(solubilizado)}$ geralmente é bem maior que a concentração de $AB_{(solubilizado)}$ e, então, a ocorrência dos mecanismos de crescimento molecular é pouco provável.

2.6.1.2 TAXA DE NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA HOMOGÊNEA

Como apresentado anteriormente nas equações 2.8 até 2.12, o tratamento termodinâmico para a formação dos “clusters” ou núcleos, é feito considerando-se a parcela de energia livre liberada durante o agrupamento dos monômeros e a energia livre necessária para a criação de uma nova superfície.

Segundo Leão (1993), a taxa de nucleação primária homogênea em condições estacionárias, ou seja, em condições onde o potencial químico dos componentes da solução é constante, pode ser definida como:

$$J_s = A.S \exp \left[\frac{16\pi v_a \sigma^3}{3(RT \ln S)^2} \right] \quad (2.23)$$

Como mostra a equação 2.23, a taxa de nucleação é uma função da tensão superficial (σ), do volume do monômero (V_a), da temperatura (T), da supersaturação do sistema (S) e A é um parâmetro relacionado à frequência das colisões entre as partículas presentes no sistema estudado.

A taxa de nucleação (J_s) cresce de forma não linear com a supersaturação. Para baixas saturações, a taxa de nucleação é muito pequena e, com o aumento da supersaturação, esta taxa aumenta de forma significativa (Leão, 1993).

2.6.2 NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA HETEROGÊNEA

A nucleação primária heterogênea acontece quando superfícies estranhas presentes na solução agem como núcleos para cristalização. Estas superfícies podem ser grãos de outros cristais, impurezas ou bolhas, chamados de agentes nucleantes. Estes reduzem a barreira termodinâmica crítica de energia livre para formar o núcleo, pelo decréscimo de sua energia de superfície. Observa-se também que a condição da superfície e a natureza da fase cristalina influenciam fortemente no número de cristais nucleados (Brice, 1973).

A nucleação heterogênea tem energia livre menor que a homogênea, porque a energia livre no primeiro caso é função do ângulo de contato entre as fases líquidas, sólidas e o substrato. A figura 2.12 mostra as possibilidades de contato de um núcleo sólido num líquido e no substrato.

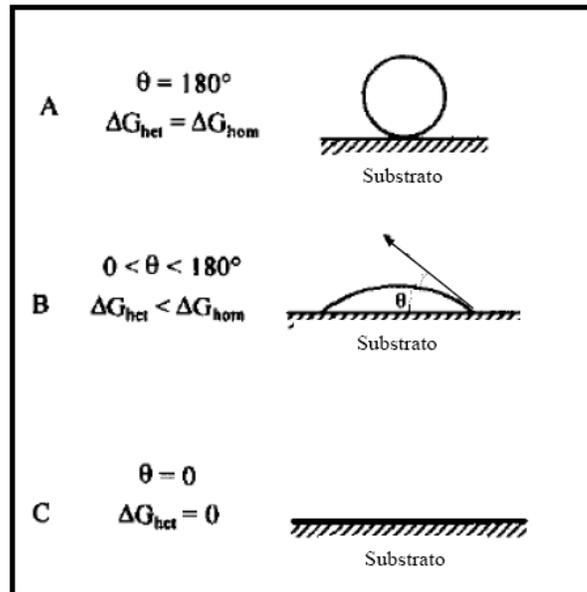


Figura 2.12: Possibilidades de equilíbrio das forças interfaciais entre as fases fluidas (vapor ou líquido), sólido e substrato. No caso A, não ocorre contato e a barreira para a nucleação heterogênea é igual à homogênea. Na situação C, não existe barreira para nucleação heterogênea (Gonçalves, 2005).

O ângulo de contato θ pode variar de 0° a 180° , dependendo das energias entre as interfaces sólido-substrato, sólido-líquido e líquido-substrato. Se o ângulo de contato é pequeno, tem-se que o núcleo sólido interage bem com o substrato e, neste caso, a barreira de energia para a nucleação heterogênea é muito pequena. Ao contrário, se o ângulo está próximo de 180° , não existe muita diferença entre a nucleação homogênea e a heterogênea e, desta forma, a supersaturação necessária para ativar a nucleação é muito elevada (Gonçalves, 2005).

A relação entre as energias livres para a nucleação homogênea e a heterogênea em função do ângulo de contato é dado por:

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \times f(\theta) \quad (2.24)$$

Onde ΔG_{het} representa a energia livre para a nucleação heterogênea e $f(\theta)$ é conhecida como função de contato:

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos\theta)(2 - \cos\theta) \quad (2.25)$$

Esta relação entre a energia livre e o ângulo de contato é a principal explicação da nucleação preferencial da fase sólida nos centros ativos das paredes do recipiente, e impurezas presentes no líquido supersaturado. Efetuando-se o cálculo de $f(\theta)$ para $0^\circ < \theta < 180^\circ$, obtém-se $0 < f(\theta) < 1$, o que significa que a nucleação heterogênea é energeticamente mais favorável que a homogênea.

2.6.2.1 TAXA DE NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA HETEROGÊNEA

A taxa de nucleação heterogênea pode ser determinada com o uso da equação:

$$J_{het} = A.S \exp \left[\frac{-16\pi v_a^v \sigma_{efe}^3}{3(RT \ln S)} \right] \quad (2.26)$$

Onde a taxa de nucleação heterogênea é expressa em função de A, relacionado às frequências de colisões entre as partículas, da supersaturação (S) do sistema, da temperatura (T), do volume do monômero (V_a) e de todas as formas de energia presentes no processo de nucleação, no termo σ_{efe} (Leão, 1993).

Comparando-se as equações 2.23 e a 2.26, observa-se que a taxa de nucleação primária homogênea é mais influenciada pela supersaturação (S) do que a nucleação primária heterogênea.

2.6.3 NUCLEAÇÃO SECUNDÁRIA

A nucleação secundária ocorre quando há a adição do material que está sendo cristalizado ao sistema (sementes). Resulta, provavelmente, do deslocamento espontâneo de núcleos dos cristais das matrizes, ou pode ser provocada por outros

estímulos como impacto mecânico, deslizamentos, arranhamentos e é típica para a precipitação de substâncias bastante solúveis em condições de baixa supersaturação no reator ($0,001 < S < 0,5$) (Gonsalves, 2005).

2.6.3.1 MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO SECUNDÁRIA

A classificação dos mecanismos de geração de cristais por nucleação secundária pode ser feita em três grupos (Leão, 1993):

(i) Criação de “clusters” na camada ordenada adjacente à superfície do cristal. Este mecanismo é conhecido como geração catalítica, e propõe que os “clusters” sejam originados na interface sólido-líquido sem haver contato direto com a superfície do cristal. Entretanto, não há consenso na literatura sobre a existência deste mecanismo.

(ii) Geração na superfície (“superfície breeding”). Está associada a altas supersaturações e ocorre devido à geração de formas cristalinas sujeitas a rompimentos como dentritas, agulhas, geradas pela quebra de cristais e precipitados na forma de bastão. Neste mecanismo, a etapa seguinte do crescimento do cristal é a de sobrevivência/crescimento, que pode ser entendida da seguinte forma: se um conjunto de cristais é gerado por ação mecânica e alguns destes núcleos têm tamanho menor que o tamanho crítico, eles tem tendência a se redissolver. A supersaturação tem papel importante neste fenômeno, pois quando ela aumenta, provoca a redução do raio crítico, levando à formação de uma população maior de cristais. Outro efeito do aumento da supersaturação é a elevação da aspereza das superfícies, o que pode provocar o aumento do número de superfícies destacáveis, ou seja, de potenciais sementes.

(iii) Nucleação por geração mecânica. Sementes podem também ser fragmentos raspados ou lascados por uma ação mecânica. Este mecanismo relaciona-se a baixas supersaturações, nas quais os cristais crescem de forma ordenada (sem aspereza das faces geradas por elevadas supersaturações). Nestas condições, sementes podem ser criadas se houver colisões dos cristais. Este efeito é chamado geração por atrito ou por colisão e ocorre quando os cristais matrizes estão sujeitos a colisões com o agitador, com as paredes do cristalizador ou entre si (Leão, 1993).

Uma proposta de modelamento simplificado dos mecanismos de nucleação secundária é feita através das equações semi empíricas aplicadas à precipitação com sementes ou ao reator MSMPR “Mixed Suspension Mixed Product Removal”. A aplicação do modelo leva a equações do tipo:

$$B_0 = m_T^n N^h G^i \quad (2.27)$$

ou,

$$B_0 = m_T^n \varepsilon^r G^i \quad (2.28)$$

Onde B_0 é a taxa de nucleação secundária, m_T é a densidade da suspensão, N é a velocidade de rotação mecânica, ε é a potência específica de agitação e G , a taxa de crescimento. Observa-se que a taxa de nucleação secundária varia de acordo com densidade da suspensão, com a taxa de crescimento e com a velocidade da agitação do sistema.

2.7. O CRESCIMENTO CRISTALINO

Em geral (Bernardo 2007), a expressão básica para descrever a relação entre a supersaturação (força motriz do processo) e o crescimento do cristal (G) pode ser escrita como:

$$G = K_g S^g \quad (2.29)$$

Geralmente, a potência g varia entre 1 e 2, S é a supersaturação e a constante K_g é dependente da temperatura, normalmente ajustada por uma equação do tipo Arrhenus:

$$K_g = K_g^0 \exp(-E_A / RT) \quad (2.30)$$

Onde T é a temperatura; R é a constante universal dos gases e E_A é a energia de ativação.

2.8 MODELAMENTO DA TAXA DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO PARA O SISTEMA “MIXED SUSPENSION MIXER PRECIPITATION REMOVAL”- MSMPR.

As taxas de nucleação e de crescimento podem ser facilmente determinadas a partir da distribuição de tamanho dos cristais “Crystal Size Distribution- CSD” e são obtidas através de um balanço populacional aplicado ao reator MSMPR.

A densidade populacional n , na faixa de tamanho ΔL , é definida através da relação:

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} = n \quad (2.31)$$

Assim, o número de cristais, dN na faixa dL , é então ndL , e o número de cristais presentes na distribuição entre os tamanhos L_1 e L_2 , é:

$$\Delta N = \int_{L_1}^{L_2} ndL \quad (2.32)$$

Em um cristalizador “MSMPR” 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.

Isso leva à seguinte expressão do balanço populacional para a faixa de tamanho L_1 a L_2 :

$$n_1 V G_1 \Delta t = n_2 V G_2 \Delta t + Q n \Delta L \Delta t \quad (2.33)$$

Onde Q é a taxa de alimentação ou descarga volumétrica, n é a densidade média da população (número de partículas/ $m^3 \cdot m$), n_i é a densidade da população para tamanho i , V é o volume do reator (m^3), G_i é a taxa de crescimento linear (m/s) para o tamanho i , ΔL é o intervalo de tamanho L_1 a L_2 e Δt , o intervalo de tempo em segundos. O termo

$n_1VG_1\Delta t$ representa o número de cristais crescendo e alcançando a faixa de tamanho L_1 a L_2 no intervalo de tempo (Δt), o termo $n_2VG_2\Delta t$, indica o número de cristais crescendo e saindo da faixa de tamanho L_1 a L_2 e $Qn\Delta L\Delta t$ o número de cristais na faixa de tamanho L_1 a L_2 removidos do cristalizador (Leão, 1993).

Reescrevendo a equação, chega-se a seguinte expressão:

$$V(G_2n_2 - G_1n_1) + Qn\Delta L = 0 \quad (2.34)$$

Aplicando o limite a essa equação, tem-se:

$$V \left[\frac{d(nG)}{dL} \right] + nQ = 0 \quad (2.35)$$

Assumindo-se que:

- (i) O tempo médio de residência, τ , 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 haja quebra dos cristais;
- (vi) Os núcleos surgem a $L_1=0$.

A equação (2.35) assume a forma:

$$G \frac{dn}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (2.36)$$

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

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^L \frac{dL}{G\tau} \quad (2.37)$$

Logo,

$$n(l) = n_0 \exp(-l / G\tau) \quad (2.38)$$

De acordo com a equação 2.38, através do gráfico logaritmo neperiano da densidade populacional versus o tamanho dos cristais (figura 2.13), 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 (τ).

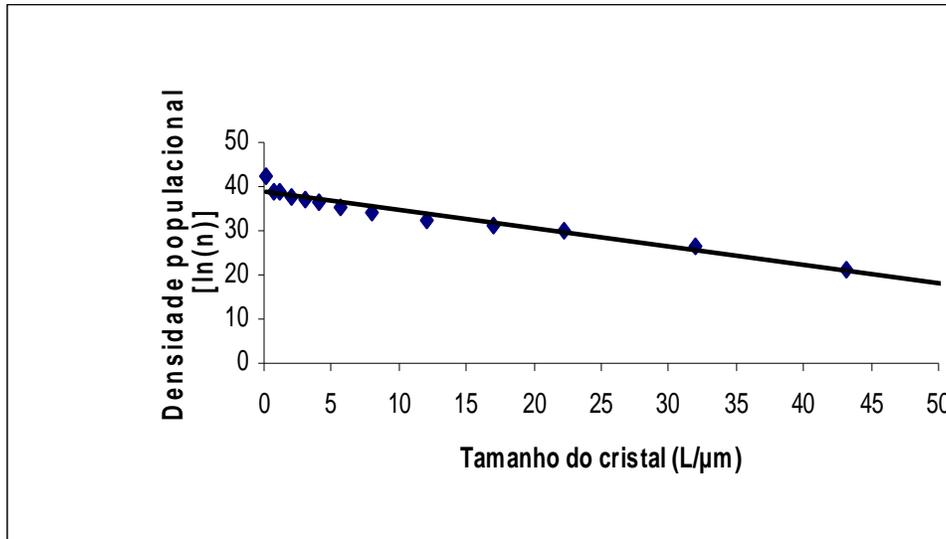


Figura 2.13: Variação da densidade populacional $\ln(n)$ com o tamanho das partículas (L) em um reator MSPMR.

A taxa de nucleação para os núcleos de tamanho “0” é:

$$B_0 = n_0 G \quad (2.39)$$

A taxa de nucleação B_0 não é a verdadeira taxa de nucleação, pois os cristais surgem com vários tamanhos. Entretanto, seu valor é considerado uma boa aproximação da verdadeira taxa de nucleação (Leão, 1993). Outro fator que impede que B_0 seja a verdadeira taxa de nucleação ocorre devido a um desvio da linearidade para tamanhos de cristais abaixo de $10\mu\text{m}$, como pode ser observado na figura 2.13. Estes pequenos núcleos muitas vezes são cristalitos que, devido ao elevado nível de tensões geradas pelo atrito, dificilmente crescem. A expressão 2.39 permite o cálculo das taxas de nucleação a partir das taxas de crescimento (eq. 2.38) determinadas pela distribuição de tamanho dos cristais.

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são descritos os materiais e os procedimentos experimentais empregados nos estudos apresentados neste trabalho. Estes estudos foram divididos em: estudos em batelada de remoção de sulfato (realizados em batelada) e estudos em contínuo, ambos com o objetivo da remoção de sulfato de efluentes sintéticos e industriais. A parte experimental foi desenvolvida no Laboratório de Bio&hidrometalurgia, situado à Escola de Minas/Universidade Federal de Ouro Preto.

Os estudos preliminares de remoção do íon sulfato por precipitação em batelada foram desenvolvidos em duas etapas: (i) visando à remoção em meio alcalino, pela precipitação da etringita, e (ii) objetivando à remoção do íon em meio ácido, via formação da jarosita. Esta etapa determinou as melhores condições de remoção de sulfato para o prosseguimento do trabalho experimental. Foram estudadas: a influência do pH do sistema, da temperatura, do tempo de contato entre os reagentes e da concentração dos íons metálicos na precipitação das duas fases cristalinas.

A segunda etapa deste trabalho foi realizada com o intuito de avaliar a remoção do sulfato através da formação da etringita utilizando um sistema contínuo consistindo de um reator do tipo “Mixed Suspension Mixed Product Removal - MSMPR”. Esta avaliação buscou estudar o comportamento da precipitação da etringita e sua influência na remoção de sulfato bem como a determinação das taxas de nucleação e de crescimento dos cristais. O fluxograma da estruturação experimental deste trabalho é mostrado na figura 3.1.

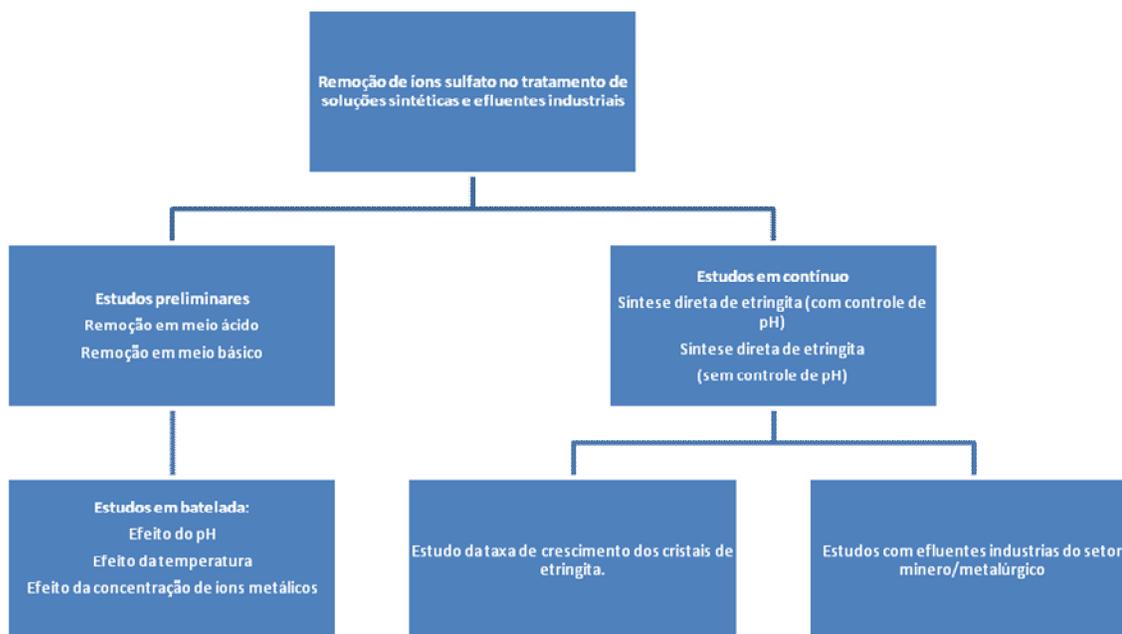


Figura 3.1. Diagrama dos estudos realizados, para a remoção de sulfato por precipitação.

Os estudos preliminares em batelada e os contínuos foram realizados em duplicata e os resultados são mostrados pela média aritmética das respostas obtidas durante todos os experimentos.

3.2 ENSAIOS EM BATELADA - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios de precipitação química foram realizados com efluente sintético, produzido a partir do sal sulfato de sódio, em concentrações de 1500mg/L de sulfato. Com o intuito de analisar a eficiência de remoção de íons sulfato, as alternativas estudadas durante esta etapa foram:

- Remoção de sulfato em meio ácido: Esta alternativa se baseia na precipitação de íons sulfato na forma de jarosita.

- Remoção de sulfato em meio alcalino: Esta alternativa se baseia na precipitação de íons sulfato na forma de etringita.

Os diferentes tipos de reagentes utilizados para o tratamento desse tipo de efluente, em meio alcalino, são constituídos por cloreto de alumínio, hidróxido de alumínio e hidróxido de cálcio. E, para o tratamento em meio ácido, são constituídos por cloreto de amônio e cloreto de ferro III.

3.2.1 ESTUDO DE PRECIPITAÇÃO DA JAROSITA

Com a finalidade de verificar a influência do pH na formação da jarosita. Foram adicionados, em elermneyers de 250mL, 100mL de solução sintética de sulfato de sódio contendo 1500mg/L de sulfato e os sais FeCl_3 (cloreto de ferro III) e NH_4Cl (cloreto de amônio), em condições controladas de pH, variando-o na escala de 0,5, partindo de 1,0 até pH 3,0. Segundo Tavares (1986), está é a faixa de estabilidade da jarosita. A adição dos cátions, ferro (III) e amônio foi feita respeitando a razão $\text{SO}_4^{2-}:\text{NH}_4^+:\text{Fe}^{3+}$ de 2:1,0:3,0, em número de matéria, ou seja, para 0,016mol/L de SO_4^{2-} foram adicionados 0,008mol/L de NH_4^+ e 0,024mol/L de Fe^{3+} . A utilização desta proporção molar foi proposta por Tavares (1986), em seu estudo de precipitação de jarosita em soluções saturadas de sulfato de manganês, respeitando assim a razão molar dos constituintes da fase mineralógica em estudo.

Também foram adicionados 0,15g de jarosita de amônio ao elernmeyer, com a finalidade de que os cristais introduzidos servissem como semente de precipitação (nucleação secundária), diminuindo as barreiras energéticas de formação de novos cristais. O pH do sistema foi controlado com o auxílio de soluções de HCl (0,1M) e NaOH (0,1M), durante as 6 primeiras horas de experimento e também nas seis últimas horas, garantindo assim uma variação de $\pm 0,1$ do valor de pH previamente fixado. Os sistemas permaneceram sob agitação (150 mim^{-1}), em shaker termostatizado, a uma temperatura de 70°C, durante 24 horas. Ao final, as polpas foram lavadas com água destilada e etanol e seca em estufa, a 50°C, durante 24 horas. Os sólidos gerados enviados para caracterização por difração de Raios-X e os licores foram acidificados

com HNO₃ (ácido nítrico) e enviados para análise química em espectrofotômetro de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES) em equipamento CIROS CCD, no laboratório de Geoquímica Ambiental/ DEGEO/UFOP. A seguir, os ensaios realizados para estudar os efeitos das diferentes variáveis são descritas.

O procedimento experimental supracitado foi repetido, alterando-se somente as temperaturas de execução dos experimentos. Nesta situação, o valor de pH era igual a 2. Para isso, fixaram-se as temperaturas de estudo em 80°C, 85°C e 90°C.

Fixou-se o valor de pH de precipitação em 2 e a temperatura de precipitação em 85°C, repetindo-se a procedimento descrito, variando-se agora a razão molar SO₄²⁻:NH₄⁺:Fe³⁺. A concentração de sulfato permaneceu fixa em 0,016mol/L, variando-se somente as concentrações de amônio e de ferro, como pode ser observado na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Concentrações dos precipitantes NH₄⁺ e Fe³⁺, utilizadas nos experimentos de investigação da influência da variação molar dos reagentes na remoção de sulfato, com concentração inicial de 0,016mol/L. A proporção SO₄²⁻:NH₄⁺:Fe³⁺ 0,016mol/L, 0,008mol/L e 0,023mol/L (em negrito) indica a razão molar estequiométrica entre as espécies na jarosita.

| NH ₄ ⁺ (mol/L) | Fe ³⁺ (mol/L) | NH ₄ ⁺ (mol/L) | Fe ³⁺ (mol/L) | NH ₄ ⁺ (mol/L) | Fe ³⁺ (mol/L) |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 0,020 | 0,011 | 0,020 | 0,023 | 0,020 | 0,047 |
| 0,016 | 0,011 | 0,016 | 0,023 | 0,016 | 0,047 |
| 0,014 | 0,011 | 0,014 | 0,023 | 0,014 | 0,047 |
| 0,012 | 0,011 | 0,012 | 0,023 | 0,012 | 0,047 |
| 0,010 | 0,011 | 0,010 | 0,023 | 0,010 | 0,047 |
| 0,008 | 0,011 | 0,008 | 0,023 | 0,008 | 0,047 |
| 0,004 | 0,011 | 0,004 | 0,023 | 0,004 | 0,047 |
| 0,020 | 0,017 | 0,020 | 0,029 | 0,020 | 0,059 |
| 0,016 | 0,017 | 0,016 | 0,029 | 0,016 | 0,059 |
| 0,014 | 0,017 | 0,014 | 0,029 | 0,014 | 0,059 |
| 0,012 | 0,017 | 0,012 | 0,029 | 0,012 | 0,059 |
| 0,010 | 0,017 | 0,010 | 0,029 | 0,010 | 0,059 |
| 0,008 | 0,017 | 0,008 | 0,029 | 0,008 | 0,059 |
| 0,004 | 0,017 | 0,004 | 0,029 | 0,004 | 0,059 |

3.2.1.1 ESTUDO CINÉTICO DE PRECIPITAÇÃO DE JAROSITA

Nestes ensaios, foram adicionados a um elermeyer de 250mL, 100mL de solução sintética de sulfato de sódio (1500mg/L), hidróxido de amônio (NH₄OH) e cloreto de ferro III (FeCl₃) que forneceram os cátions NH₄⁺ e Fe³⁺ nas proporções estequiométricas para a precipitação de jarosita, ou seja, para cada 0,016mol/L de SO₄²⁻ adicionaram-se 0,008mol/L de amônio e 0,024mol/L de ferro (III). Estas concentrações mostraram-se eficientes na remoção de sulfato em soluções sintéticas e até mesmo de sistemas industriais (Tavares, 1986). Realizou-se o experimento na temperatura de 85°C, em um shaker termotizado, variando-se o tempo de 0,5h até 48h, em intervalos de 0,5h até a oitava hora de experimento e a partir daí, utilizou-se intervalos maiores, de 4 horas entre os pontos amostrais, a fim de facilitar a execução do experimento.

3.2.2 ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA

Os ensaios preliminares de precipitação de etringita envolveram a investigação da influência do pH, da temperatura, do tempo de contato entre os reagentes, das razões molares entre os cátions cálcio e alumínio presentes no meio reacional e dos reagentes disponibilizadores destas espécies catiônicas sobre a precipitação da fase. A realização destes estudos preliminares permitiu definir as condições ideais para a remoção do íon sulfato.

Na precipitação de sulfato como etringita, foram adicionados a 100 mL de solução sintética de sulfato (1500mg/L), Ca(OH)₂ e AlCl₃ respeitando a razão molar SO₄²⁻:Ca²⁺:Al³⁺ igual a 1,0:2:0,67, em condições controladas de pH, variando-o na escala de 0,5, partindo de 3,0 até pH 14,0. Ajustou-se o pH com o auxílio de soluções de HCl (0,1M) e NaOH (0,1M)₂ durante as seis primeiras horas de experimento e também nas seis últimas horas, garantindo assim uma variação de ±0,2 do valor previamente fixado. Os experimentos foram conduzidos em erlenmeyers de 250mL e manteve-se o sistema em agitação (150min⁻¹), em shaker termostatizado, a 50°C, durante 24 horas. Ao término do ensaio, a solução foi filtrada e os sólidos gerados foram encaminhados para caracterização, via difração de Raios-X e os licores forma acidificados com HNO₃ e encaminhados para análise em ICP-EOS.

Os experimentos em que se avaliou a influencia da temperatura o pH foi mantido em 11,6 e as temperaturas estudadas foram $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, 35°C , 60°C e 70°C .

Os melhores valores de pH e temperatura de precipitação foram escolhidos para a execução dos experimentos onde foi variada a razão molar entre os íons $\text{SO}_4^{2-}:\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}$. O número de mols de sulfato permaneceu constante em $0,016\text{mol/L}$, variando-se somente a proporção molar entre os cátions de cálcio e os de alumínio, como apresentado na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Concentrações molares, respectivamente, utilizadas no experimento de investigação da influência da variação molar dos reagentes na remoção de sulfato, com concentração inicial de $0,016\text{mol/L}$. A proporção $\text{SO}_4^{2-}:\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ $0,016\text{mol/L}$, $0,031\text{mol/L}$ e $0,01\text{mol/L}$ (em negrito) indica a razão molar estequiométrica entre as espécies na etringita.

| Ca^{2+} (mol/L) | Al^{3+} (mol/L) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,078 | 0,004 | 0,078 | 0,007 | 0,078 | 0,016 | 0,078 | 0,018 |
| 0,070 | 0,004 | 0,070 | 0,007 | 0,070 | 0,016 | 0,070 | 0,018 |
| 0,062 | 0,004 | 0,062 | 0,007 | 0,062 | 0,016 | 0,062 | 0,018 |
| 0,055 | 0,004 | 0,055 | 0,007 | 0,055 | 0,016 | 0,055 | 0,018 |
| 0,047 | 0,004 | 0,047 | 0,007 | 0,047 | 0,016 | 0,047 | 0,018 |
| 0,039 | 0,004 | 0,039 | 0,007 | 0,039 | 0,016 | 0,039 | 0,018 |
| 0,031 | 0,004 | 0,031 | 0,007 | 0,031 | 0,016 | 0,031 | 0,018 |
| 0,023 | 0,004 | 0,023 | 0,007 | 0,023 | 0,016 | 0,023 | 0,018 |
| 0,015 | 0,004 | 0,015 | 0,007 | 0,015 | 0,016 | 0,015 | 0,018 |
| 0,078 | 0,010 | 0,078 | 0,013 | 0,078 | 0,021 | 0,078 | 0,026 |
| 0,070 | 0,010 | 0,070 | 0,013 | 0,070 | 0,021 | 0,070 | 0,026 |
| 0,062 | 0,010 | 0,062 | 0,013 | 0,062 | 0,021 | 0,062 | 0,026 |
| 0,055 | 0,010 | 0,055 | 0,013 | 0,055 | 0,021 | 0,055 | 0,026 |
| 0,047 | 0,010 | 0,047 | 0,013 | 0,047 | 0,021 | 0,047 | 0,026 |
| 0,039 | 0,010 | 0,039 | 0,013 | 0,039 | 0,021 | 0,039 | 0,026 |
| 0,031 | 0,010 | 0,031 | 0,013 | 0,031 | 0,021 | 0,031 | 0,026 |
| 0,023 | 0,010 | 0,023 | 0,013 | 0,023 | 0,021 | 0,023 | 0,026 |
| 0,015 | 0,010 | 0,015 | 0,013 | 0,015 | 0,021 | 0,015 | 0,026 |

3.2.2.1 ESTUDO CINÉTICO DE PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA

Adicionou-se a um elermeyer de 250mL, 100mL de solução sintética de sulfato de sódio (1500mg/L), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e cloreto de alumínio (AlCl_3), fornecendo os cátions Al^{3+} e Ca^{2+} nas proporções de estequiométricas de alumínio e sulfato e para cálcio para a formação da etringita. Estas concentrações, mostraram, além de eficiência na remoção de sulfato em soluções sintéticas quando se usa cloreto de alumínio. Realizou-se o experimento a temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$, variando-se o tempo de 0,5h até 48h, em intervalos de 0,5h até a oitava hora de experimento e, a partir daí, utilizou-se intervalos de 4 horas entre os pontos amostrais.

Com o objetivo de diminuir os impactos ambientais gerados na precipitação da etringita, utilizando-se o cloreto de alumínio, decidiu-se substituí-lo pelo hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esta mudança do reagente fornecedor alumínio é importante, pois quando utiliza-se o cloreto de alumínio como fonte do cátion, há a liberação íons de cloretos, o que pode causar problemas com a normatização CONAMA 357/05. Estes experimentos foram realizados seguindo o procedimento experimental descrito no item 3.2.2.

3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS GERADOS NO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA, EM SISTEMA EM BATELADA

Os sólidos gerados neste processo foram caracterizados por difração de Raios-X em difratômetro Shimadzu XRD-6000, com o uso de um monocromador de grafite, filtro de níquel, radiação $\text{FeK}\alpha$ ($\lambda=0,19360\text{nm}$), 40kV e 20mA. A morfologia das amostras foi analisada em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura e EDS modelo JEOL JSM5510 (do laboratório de microscopia e micro análise, departamento de geologia, DEGEO-DEMIN, UFOP) usando uma ddp de 20 kV para o filamento capilar de tungstênio.

3.3 ESTUDOS EM SISTEMA CONTÍNUO

Os estudos em sistema contínuo para a remoção de sulfato foram realizados aplicando-se as melhores condições encontradas em sistemas em batelada para o tratamento de solução sintética de sulfato e precipitação de etringita. Foram definidas: (i) temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), (ii) razão molar entre as espécies $\text{SO}_4^{2-}:\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ igual a 1,0:2:0,67 (estequiométrico), respectivamente, (iii) pH na faixa de 10,2-12 e (iv) tempos de contato entre os reagentes iguais a 30 ou 60min (Cadorin, 2008).

A figura 3.2, adaptada de Silva (2007), ilustra a montagem feita para os ensaios em contínuo, destacando-se o reator de precipitação e os recipientes de estoque das soluções.

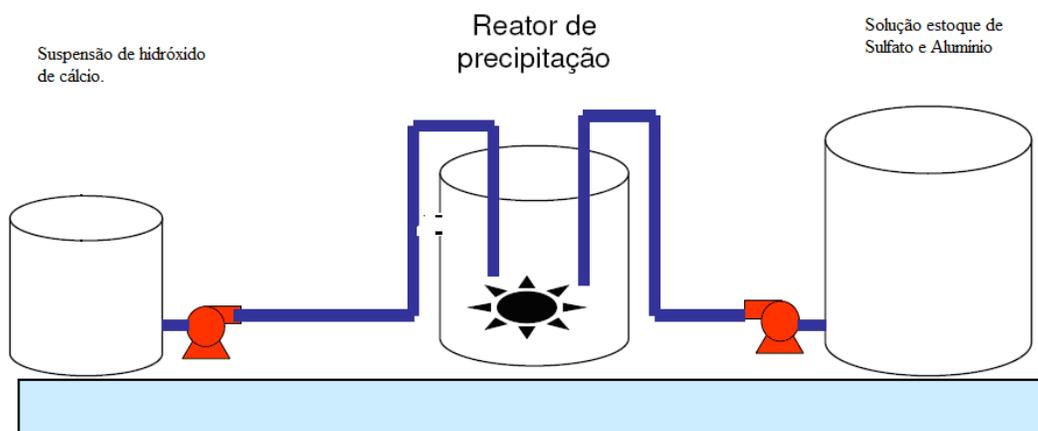


Figura 3.2: Sistema de precipitação em contínuo, que destaca o reator de precipitação e os tanques de armazenamento de soluções.

3.3.1 REMOÇÃO DE SULFATO POR SÍNTESE DIRETA DE ETRINGITA EM pH CONTROLADO

Para a realização dos ensaios em sistema contínuo, foi preparada uma solução sintética de sulfato (1500mg/L) e alumínio (720mg/L), obtido a partir do hidróxido de alumínio e ácido sulfúrico/sulfato de sódio, na faixa de pH entre 1,8 e 2 e em temperatura superior a 70°C . Em seguida, elevou-se o pH desta solução para 3,2, conferindo ao sistema um pH mais elevado, porém ainda garantindo a solubilidade do alumínio presente neste

sistema. Preparou-se também solução estoque de hidróxido de cálcio, com concentração de cálcio de 1000mg/L. Estas soluções foram alimentadas com o auxílio de bombas peristálticas da marca Milan, modelo 628, com vazões iguais a 4,5mL.mim⁻¹ (cada fluxo) para tempo de residência de 30min e 9,5mL.min⁻¹ (cada fluxo) para tempos de residência de 60min, a um reator em contínuo munido de agitação magnética e a temperatura ambiente (22±2°C). A este reator, adicionou-se também uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), com vazão igual a 1,0mL.mim⁻¹ e 2mL.mim⁻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, a agitação do reator foi feita com o auxílio de um agitador magnético e manteve-se os valores de agitação entre a faixa de 120min⁻¹ até 480min⁻¹. Amostras da polpa eram recolhidas periodicamente na frequência de 30min e filtradas. A solução era acidificada com HNO₃ e analisada em um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma, *Spectro*, modelo *Cirus* CCD, para determinação do teor de sulfato final do sistema. O sólido obtido na filtração era enviado para caracterização por difração de Raios-X, MEV/EDS, Distribuição granulométrica e área superficial.

3.3.2 REMOÇÃO DE SULFATO POR SÍNTESE DIRETA DE ETRINGITA SEM CONTROLE DE pH

Preparou-se uma solução sintética de sulfato (1500mg/L), a partir de sulfato de sódio contendo hidróxido de alumínio (720mg/L), na faixa de pH entre 1,8 e 2 em temperatura superior a 70°C, facilitando assim a dissolução do hidróxido de alumínio. Em seguida, elevou-se o pH desta solução para 3,2, conferindo ao sistema um pH mais elevado, porém ainda garantindo a solubilidade do alumínio presente. Preparou-se também solução estoque de hidróxido de cálcio (1000mg/L). Estas soluções foram alimentadas com o auxílio de bombas peristálticas da marca Milan, modelo 628, com vazões iguais a 10,0mL/mim, a um reator em contínuo (0,6 litro de capacidade) munido de agitação magnética, na temperatura ambiente (22±2°C). Os tempos de residência estudados no sistema foram de 30min e 60min. Para isso, variou-se a taxa de alimentação das soluções ao reator, sendo a vazão das soluções estoque iguais a 5mL/min (cada fluxo) e

10ml/min (cada fluxo), para os tempos de 30min e 60min, respectivamente. O pH foi aferido constantemente com o auxílio de um pHmetro portátil *Hanna instruments*, modelo HI – 9622, a agitação do reator foi feita com o auxílio de um agitador magnético e manteve-se os valores de agitação na faixa de 120min^{-1} até 480min^{-1} . A cada 30minutos, amostras eram recolhidas e filtradas. Em seguida, efetuaram-se os procedimentos de caracterização dos líquidos via ICP-OES e dos sólidos gerado no processo, por difração de Raios-X, MEV/EDS, Distribuição granulométrica e área superficial.

3.3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS DE ETRINGITA, EM SISTEMA CONTÍNUO

3.3.3.1 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL

As medidas de área superficial específica foram determinadas com o uso do equipamento Nova 1000, marca Quantachrome, que utiliza o princípio de adsorção de nitrogênio na superfície do sólido. A densidade das amostras foi determinada em um multipicnômetro a gás hélio, marca Quantachrome, obtida através da diferença da pressão quando a quantidade conhecida de gás hélio flui de um volume conhecido e calibrado para um porta amostra, contendo o material pulverizado (Pena *et al.*, 2008). As amostras foram desgaseificadas a 70°C , por duas horas, sendo utilizados cerca de 2g da amostra.

Para a medida da superfície específica, a pressão relativa de N_2 foi variada no intervalo de 0,05 a 0,98. A área superficial dos materiais foi obtida através da determinação da quantidade de gás necessária para formar a monocamada completa na superfície do sólido na faixa de valor P/P_0 entre 0,05 e 0,3, sendo expressa em m^2/g (Pena, 2002).

3.3.3.2 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS CRISTAIS

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.

Este equipamento indica o diâmetro equivalente das partículas, determinado a partir da medida da velocidade de sedimentação das mesmas quando se encontram dispersas. Em seguida, o equipamento constrói uma curva de porcentagem de massa acumulada passante versus tamanho dos cristais (em micrometros), a partir da qual a determinação do valor de d_{50} pode ser feita, correspondendo à mediana dos tamanhos dos cristais.

Nestes ensaios, foram adicionados cerca de 0,3g da amostra analisada a um béquer de 600mL contendo 440mL de solução de hexametáfosfato de sódio (0,1%). Em seguida levou-se para um aparelho de ultrassom durante 15min e procedeu-se a análise.

3.3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises por DRX de todos os compostos obtidos foram realizadas em um difratometro Shimadzu XRD-6000, com o uso de um monocromador de grafite, filtro de níquel, radiação $FeK\alpha$ ($\lambda=0,19360nm$), 40kV e 20mA. Todos os resultados foram automaticamente convertidos para a radiação $CuK\alpha$ ($\lambda=0,15406nm$), para tratamento e manipulação dos dados. Utilizou-se a faixa de varredura (2θ) de 5 a 70° e passo de 0,02°/2 θ por minuto. Estas análises objetivaram a identificação e a determinação das fases cristalinas dos sólidos obtidos.

3.3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura e EDS modelo JEOL JSM5510 (do laboratório de microscopia e micro análise, departamento de geologia, DEGEO-DEMIN, UFOP). As amostras foram metalizadas por vaporização a carbono (Evaporadora a vácuo, modelo JEE-4C, da

marca JEOL) a fim de tornar a superfície condutora. As análises foram feitas usando uma ddp de 20kV para o filamento capilar de tungstênio.

3.3.3.5 ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O mapeamento dos elementos presentes nos precipitados foi feito utilizando-se um equipamento de microscopia eletrônica de varredura e EDS modelo JEOL JSM-5510 (análise química semi quantitativa pontual, sistema de micro análise EDS da marca Thermo Electron modelo System Six, do laboratório de microscopia e micro-análise, departamento de geologia, DEGEO-DEMIN, UFOP). As amostras foram prensadas para tornar a superfície perfeitamente plana, e metalizadas por vaporização a carbono (Evaporadora à vácuo, modelo JEE-4C da marca JEOL) a fim de tornar a superfície condutora. As análises foram feitas usando uma ddp de 20 kV para o filamento capilar de tungstênio.

3.4 REMOÇÃO DE SULFATO A PARTIR DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Foram também conduzidos ensaios para tratamento de uma amostra de drenagem de mina, visando à quantificação da remoção, via precipitação, de íons sulfato e espécies metálicas contidas na drenagem. Nesses ensaios, o efluente foi tratado em um reator do tipo “Mixed Suspension Mixed Product Removal - MSMPR”, o pH do efluente foi monitorado e a composição química do licor tratado foi analisada. Neste trabalho, o efluente selecionado é proveniente de uma mina localizada na cidade de Conselheiro Lafaiete, Estado de Minas Gerais

Realizaram-se estes estudos em pH's iguais a 9, 11 e 12, com o controle do pH com o auxílio de NaOH (5,0M). Desta forma, pôde-se determinar o melhor pH para a remoção de sulfato e espécies metálicas.

A drenagem estudada teve suas concentrações originais de sulfato e de alumínio elevadas para 1500mg/L e 720mg/L, respectivamente, utilizando sulfato de sódio e hidróxido de alumínio. Preparou-se também solução estoque de hidróxido de cálcio

(1000mg/L de cálcio). Estas duas soluções foram alimentadas com o auxílio de bombas peristálticas, a um reator em contínuo munido de agitação magnética de 360min^{-1} e uma vazão de $5\text{mL}/\text{min}$ (cada fluxo) e à temperatura ambiente ($22\pm 2^\circ\text{C}$). O tempo de residência estudado no sistema foi o de 30min. O pH foi aferido constantemente com o auxílio de um pHmetro portátil *Hanna instruments*, modelo HI - 9622. Amostras da polpa foram filtradas, a fase sólida submetida à caracterização por DRX e a fase líquida encaminhada para análise química. As concentrações dos íons metálicos e de sulfato, residuais na água tratada e na drenagem bruta foram determinados por espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES). Os valores discutidos nesse trabalho correspondem a valores médios dos resultados, obtidos na execução em duplicata dos experimentos propostos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos e as discussões desta dissertação, verificando-se a eficiência dos sistemas de precipitação na remoção de sulfato em solução sintética e efluente industriais, em sistemas batelada e contínuo.

4.1 ENSAIOS EM BATELADA

4.1.1 REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO EM MEIO ÁCIDO- JAROSITA

4.1.1.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA FORMAÇÃO DA JAROSITA

De acordo com os resultados apresentados na figura 4.1, observa-se que o maior percentual de remoção de sulfato (próximo de 40%) está na faixa de pH de 1,5 a 2. Esta faixa de pH se enquadra nos dados da literatura e é característica para a formação da jarosita (Tavares 1986), ou seja, há uma maior remoção do íon sulfato presente no efluente sintético, nesta região. Entretanto, o teor residual de sulfato ainda é elevado, próximo de 875mg/L, o que não atende a normatização ambiental brasileira e os valores definidos como padrão neste trabalho (250mg/L).

Dutrizac (1980) estudou os vários equilíbrios iônicos que ocorrem em sistemas sulfúricos que contem cátions metálicos. Tais estudos indicam que a concentração das diferentes espécies iônicas de ferro dependem fortemente do pH da solução. Nestes sistemas, foi detectada a precipitação de Fe(III) sobre a forma de hidróxido ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), óxido de ferro (Fe_2O_3), goethita (FeOOH) e jarosita. A taxa de precipitação da jarosita depende principalmente: da temperatura, da relação entre as concentrações das espécies catiônicas, do pH, da concentração de ferro e de sulfato em solução.

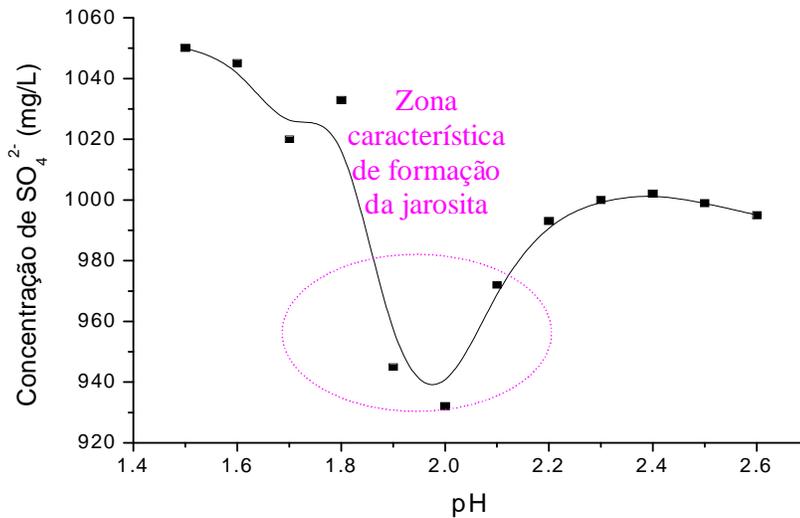


Figura 4.1 Concentração residual de sulfato em função do pH durante a precipitação de jarosita. Concentração inicial de 1500mg/L de sulfato, tempo de reação de 24 horas e temperatura de 70°C. Para cada 0,016mol/L de SO₄²⁻ adicionaram-se 0,008mol/L de amônio e 0,024mol/L de ferro (III) e também 0,15g de jarosita de amônio (semente).

Limpo *et al.*, (1976) estudaram a influência da acidez, da concentração de Fe(III), da concentração de amônio e da adição de cristais (sementes) sobre a taxa de precipitação de Fe(III) como jarosita de amônio, em soluções sulfúricas, na faixa de temperaturas de 90°C a 100°C. A etapa controladora do processo foi o crescimento de cristais, e para estes estudos, a taxa de nucleação foi proporcional à superfície introduzida no sistema, à concentração de amônia e à concentração do hidroxicomplexo $-\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ produzido no sistema, que é inversamente proporcional à acidez da solução. Com este estudo, verificou-se que a acidez da solução exerce uma importante influência sobre a taxa de precipitação, pois os íons hidrogênio são adsorvidos na superfície da jarosita, competitivamente com íons amônio. Além disso, o pH regula a concentração do Complexo $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$, espécie fundamental para a formação dos cristais de jarosita. Nos experimentos realizados neste trabalho, conclui-se que o controle do pH é um dos meios de garantir o sucesso da precipitação desta espécie.

Observa-se na prática que esta alternativa de tratamento de soluções ricas com sulfato em meio ácido é pouco efetiva, pois para as condições experimentais abordadas neste trabalho a remoção de íons sulfato não é satisfatória (Cadorin, 2008).

4.1.1.2 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO MOLAR DOS REAGENTES NA PRECIPITAÇÃO DE JAROSITA

A tabela 4.1 apresenta os valores de remoção de sulfato em função da variação da razão molar entre as espécies envolvidas na precipitação de jarosita.

Tabela 4.1: Remoção de sulfato, como jarosita, em função da razão molar $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{3+}$, em pH 2, concentração inicial de sulfato de 1500mg/L (0,016mol/L), temperatura de 70°C e razão estequiométrica entre sulfato, amônio e ferro é igual a 0,016 mol/L, 0,008 mol/L e 0,023mol/L, respectivamente, com adição de 0,15g de sementes de jarosita de amônio.

| NH_4^+ (mol/L) | Fe^{3+} (mol/L) | Teor Final de sulfato (mg/L) | Remoção de sulfato (%) | NH_4^+ (mol/L) | Fe^{3+} (mol/L) | Teor final de sulfato (mg/L) | Remoção de sulfato (%) |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| 0,020 | 0,011 | 1148,40 | 23,40 | 0,020 | 0,035 | 887,60 | 40,00 |
| 0,016 | 0,011 | 1176,30 | 21,60 | 0,014 | 0,035 | 888,90 | 39,90 |
| 0,012 | 0,011 | 1198,40 | 20,10 | 0,010 | 0,035 | 903,50 | 38,90 |
| 0,008 | 0,011 | 1319,20 | 12,00 | 0,008 | 0,035 | 901,50 | 39,10 |
| 0,004 | 0,011 | 1430,30 | 4,60 | 0,004 | 0,035 | 1102,90 | 26,50 |
| 0,020 | 0,017 | 1008,40 | 32,80 | 0,020 | 0,041 | 893,40 | 39,60 |
| 0,016 | 0,017 | 1094,60 | 27,00 | 0,016 | 0,041 | 911,70 | 38,40 |
| 0,012 | 0,017 | 1133,90 | 24,40 | 0,012 | 0,041 | 896,20 | 39,40 |
| 0,008 | 0,017 | 1245,60 | 16,90 | 0,008 | 0,041 | 862,60 | 41,70 |
| 0,004 | 0,017 | 1290,00 | 13,90 | 0,004 | 0,041 | 1067,30 | 28,80 |
| 0,020 | 0,023 | 875,00 | 40,90 | 0,020 | 0,047 | 901,80 | 39,10 |
| 0,016 | 0,023 | 889,00 | 39,90 | 0,016 | 0,047 | 899,70 | 39,20 |
| 0,012 | 0,023 | 879,00 | 40,60 | 0,012 | 0,047 | 909,90 | 38,50 |
| 0,008 | 0,023 | 880,30 | 40,50 | 0,008 | 0,047 | 893,40 | 39,60 |
| 0,004 | 0,023 | 1207,20 | 19,50 | 0,004 | 0,047 | 1045,70 | 30,30 |
| 0,020 | 0,029 | 880,70 | 40,50 | 0,020 | 0,059 | 907,70 | 38,70 |
| 0,016 | 0,029 | 894,80 | 39,50 | 0,014 | 0,059 | 897,40 | 39,40 |
| 0,012 | 0,029 | 884,70 | 40,20 | 0,010 | 0,059 | 898,80 | 39,30 |
| 0,008 | 0,029 | 886,10 | 40,10 | 0,008 | 0,059 | 900,30 | 39,20 |
| 0,004 | 0,029 | 1148,60 | 23,40 | 0,004 | 0,059 | 1036,10 | 30,90 |

Este tipo de tratamento reduz a quantidade de sulfato presente no meio aquoso em estudo, porém, sua eficiência é baixa, já que, a redução dos teores iniciais de sulfato não ultrapassa 40,9%, atingindo a concentração de 875mg/L de sulfato residual no efluente. Como a proposta deste trabalho é reduzir a concentração de sulfato residual para valores menores que 250mg/L, pode-se considerar a inadequação deste tipo de tratamento. O estudo do efeito da variação da razão molar ferro (III)/amônio mostra que o aumento da razão molar dos íons presentes no sistema exerce pouca influência na remoção de sulfato pois, os percentuais de remoção permaneceram sempre próximos de 40%. Deste modo, quando avaliada a questão econômica, pode-se aplicar a razão molar estequiométrica entre as espécies envolvidas na formação da jarosita. Esta relação gera uma remoção de sulfato satisfatória e menores gastos com insumos químicos, se comparada à remoção deste íon quando os cátions envolvidos em sua precipitação estão em excesso no meio reacional. Segundo Tavares (1986), para relações molares abaixo dos valores estequiométricos, a remoção de sulfato fica comprometida. Neste trabalho, os valores de remoção de sulfato não ultrapassam a 33%, quando se usa valores abaixo dos estequiométricos para a precipitação da jarosita e assim as concentrações finais de sulfato no efluente tratado são sempre superiores a 862mg/L, como indica a tabela 4.1.

4.1.1.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DA JAROSITA

A tabela 4.2 apresenta os valores de remoção de sulfato, durante os experimentos que avaliaram a influência da temperatura na precipitação de jarosita.

Tabela 4.2: Remoção de sulfato, como jarosita, da temperatura.

| Temp (°C) | SO ₄ ²⁻ (mol/L) | NH ₄ ⁺ (mol/L) | Fe ³⁺ (mol/L) | pH Inicial | pH Final | Teor inicial de sulfato (mg/L) | Teor final de sulfato (mg/L) | Remoção de sulfato (%) |
|--------------|--|---|-----------------------------|---------------|-------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| 70 | 0,016 | 0,008 | 0,023 | 2,1 | 1,9 | 1479,9 | 880 | 40,50 |
| 75 | 0,016 | 0,008 | 0,023 | 2 | 2,1 | 1479,9 | 866 | 41,50 |
| 80 | 0,016 | 0,008 | 0,023 | 2 | 2 | 1479,9 | 843 | 43,04 |
| 85 | 0,016 | 0,008 | 0,023 | 2,1 | 2 | 1479,9 | 846 | 43,85 |
| 90 | 0,016 | 0,008 | 0,023 | 2 | 1,9 | 1479,9 | 829 | 43,98 |

Segundo Tavares (1986), o aumento da temperatura favorece a formação da fase mineralógica em estudo. Assim, estudos que objetivaram uma maior remoção de sulfato, via precipitação de jarosita, foram realizados tendo-se em consideração os parâmetros encontrados nos experimentos anteriores (seções 4.1.1.1 e 4.1.1.2). Durante os experimentos, utilizaram-se as razões molares estequiométricas das espécies envolvidas no processo de precipitação e fixou-se o pH em 2; a variação da temperatura foi feita (80°C, 85°C, 90°C), porém, os resultados não variam consideravelmente dos valores encontrados a 70°C, o que mostra uma baixa influência das temperaturas estudadas na formação de jarosita. Ainda segundo Tavares (1986), temperaturas superiores a 100°C favorecem a cinética de formação de jarosita, porém, esta temperatura inviabiliza a precipitação em meio aquoso devido à temperatura de ebulição da água ser 100°C. Como a precipitação é feita em meio aquoso, pode-se fazer uso de sistemas munidos de controle da pressão, favorecendo assim o aumento da temperatura e a manutenção da água no estado líquido.

Resultados experimentais obtidos em sistemas de biolixiviação, ricos em sulfato, estudados por Toro (1988), sugerem a formação de jarosita a uma temperatura de 30°C em meios ricos na bactéria *Acidithiobacillus*. A precipitação de jarosita, nestes sistemas, tem uma cinética muito favorável e pouca seletividade quanto ao pH e isso se deve as altas concentrações de Ferro(III), às condições favoráveis para a formação de intermediários da precipitação deste mineral e também à presença de células bacterianas que servem de superfícies de crescimento de cristais.

4.1.1.4 ESTUDO CINÉTICO DE PRECIPITAÇÃO DE JAROSITA

De acordo com os resultados apresentados de remoção de sulfato via formação de jarosita, tem-se o maior percentual de remoção do íon em pH 2, temperaturas superiores a 70°C e para razões estequiométricas entre os cátions metálicos envolvidos na formação do precipitado. O estudo cinético tem como objetivo mostrar a influência do tempo na formação de jarosita, em escala laboratorial. Segundo Tavares (1986), este mineral tem uma cinética de formação muito lenta, o que pode ser um empecilho, para a aplicação da precipitação deste mineral em plantas de tratamento de efluentes industriais. A figura 4.2 apresenta o estudo cinético de formação de jarosita.

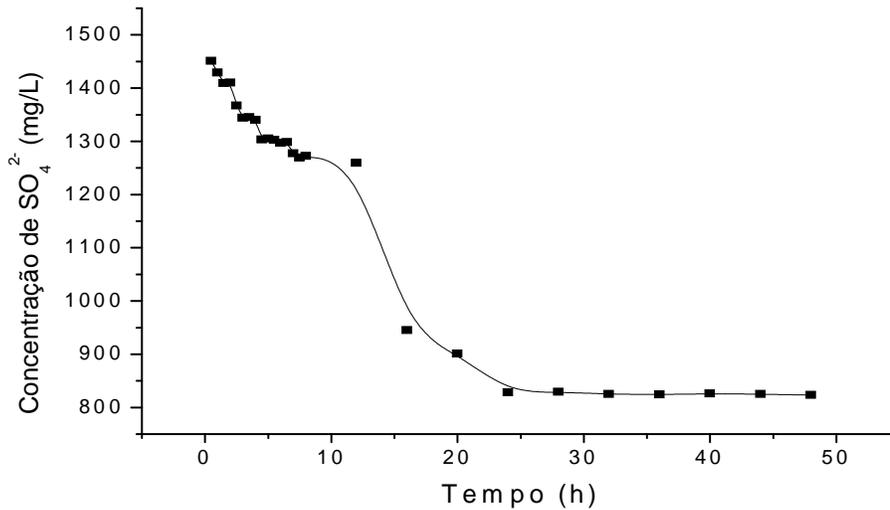


Figura 4.2: Remoção de sulfato, como jarosita, em função da variação do tempo, em pH 2 a temperatura de 85°C, para concentrações iniciais de sulfato, amônio e ferro é igual a 0,016 mol/L, 0,008 mol/L e 0,023mol/L, respectivamente e adição de 0,15g de jarosita de amônio (semente).

Na figura 4.2, a partir de 24 horas de experimento, nota-se que a remoção de íons sulfato se estabiliza. Tavares (1986) disserta sobre a cinética desfavorável de formação de jarosita e sugere a utilização de sementes de precipitação, com o objetivo de reduzir as barreiras cinéticas existentes no processo de formação de cristais desta espécie. Os resultados experimentais expressos nesta dissertação relatam que mesmo com o uso de sementes de precipitação, a remoção de sulfato não se enquadra na proposta inicial de trabalho, ou seja, reduzir as concentrações iniciais de sulfato a valores inferiores a 250mg/L.

4.1.1.5 CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO

A caracterização do precipitado foi feita por difração de Raios-X e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As figuras 4.3 e 4.4 mostram os difratogramas obtidos para a jarosita sintetizada. De acordo com estes difratogramas, o produto é jarosita,. Para pH inferior a 2, observa-se o aparecimento de picos indicativos da presença de hidroniojarosita, o que é pertinente, pois se observa uma maior competitividade entre os cátions amônio e hidrônio nesta região, graças ao aumento da concentração de H^+ no meio reacional, o que é similar ao relatado por Dutrizac (1980).

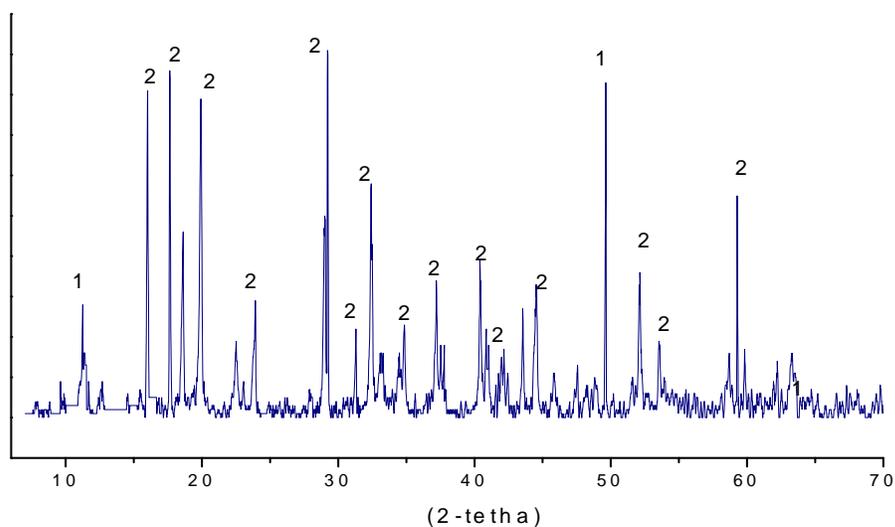


Figura 4.3: Difratograma de Raios-X obtido para a jarosita sintetizada. pH igual a 1,8. Temperatura de 70°C e agitação do sistema de 150min⁻¹ - Picos (1) jarosita de hidrogênio e Picos (2) jarosita de amônio.

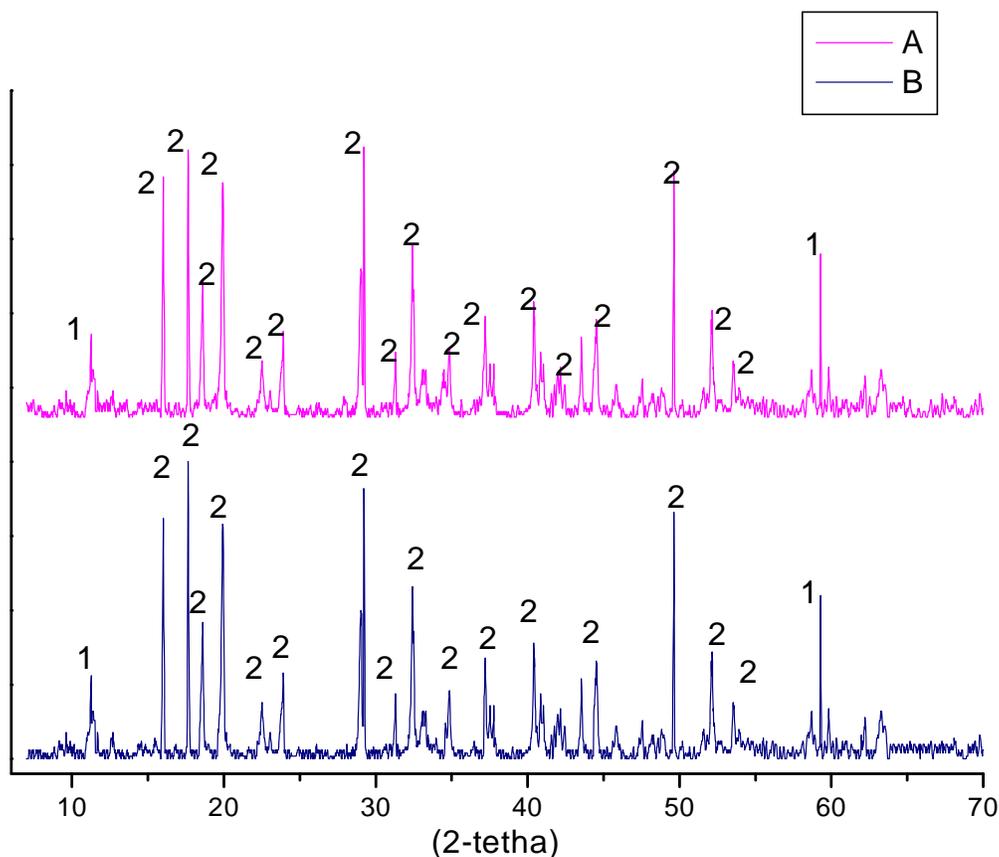


Figura 4.4. Difratoograma de Raios-X obtidos para a jarosita sintetizada. Temperatura de 70°C (A), temperatura de 90°C (B), pH igual a 2, e agitação do sistema de 150min⁻¹. - Picos (1) jarosita de hidrogênio e Picos (2) jarosita de amônio.

De acordo com a literatura, a temperatura influencia na cristalinidade do produto formado e também diretamente na formação dos diversos tipos de jarosita. Esta última influência está diretamente vinculada, também, à disponibilidade das espécies iônicas presentes no meio reacional (Patiño, 1991). Na figura 4.4, percebe-se em A e B, picos intensos evidenciando a presença de jarosita de amônio e também a presença de hidroniojarosita, como pode ser conferido no anexo AI. Os Difratoogramas apresentados mostram uma alta cristalinidade do sólido formado, graças à presença de picos bem definidos. Nas temperaturas estudadas, observou-se que não há influencia desta variável no grau de cristalinidade das espécies formadas.

A morfologia dos cristais de jarosita, obtidos nos ensaios conduzidos a 85°C e pH igual a 2, corresponde a agregados esféricos constituído por cristais romboédricos em uma estrutura compacta, como mostrado na figura 4.5, de acordo com o que foi relatado no caso da hidrôniojarosita e da jarosita amônio (Patiño, 1991).

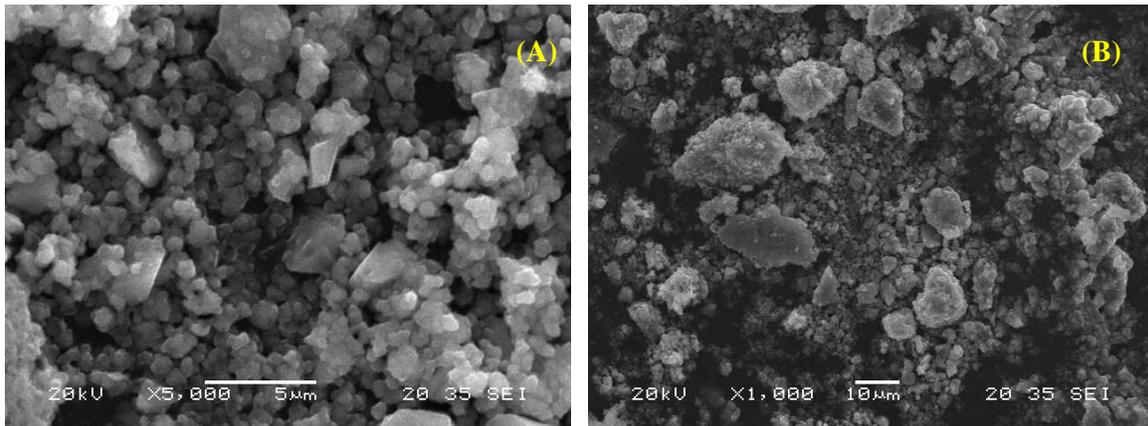


Figura 4.5: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de jarosita. (A) jarosita de amônio - 5000x, (B) Aglomerados de jarosita -1000x. Condições experimentais: concentração estequiométrica de ferro(III), amônio e sulfato, agitação 150min^{-1} , 24 horas de ensaio, 85°C e pH 2.

Os pontos mostrados na figura 4.6 foram selecionados para análise de EDS (tabela 4.5).

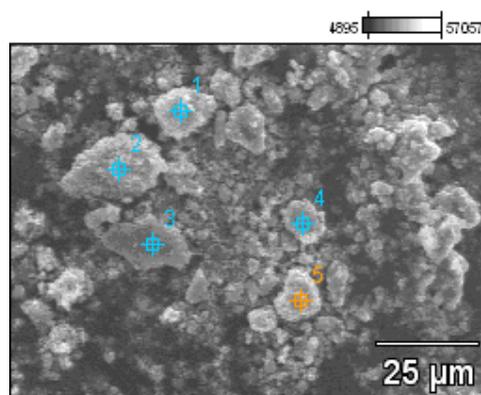


Figura 4.6: Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para amostra de jarosita. Condições experimentais: concentração estequiométrica de ferro(III), amônio e sulfato, agitação 150min^{-1} , 24 horas, 85°C e pH 2.

Tabela 4.3: Porcentagem em peso (%) das espécies químicas presentes na amostra- (EDS).

| | O | N | S | Fe |
|---|--------------|-------------|--------------|--------------|
| jarosita-pt1 | 44,35 | 2,21 | 15,54 | 37,90 |
| jarosita-pt2 | 46,25 | 2,46 | 14,65 | 36,64 |
| jarosita-pt3 | 45,02 | 3,20 | 13,74 | 38,04 |
| jarosita-pt4 | 47,70 | 2,97 | 13,62 | 35,70 |
| jarosita-pt5 | 45,71 | 3,75 | 15,27 | 35,38 |
| Jarosita de amônio (Teórico) | 47,71 | 2,98 | 13,63 | 35,68 |
| Jarosita de hidrogênio (Teórico) | 50,9 | - | 13,57 | 35,53 |

A tabela 4.3 mostra a composição encontrada durante as análises de EDS e a composição teórica para jarosita de amônio e hidrogênio. Comparando os valores, observa-se uma similaridade muito grande entre os valores teóricos e os valores obtidos para a jarosita de amônio. Esta pequena oscilação nos valores apresentados pode ser devida a formação de jarosita de hidrogênio, como pode ser observado na figura 4.3.

4.1.2 REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO EM MEIO ALCALINO-PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA COM A UTILIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CLORETO DE ALUMÍNIO

4.1.2.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA FORMAÇÃO DA ETRINGITA

A remoção de íons sulfato via formação de etringita, a 35°C, foi estudada inicialmente em batelada tendo o cloreto de alumínio como agente disponibilizador do cátion, como proposto por Cadorin *et al.*, (2007). Os resultados apresentados na figura 4.7 mostram uma redução no teor residual de sulfato, na faixa de pH de 10,5 a 13,0. Esta faixa de pH é característica para a formação da etringita (Silveira, *et al.* 2008), reduzindo assim com maior eficiência a concentração de sulfato presente no efluente. Deve-se destacar que, para pH's mais elevados do que 10,0, a concentração residual de sulfato já é menor que 250mg/L, o que atende à resolução 357/05 do CONAMA. Vale salientar

também que, para este experimento, a concentração inicial de sulfato foi igual a 1500mg/L, e as concentrações molares de cálcio e alumínio correspondem aos valores estequiométricos, como pode ser observado na equação (2.1), ou seja, para cada 1,0mol de SO_4^{2-} , adicionaram-se 0,67mol de Ca^{2+} e 2,0 mol de Al^{3+} .

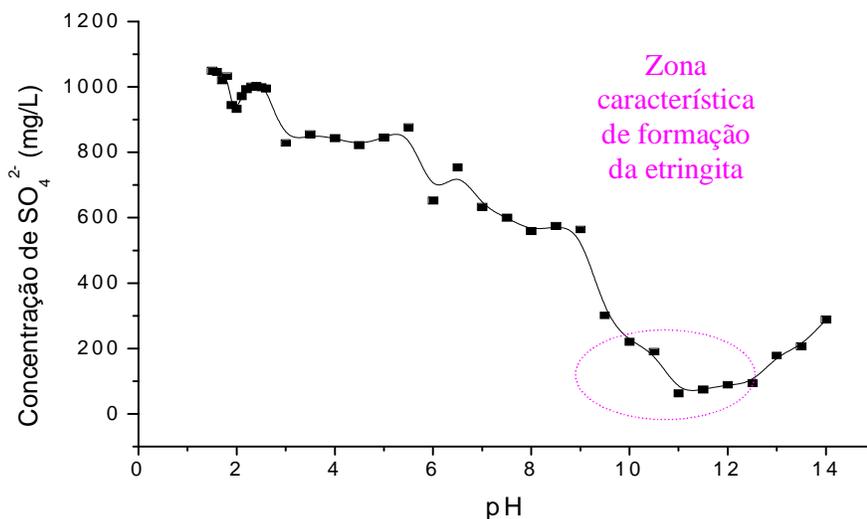


Figura 4.7: Concentração residual de sulfato, no tratamento em batelada com concentração inicial do íon de 1500mg/L, 720mg/L de alumínio e 500mg/L de cálcio. proporções estequiométricas entre os reagentes a 35°C, ensaios em batelada, agitação de 150min^{-1} .

Os resultados de precipitação química do sulfato para efluente sintético mostram maior remoção do íon na forma de etringita para valores de pH mais alcalinos. Vale salientar que, o pH do efluente a ser tratado diminui com o aumento da quantidade de AlCl_3 adicionada ao sistema, enquanto a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contribui para a sua elevação, o que se deve as características químicas dos reagentes (Doye, 2003). Neste sentido, o controle de pH no sistema foi feito regularmente.

4.1.2.2 EFEITO DA TEMPERATURA

Com a realização dos experimentos que analisaram a influência da temperatura na remoção de sulfato (tabela 4.4), percebe-se que, em todas as temperaturas estudadas, a concentração final de sulfato foi reduzida a valores inferiores a 250mg/L. Deste modo, considerando o aumento da temperatura como um gasto energético, optou-se por temperaturas mais baixas, como a de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ (ambiente) ou 35°C , para o desenvolvimento dos experimentos. A faixa de pH escolhida para a realização dos estudos fica entre 11,0 e 12, visto que nessa região de pH, há uma maior remoção do íon em estudo.

Tabela 4.4: Remoção de sulfato em batelada, via precipitação de etringita, em função da temperatura.

| Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | pH final | Teor final de sulfato (mg/L) | Remoção de sulfato (%) |
|------------------------------------|----------|------------------------------|------------------------|
| 22±2 | 11,05 | 94,00 | 93,60 |
| 22±2 | 11,50 | 81,00 | 94,50 |
| 22±2 | 12,10 | 99,60 | 93,30 |
| 35 | 11,00 | 89,70 | 93,50 |
| 35 | 11,45 | 80,70 | 94,50 |
| 35 | 11,95 | 104,30 | 93,00 |
| 60 | 11,05 | 94,00 | 93,60 |
| 60 | 11,45 | 87,40 | 94,10 |
| 60 | 11,90 | 99,60 | 93,30 |
| 70 | 11,05 | 108,80 | 92,60 |
| 70 | 11,50 | 85,30 | 94,20 |
| 70 | 12,00 | 123,50 | 91,70 |

Experimentos de precipitação de etringita, realizados à temperatura ambiente ($\sim 22\pm 2^{\circ}\text{C}$) apresentam grande potencialidade na remoção do sulfato, já que os rendimentos de precipitação não variam consideravelmente em função do aumento da temperatura, ficando em torno de 93-94%. A variação do pH do meio na faixa estudada, entre 11,0 e 12, mostrou que os melhores resultados de remoção de sulfato estão em torno de 11,5 para as temperaturas investigadas, o que está de acordo com o que foi relatado por Silveira (2008).

4.1.2.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO MOLAR DOS REAGENTES NA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA

As figuras 4.8 e 4.9 mostram o percentual de remoção de sulfato em função da razão molar entre as espécies envolvidas na precipitação de etringita. Este estudo foi feito nas temperaturas de 35°C e 50°C, respectivamente e no pH 11,5. A razão molar estequiométrica entre as espécies envolvidas corresponde, nesta situação, a 0,016mol de sulfato, a 0,031mol de cálcio e a 0,015mol de alumínio.

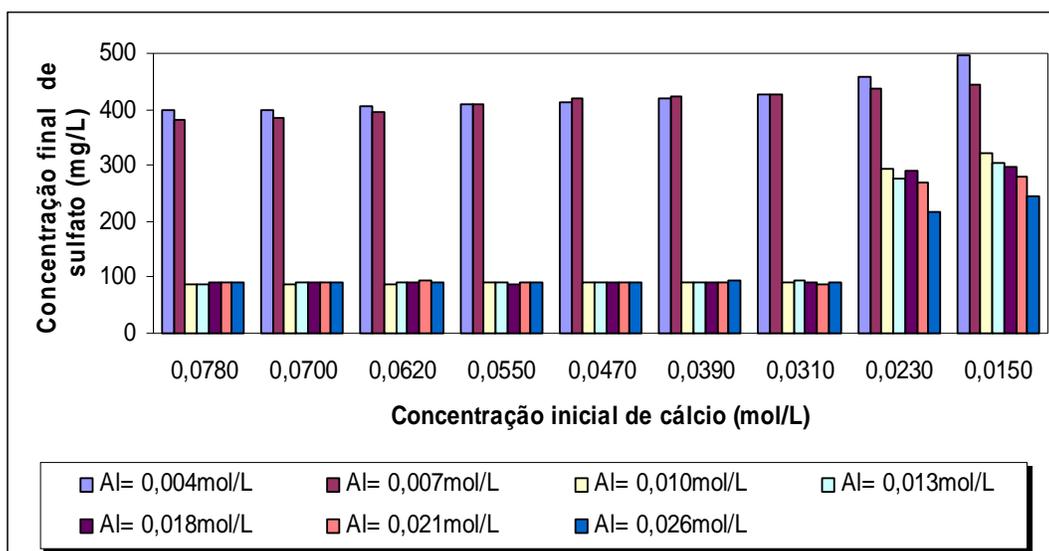


Figura 4.8: Concentração final de sulfato em função das concentrações de Ca^{2+} e de Al^{3+} , a 35°C, no pH de 11,5 e concentração inicial de sulfato de 1500mg/L.

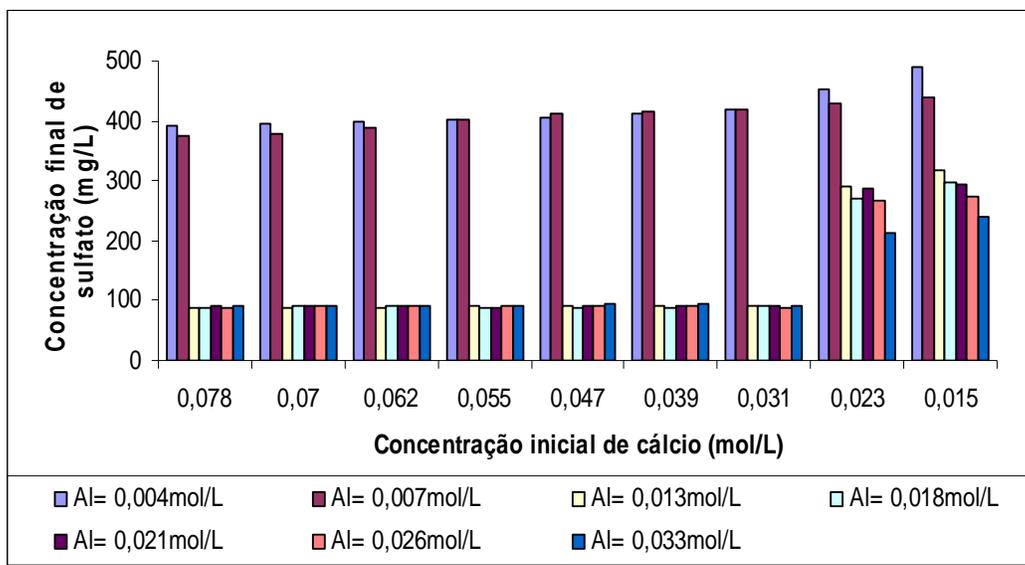


Figura 4.9: Concentração final de sulfato em função das concentrações de Ca^{2+} e Al^{3+} , a 50°C , no pH de 11,5 e concentração inicial de sulfato de 1500mg/L.

Considerando os resultados expressos nas figuras 4.8 e 4.9, observa-se que o percentual de remoção sulfato via a precipitação de etringita, sofre pouca influência do aumento da concentração de cálcio, porém, o excesso de alumínio aumenta a eficiência da remoção do íon. Além disso, a razão estequiométrica entre os íons confere ao sistema uma remoção satisfatória de sulfato. Desta forma, selecionou-se a proporção molar para $\text{SO}_4^{2-}:\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ igual a 1,0:2:0,67, (0,16mol/L de sulfato; 0,31mol/L de alumínio e 0,1mol/L de cálcio), nos demais experimentos de precipitação em meio alcalino, considerando esta situação mais econômica e satisfatória aos objetivos de remoção de sulfato. Percebe-se também que quando se utiliza concentrações dos íons menores que os respectivos valores estequiométricos, a remoção de sulfato fica comprometida, ou seja, acima do valor padronizado neste trabalho, ou seja, 250mg/L.

Para Cadorin *et al.*, (2007), em pH 12 a adição de cálcio em concentrações duas vezes o valor estequiométrico e alumínio no valor estequiométrico garantem a maior remoção de sulfato, o que se contrapõe aos resultados apresentados neste trabalho, onde observa-se concentrações residuais do íon sulfato no efluente sintético inferiores a 250mg/L, quando se utiliza concentrações estequiométricas das espécies envolvidas e pH de 11,5.

Desta forma, o uso de cloreto de alumínio apresenta boa eficiência de remoção de íons sulfato, porém, esse composto libera em meio aquoso alto teor de cloreto, o que compromete a qualidade do efluente gerado. Em função da finalidade do presente estudo foram feitos novos experimentos com a utilização de hidróxido de alumínio e estes resultados são discutidos posteriormente na seção 4.1.3.

4.1.2.4 ESTUDO CINÉTICO DE PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA

De acordo com os resultados apresentados na figura 4.10 de remoção de sulfato via formação de etringita, tem-se o percentual satisfatório de remoção do íon em pH 11,6, em temperatura ambiente ($22\pm 2^\circ\text{C}$) e para razões estequiométricas entre os cátions metálicos envolvidos na formação do precipitado, ou seja, 0,16mol/L de sulfato; 0,31mol/L de alumínio e 0,1mol/L de cálcio. O estudo cinético tem como objetivo mostrar a influência do tempo na formação de etringita, em escala laboratorial. Notou-se que a partir de 60min de experimento a concentração de sulfato residual nos licores gerados estabiliza em valores próximos de 100mg/L, o que evidencia assim uma cinética favorável de formação desta espécie.

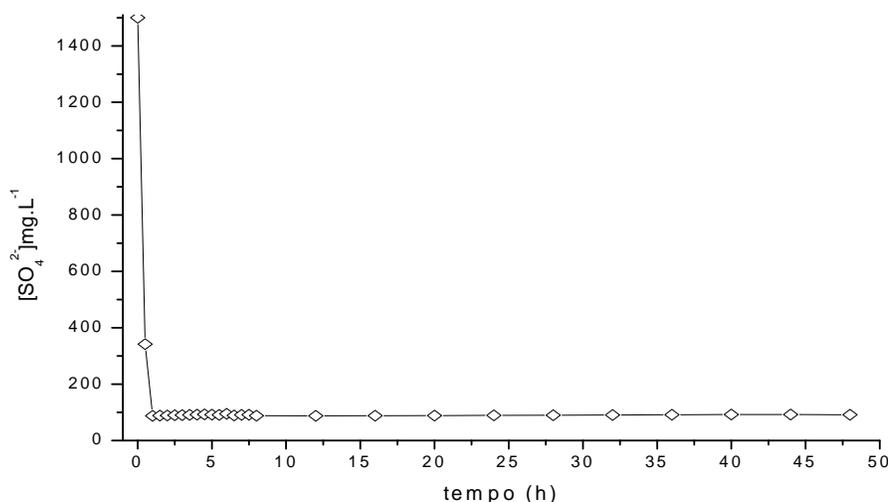


Figura 4.10: Remoção de sulfato, como etringita, em função da variação do tempo, em pH 11,6 a temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$, para concentrações estequiométricas, ou seja, para cada 1,0mol de SO_4^{2-} , adicionaram-se 0,67mol de Ca^{2+} e 2,0 mol de Al^{3+} .

4.1.2.5 CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO

Foram realizadas análises de DRX para todos os precipitados, nas diferentes condições de temperatura, pH e composição química do sistema, a fim de determinar as fases formadas. A figura 4.11 mostra que o produto sintetizado é uma mistura de etringita e hidrocalumita – um HDL de cálcio, alumínio e cloro. Esta mistura de fases foi observada em todas as condições de pH, temperatura e também das concentrações estudadas dos precipitantes.

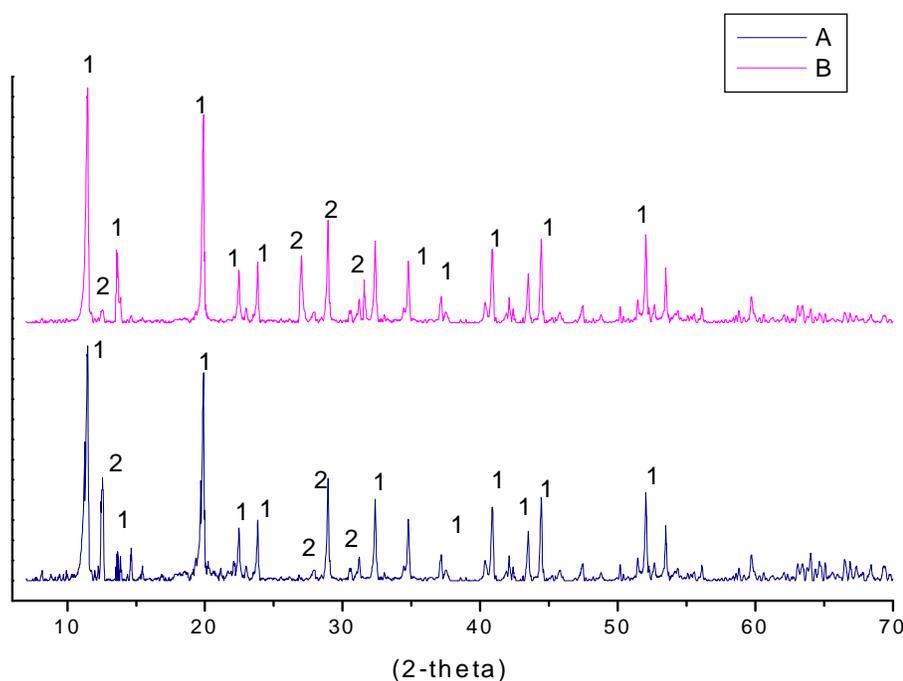


Figura 4.11: Difratoograma de Raios-X, (Utilizou-se a faixa de varredura (2θ) de 5 a 70° e passo de 0,02°/2 θ por minuto, em monocromador de grafite, filtro de níquel, radiação FeK α ($\lambda=0,19360\text{nm}$), convertidos para a radiação CuK α ($\lambda=0,15406\text{nm}$), 40kV e 20mA), obtidos para o precipitado, na presença de cloreto de alumínio. Condições experimentais: concentração estequiométrica entre os reagentes, pH 11,5 e agitação do sistema de 150min⁻¹ (A) Temperatura de 25°C, (B) Temperatura de 70°C. Picos (1) característicos de etringita e Picos (2) característicos de hidrocalumita.

Como é possível perceber, a temperatura pouco influencia o tipo de espécies formadas no sistema, pois os difratogramas são bem parecidos, a diferença está na intensidade de alguns picos, que, em alguns casos são mais ou menos intensos. Porém, as fases cristalinas formadas são as mesmas como pode ser conferido no anexo AII.

A morfologia obtida para os cristais de etringita corresponde a agregados cristalinos, aciculares prismáticos ou cilindros, como mostra a figura 4.12 (Alvarez-Ayuzo *et al.*, 2005 e Cody *et al.*, 2004). Estes precipitados são característicos para as situações estudadas, ou seja, pH na faixa entre 11,0-12 e temperaturas variando entre a ambiente ($22\pm 2^\circ\text{C}$) até 75°C .

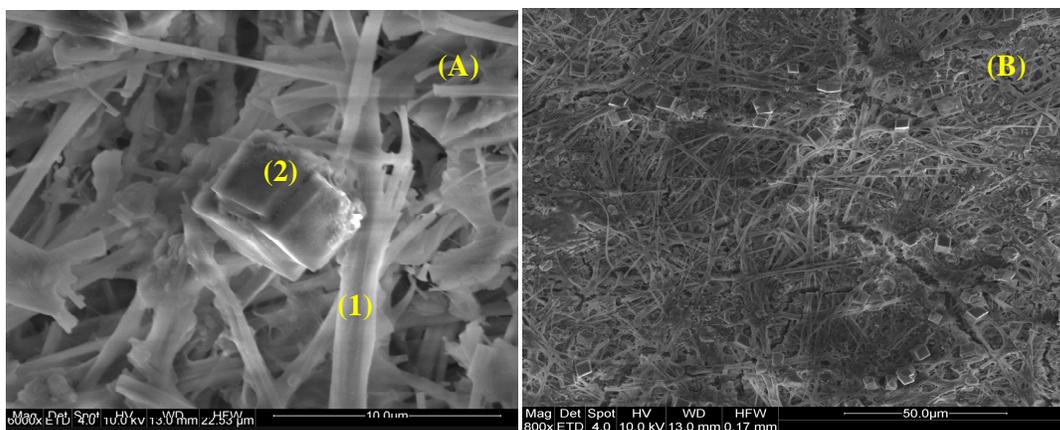


Figura 4.12: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o precipitado de etringita. (A) 1-agulhas de etringita, 2-espécie monoclínica de hidrocalumita (verificado a partir das análises em EDS). (B) Aglomerado de cristais aciculares de etringita.

Ainda analisando a figura 4.12, pode-se afirmar que os cristais são geralmente, pouco maiores que $20\mu\text{m}$ em comprimento no caso das etringitas. Para as hidrocalumitas, tem-se a formação de cristais monoclônicos com faces menores que $5\mu\text{m}$. A análise por MEV evidenciou a formação de etringita e hidrocalumita. Ambas as fases apresentam como cátion trivalente o alumínio e como espécies aniônicas o sulfato e o cloreto, respectivamente. Da mesma forma, observa-se alto grau de aglomeração, o que é comum para cristais muito pequenos, com características químicas parecidas e com alto grau higroscópico (Viera, 2009).

A análise de EDS comprova que as fases vistas nas micrografias são cristais de etringita e hidrocalumita, espécies antes identificadas no estudo de difração de Raios-X. A tabela 4.5 mostra a composição encontrada durante as análises de EDS dos cristais numerados na figura 4.13 e as composições teóricas calculada para as espécies identificadas no DRX.

Tabela 4.5: Porcentagem em peso das espécies presentes na amostra.

| | O | Al | Ca | Cl | S |
|--------------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| pt1 | 68,21 | 3,43 | 19,69 | 0,00 | 8,68 |
| pt3 | 66,88 | 5,27 | 18,84 | 0,00 | 9,01 |
| pt4 | 37,33 | 11,23 | 27,59 | 23,85 | 0,00 |
| pt5 | 36,97 | 9,88 | 29,41 | 23,75 | 0,00 |
| etringita (teórico) | 66,74 | 4,60 | 20,49 | 0,00 | 8,17 |
| hidrocalumita (teórico) | 38,59 | 9,30 | 27,63 | 24,47 | 0,00 |

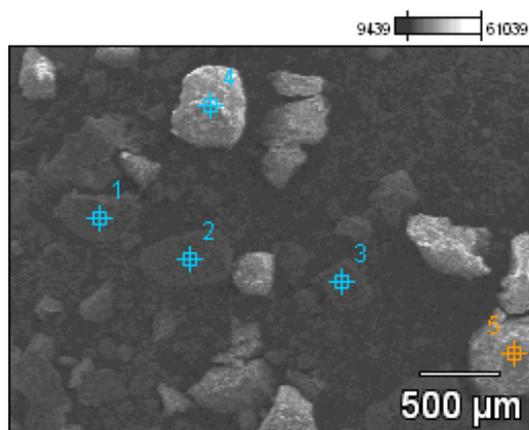


Figura 4.13: EDS para a etringita sintetizada em pH 11,5 e a temperatura de 35°C.

Na figura 4.13 os pontos 1 e 3 correspondem a etringita, já que há uma grande similaridade entre os valores teóricos e experimentais encontrados na análise de EDS. Observa-se para estes pontos, a ausência de átomos de cloro, o que valida hipótese de formação de etringita. Os pontos 4 e 5 evidenciam a presença de hidrocalumita, graças a ausência de enxofre e a presença de cloro nas análises pontuais.

Perkins e Palmer (2000) encontraram, durante as experiências de síntese de etringita, a hidrocalumita como coprecipitado em valores de pH próximo e acima de 11, e em altas concentrações de cloreto. Durante a presente investigação, observou-se o predomínio da etringita em relação a hidrocalumita, já que a formação desta espécie é favorecida na presença de cálcio, ou seja, o excesso de cálcio favorece a sua formação. Sabe-se também, de acordo com os estudos de Perkins e Palmer (2000), que a precipitação de sulfato sob a forma de etringita é geralmente favorecida em relação a hidrocalumita em temperaturas abaixo de 50°C. Damidot e Glasser (1993) afirmam que quanto maior a concentração de sulfato, maior a precipitação de etringita em relação à hidrocalumita, e Damidot e Glasser (1999) confirmaram esse resultado experimentalmente, ao investigar a hidratação do aluminato tricálcico/misturas de gesso e cloreto. A etringita foi a única fase constituída em um intervalo de temperatura de 30 a 90°C, em sistemas contendo sulfato em excesso.

4.1.3 REMOÇÃO DE ÍONS SULFATO EM MEIO ALCALINO - ETRINGITA COM A UTILIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO

Nestes estudos, o cloreto de alumínio foi substituído pelo hidróxido de alumínio, de forma a eliminar a formação de hidrocalumita e também com o intuito de gerar efluentes sem a presença de cloro.

4.1.3.1. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA FORMAÇÃO DA ETRINGITA

Observa-se, pelos resultados apresentados na figura 4.14, uma redução no teor residual de sulfato na faixa de pH 10,5 a 13,0, zona característica de estabilidade da etringita. Assim, a redução do teor de sulfato (1500mg/L) ultrapassa índices de 90%, na presença de cálcio e alumínio cujas concentrações correspondem aos valores estequiométricos, ou seja, para cada 1,0mol de SO_4^{2-} , tem-se 0,67mol de Ca^{2+} e 2 mol Al^{3+} . A figura 4.14 mostra a influência do pH na remoção de íons sulfato, via precipitação de etringita.

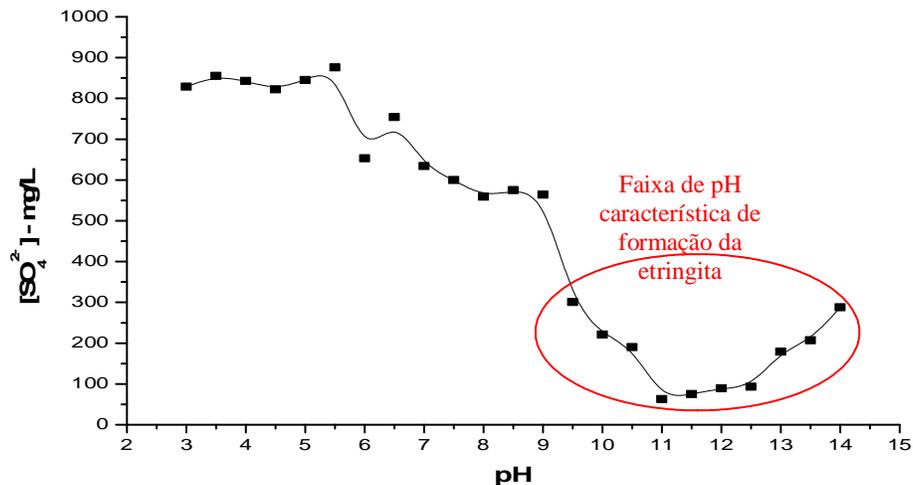


Figura 4.14: Concentração residual de sulfato, no tratamento em batelada com concentração inicial do íon de 1500mg/L, agitação de 150min⁻¹, concentrações estequiométricas de cálcio e alumínio e temperatura de 35°C.

Há uma faixa de pH relatada na literatura, na qual há etringita estável ou seja, entre pH 10,5 e pH 13. Myneni *et al.*, (1998), relataram que a etringita ainda pode ser estável em pH 9,5, em meios contendo gesso e hidróxido de alumínio. No entanto, é mais amplamente divulgado que as condições favoráveis de pH para formação da etringita estão entre 11 e 12,5 (Cadorin, 2008).

Percebe-se nos resultados expressos neste trabalho, que tanto para os sistemas de precipitação em que se utiliza o hidróxido de alumínio, quanto para aqueles onde se utiliza cloreto de alumínio, a maior redução dos teores de sulfato se encontra na faixa de 11,0 e 12,5. A redução da concentração de sulfato nestes sistemas é praticamente a mesma, ficando próxima de 92% quando se tem concentração inicial do íon em estudo em 1500mg/L, o que gera licores com concentrações finais de sulfato próximas a 120mg/L.

4.1.3.2 EFEITO DA TEMPERATURA NA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA

Este conjunto de experimentos visou o estudo da influência da temperatura na remoção de sulfato, em ensaios em batelada, na forma de etringita. A tabela 4.6 mostra os resultados obtidos neste estudo.

A faixa de pH entre 11,0 e 12 foi escolhida por ser a região de maior redução da concentração de sulfato. Este estudo mostra que os melhores resultados de remoção do íon via a precipitação de etringita, foram obtidos em torno de 11,5 e temperatura de 60°C (tabela 4.6). A mesma observação pode ser feita quando se estuda a formação de etringita a partir de cloreto de alumínio (seção 4.1.2).

Tabela 4.6: Remoção de sulfato em batelada via precipitação de etringita, em função da temperatura e proporção estequiométrica entre os reagentes e agitação de 150min⁻¹.

| Temperatura (°C) | pH inicial do experimento | pH final do experimento | Teor inicial de sulfato (mg/L) | Teor final de sulfato (mg/L) | Remoção de sulfato (%) | Diâmetro a 50% (µm) |
|------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|
| 22 | 11,00 | 10,90 | 1479,9 | 139 | 90,60 | 14,4 |
| 22 | 11,50 | 11,50 | 1479,9 | 119 | 91,90 | 15,3 |
| 22 | 12,00 | 11,90 | 1479,9 | 124 | 91,60 | 14,9 |
| 35 | 11,00 | 11,00 | 1479,9 | 136 | 90,80 | 15,5 |
| 35 | 11,50 | 11,40 | 1479,9 | 121 | 91,80 | 13,9 |
| 35 | 12,00 | 12,10 | 1479,9 | 129 | 91,30 | 14,3 |
| 60 | 11,00 | 11,00 | 1479,9 | 102 | 93,10 | 13,9 |
| 60 | 11,50 | 11,60 | 1479,9 | 85,3 | 94,20 | 14,4 |
| 60 | 12,00 | 12,10 | 1479,9 | 99,6 | 93,30 | 15,8 |
| 70 | 11,00 | 11,10 | 1479,9 | 112 | 92,40 | 14,3 |
| 70 | 11,50 | 11,60 | 1479,9 | 109 | 92,60 | 14,7 |
| 70 | 12,00 | 12,10 | 1479,9 | 115 | 92,20 | 15,1 |

Entretanto, pode-se perceber, que, em todas as temperaturas, a concentração de sulfato foi reduzida a valores inferiores a 250mg/L. Deste modo, decidiu-se pela a utilização de temperaturas mais baixas como 22°C (temperatura ambiente). Observa-se nestes sistemas, a formação de cristais com o d₅₀ próximos de 15µm para todas as temperaturas e pH estudados, evidenciando assim a pouca influência da temperatura e de pH na distribuição do tamanho dos cristais de etringita gerados.

4.1.3.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES NA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA

A influência da concentração dos reagentes na remoção de sulfato foi testada e as figuras 4.15 e 4.16 mostram os resultados obtidos nas temperaturas de 35°C e 50°C.

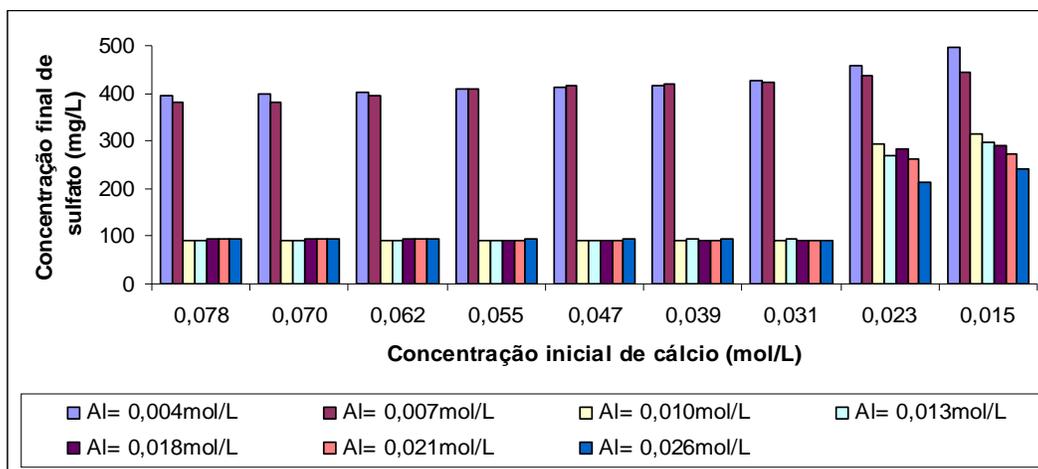


Figura 4.15: Remoção de sulfato em função das concentrações de Ca²⁺ e Al³⁺, a 35°C, no pH de 11,5, concentração inicial de sulfato de 0,016 mol/L, ensaio em batelada e agitação igual a 150min⁻¹.

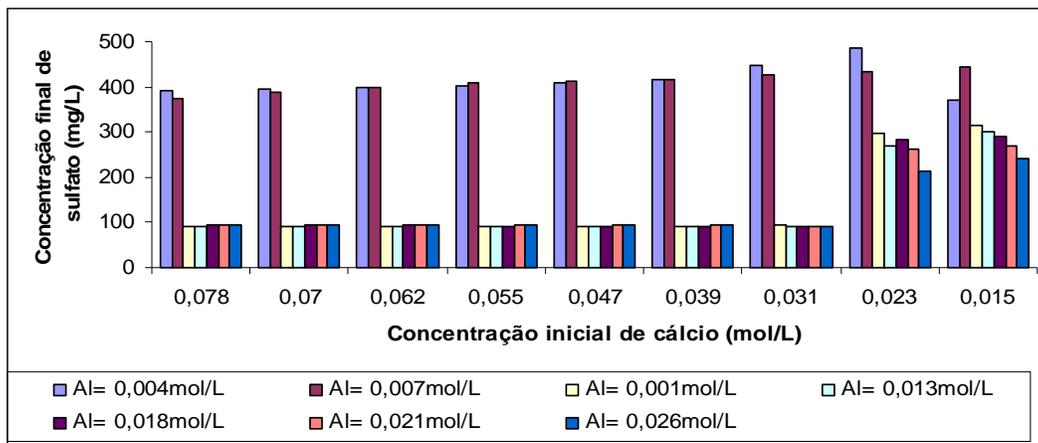


Figura 4.16: Remoção de sulfato em função em função das concentrações de Ca²⁺ e Al³⁺, a 50°C, no pH de 11,5, concentração inicial de sulfato de 0,016 mol/L, ensaio em batelada e agitação igual a 150min⁻¹.

Ao considerar os resultados expressos nas figuras 4.15 e 4.16, pode-se observar que a remoção de sulfato sofre pouca influência das temperaturas estudadas, já que os

valores de remoção ficam em torno de 93-94%. A relação molar $\text{SO}_4^{2-}:\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ igual a 1,0:2:0,67 (estequiométrica) apresentaram bons resultados de remoção e estes valores foram selecionados para a execução dos demais experimentos via precipitação em meio alcalino.

Os resultados destes experimentos mostram concentrações residuais de sulfato inferiores a 100mg/L, em quaisquer concentrações dos cátions metálicos acima dos valores estequiométricos, o que não acontece quando se disponibiliza os reagentes em concentrações inferiores às estequiométricas. Estes resultados mostram valores satisfatórios de remoção de sulfato, quando comparados aos resultados relatados na literatura. Segundo Cadorin (2008), a disponibilização de reagentes deve ser maior do que a razão estequiométrica para uma eficiente remoção de sulfato, quando se usa os reagentes comerciais como Alupam[®] (NaAlO_2). De acordo com Laubscher *et al.*, (2003) e Cadorin *et al.*, (2007), o intervalo de pH ideal para formação da etringita é de 11,4 a 12,4. A máxima remoção de sulfato (98% de remoção para 1700mg/L de sulfato) foi alcançada em pH 12, para concentrações dos íons alumínio e cálcio equivalentes à uma e duas vezes, respectivamente aos valores estequiométricos para formação da etringita, o que é inferior ao observado no presente trabalho.

Observou-se na execução dos experimentos, uma grande similaridade no grau de remoção de sulfato quando se usa hidróxido de alumínio ou cloreto de alumínio como agentes precipitantes de etringita, porém, devido à qualidade dos efluentes gerados neste processo considera-se uma melhor opção o uso do hidróxido de alumínio na precipitação de etringita, além disso, o uso deste reagente corrobora com a manutenção do pH do sistema de precipitação em níveis mais elevados.

4.1.3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS

Com o intuito de observar características químicas dos precipitados, obtidos nas diferentes condições de temperatura, pH e composição química do sistema, fez-se a difração de Raios-X dos mesmos, observando a ocorrência das espécies formadas. A figura 4.17 mostra os difratogramas de Raios-X obtidos para os precipitados característicos destes ensaios. De acordo com os difratogramas obtidos, o produto sintetizado é uma fase pura, formada por etringita. Esta situação foi observada para a faixa de pH, de temperatura e também para as relações molares testadas durante os experimentos.

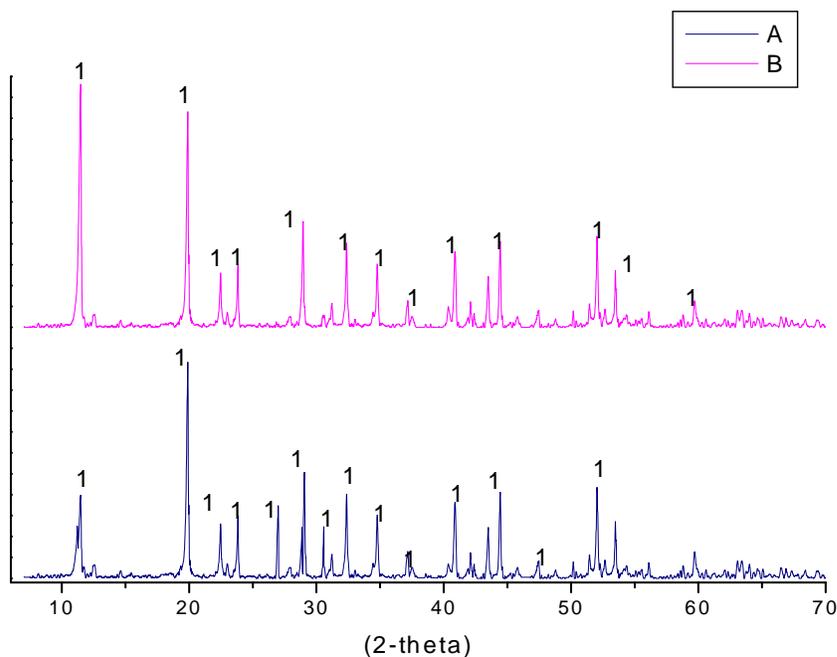


Figura 4.17 : Difratogramas de Raios-X, (Utilizou-se a faixa de varredura (2θ) de 5 a 70° e passo de 0,02°/2 θ por minuto, em monocromador de grafite, filtro de níquel, radiação FeK α ($\lambda=0,19360\text{nm}$), convertidos para a radiação CuK α ($\lambda=0,15406\text{nm}$), 40kV e 20mA), obtidos para o precipitado de etringita. (A) Temperatura de 25°C, e (B) temperatura de 70°C; agitação do sistema de 150min⁻¹. (1) picos característicos da etringita. Valores estequiométricos para as concentrações de cálcio e alumínio.

A temperatura estudada não exerce influência na fase formada, pois os difratogramas apresentam os mesmos picos. A espécie identificada na fase cristalina pode ser conferida no anexo AIII.

Os cristais de etringita formam agregados constituídos por cristais aciculares, compostos de prismas ou cilindros (Alvarez-Ayuzo *et al.*,2005 e Cody *et al.*, 2004), como mostra a figura 4.18. Comportamento similar foi observado para todos os sólidos gerados nestes ensaios.

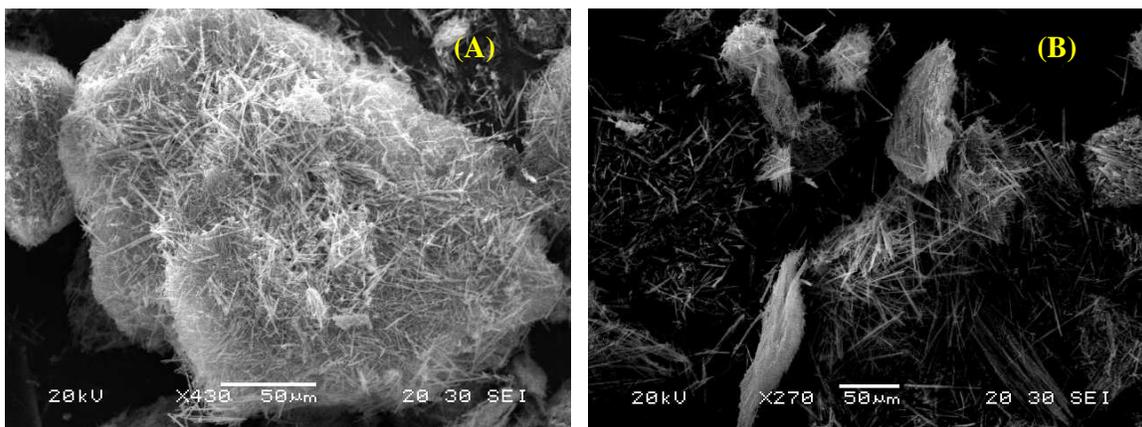


Figura 4.18 : Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a etringita precipitada na temperatura de 35°C, relação estequiométrica entre cálcio, alumínio e sulfato e pH de 11,5. (A) Aglomerado de cristais aciculares, (B) agulhas prismáticas de etringita.

A figura 4.19 apresenta os pontos selecionados para a análise de EDS para o sólido gerado durante precipitação do sulfato, na temperatura de 35°C e pH de 11,5. A tabela 4.7 mostra a composição encontrada durante as análises de EDS e a composição teórica da espécie identificada pela difração de Raios-X. Nos pontos de 1 a 7, identifica-se a etringita, já que há uma grande similaridade entre os valores teóricos para esta espécie e os encontrados na análise.

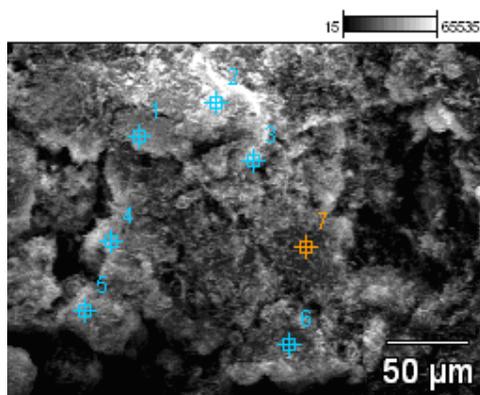


Figura 4.19: Pontos selecionados para análise de EDS dos cristais de etringita precipitados a temperatura de 35°C e pH de 11,5.

Tabela 4.7: Porcentagem em peso das espécies presentes nas partículas apresentadas na figura 4.18.

| | O | Al | Ca | S |
|----------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| pt1 | 65,00 | 3,27 | 18,76 | 8,27 |
| pt2 | 43,50 | 6,45 | 25,56 | 9,56 |
| pt3 | 63,10 | 4,97 | 17,78 | 8,50 |
| pt4 | 66,88 | 5,27 | 18,84 | 9,01 |
| pt5 | 68,21 | 3,43 | 19,69 | 8,68 |
| pt6 | 61,34 | 4,68 | 20,13 | 8,80 |
| pt7 | 65,47 | 4,46 | 19,55 | 8,83 |
| Etringita (teórico) | 66,74 | 4,60 | 20,49 | 8,17 |

4.2 ESTUDOS EM CONTINUO DE PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA

4.2.1 FORMAÇÃO POR SÍNTESE DIRETA DE ETRINGITA

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados em um reator do tipo “Mixed Suspension Mixed Product Removal - MSMPR”. Segundo Leão (1993), este tipo de cristalizador possui as seguintes características:

- Não são encontradas sementes de cristais que não sejam as do próprio sólido precipitado. Todos os cristais são gerados “in situ” e são produtos das condições prevalecentes no reator;
- As condições de operação aproximam-se da prática industrial de cristalização contínua a partir de soluções;
- Em regime, as condições de supersaturação e a distribuição de tamanho dos cristais são bem definidas e constantes. Portanto, os ensaios podem ser reproduzidos, uma vez que a composição é mantida constante em relação aos componentes que afetam o crescimento dos cristais;
- A partir da distribuição de tamanho dos cristais e do tempo de residência, podem ser determinadas as taxas de nucleação e de crescimento.

4.2.1.2 ENSAIOS DE SÍNTESE DE ETRINGITA

Dentre os estudos em contínuo para a remoção do íon sulfato, destacam-se dois grupos de experimentos:

- i) Aqueles realizados com controle de pH, onde é adicionada, como reagente, uma solução de alcalina (NaOH) a fim de manter o pH em um valor constante e denominada síntese direta com controle de pH.
- ii) Os conduzidos sem controle de pH, onde os experimentos transcorrem sem a adição de solução alcalina, ou seja, síntese direta sem controle do pH.

Estes ensaios de síntese de etringita foram efetuados com a utilização de solução sintética de sulfato de sódio (1654mg/L), em condições de temperatura ambiente e

concentrações estequiométricas dos agentes precipitantes. Além disso, os ensaios foram realizados em duplicata para garantir a consistência dos resultados. Estes experimentos foram executados em dois diferentes tempos de residência no reator MSMPR como mostra a tabela 4.8.

Tabela 4.8. Remoção de sulfato via precipitação de etringita em sistema contínuo. Concentração inicial das espécies no sistema iguais aos valores estequiométricos (1500mg/L, 720mg/L, 1000mg/L para sulfato, alumínio e cálcio, respectivamente), temperatura de 22°C e agitação igual a 360min⁻¹.

| Experimento | Tipo de experimento | Volume do reator (L) | Vazão das soluções (mL.min⁻¹) | Tempo de residência (min) |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------|---|----------------------------------|
| E20EQ | Com controle de pH | 0,5 | 10,0 | 30 |
| E21EQ | Com controle de pH | 0,5 | 5,0 | 60 |
| E22EQ | Sem controle de pH | 0,5 | 10,0 | 30 |
| E23EQ | Sem controle de pH | 0,5 | 5,0 | 60 |

Os experimentos nomeados E20EQ e E21EQ são aqueles onde há o controle do pH, via adição de solução de hidróxido de sódio (0,1M). Trabalhou-se, nesta situação, com tempos de residência de 30min para o ensaio E20EQ e de 60min para o ensaio E21EQ. As figuras 4.20 e 4.21 apresentam o decaimento das concentrações de sulfato, cálcio e alumínio durante estes experimentos. Nesta situação, o pH do sistema foi monitorado, com o intuito de avaliar o quanto este parâmetro oscila no decorrer do experimento. Pode-se perceber que para o tempo de residência igual a 30min, o sistema entra em regime a partir de 2 horas. Já para o sistema onde o tempo de residência é igual a 60min, o mesmo entra em regime com aproximadamente 4,0 horas de experimento. Ou seja, a situação de regime é obtida após 4 tempos de residência, nos dois casos.

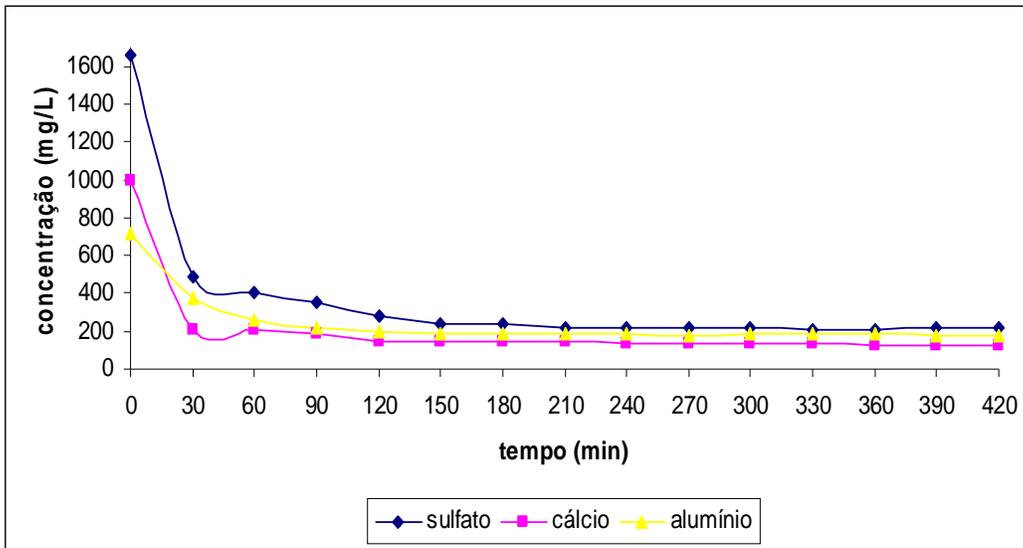


Figura 4.20: Variação das concentrações sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L) durante a precipitação de entrigita em sistema contínuo. Tempo de residência de 30min, agitação de 240min^{-1} , temperatura ambiente ($22\pm 2^\circ\text{C}$) e pH 11,6.

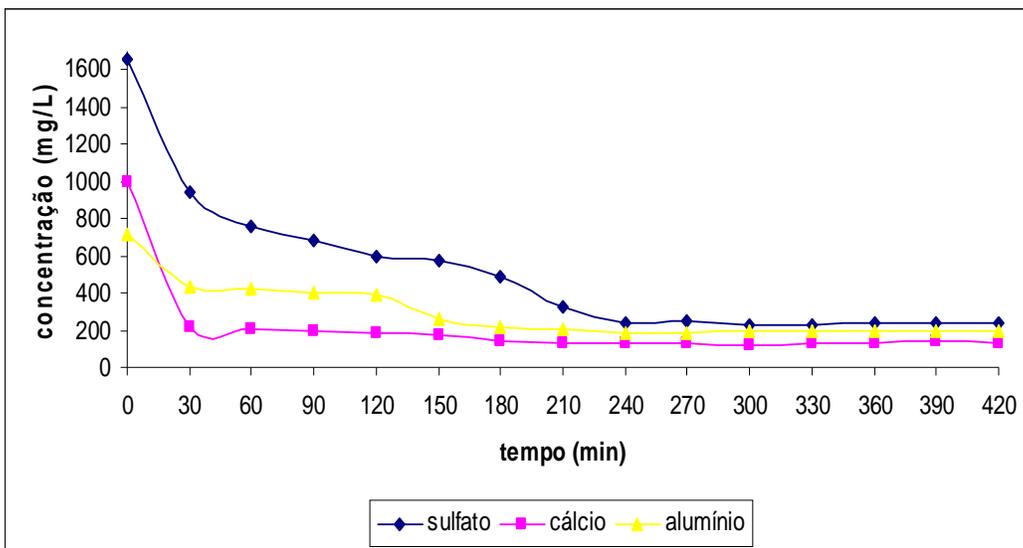


Figura 4.21: Variação das concentrações de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L) durante a precipitação de entrigita em sistema contínuo. Tempo de residência de 60min, agitação de 240min^{-1} , temperatura ambiente ($22\pm 2^\circ\text{C}$), e pH 11,6.

Os experimentos apresentados nas figuras 4.22 e 4.23 (E22EQ e E23EQ) são aqueles onde não houve o controle do pH, e os tempos de residência são de 30min e 60min.

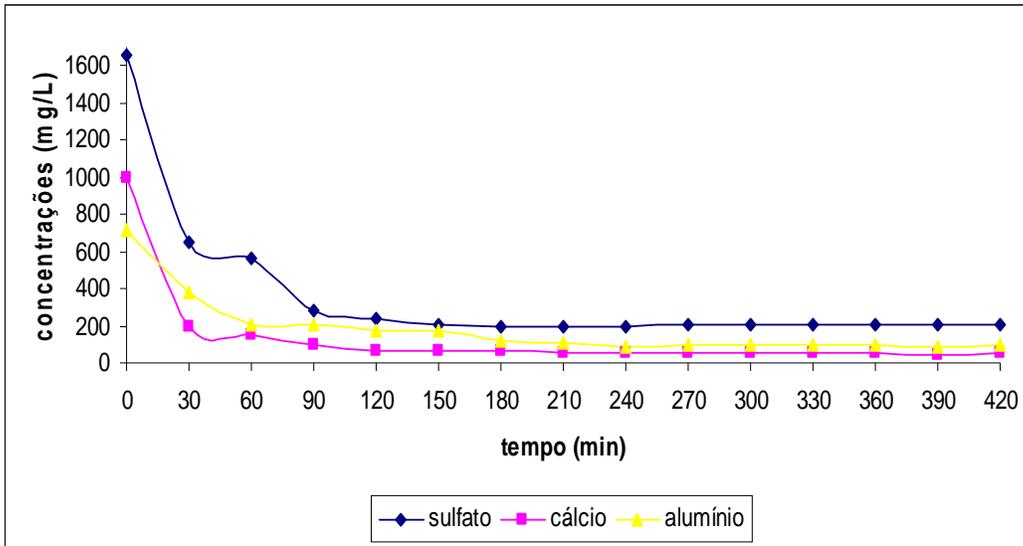


Figura 4.22: Variação das concentrações de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L) durante a precipitação de entrigita em sistema contínuo. Tempo de residência igual a 30min, temperatura ambiente ($22\pm 2^\circ\text{C}$), agitação de 240min^{-1} e sem controle de pH (faixa de variação de pH do sistema – 11,3 a 11,8).

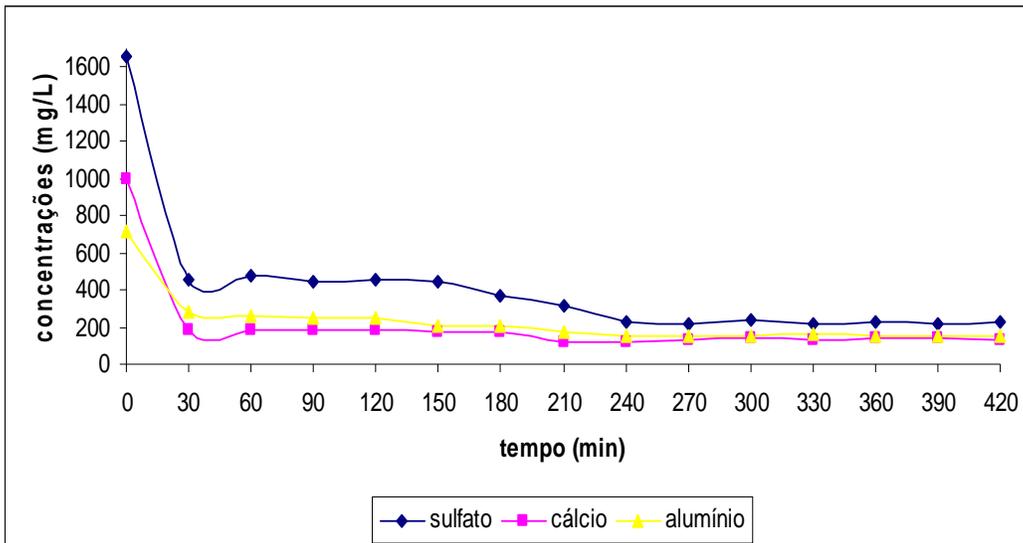


Figura 4.23: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L) durante a precipitação de entrigita em sistema contínuo. Tempo de residência de 60min,

temperatura ambiente ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$), agitação de 240min^{-1} e sem controle de pH (faixa de variação de pH do sistema – 11,5 a 11,7).

A tabela 4.9 apresenta uma síntese das condições experimentais, estudadas e dos resultados obtidos para os quatro experimentos. A concentração residual do íon sulfato é inferior ao padrão de emissão adotado neste trabalho.

Tabela 4.9: Síntese dos experimentos E20EQ, E21EQ, E22EQ E E23EQ.

| Experimento | Tipo de síntese | Tempo de residência (min) | Concentração inicial (mg/L) | Tempo para regime (min) | Concentração no regime (mg/L) | pH | | |
|-------------|--------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------------|----------|-----|-------------|
| E20EQ | Com controle de pH | 30 | Sulfato | 1654 | 120 (4 tempos de residência) | Sulfato | 234 | 11,6 |
| | | | Cálcio | 1000 | | Cálcio | 145 | |
| | | | Alumínio | 720 | | Alumínio | 185 | |
| E21EQ | Com controle de pH | 60 | Sulfato | 1654 | 240 (4 tempos de residência) | Sulfato | 240 | 11,6 |
| | | | Cálcio | 1000 | | Cálcio | 125 | |
| | | | Alumínio | 720 | | Alumínio | 185 | |
| E22EQ | Sem controle de pH | 30 | Sulfato | 1654 | 120 (4 tempos de residência) | Sulfato | 240 | 11,3 -11,8 |
| | | | Cálcio | 1000 | | Cálcio | 65 | |
| | | | Alumínio | 720 | | Alumínio | 177 | |
| E23EQ | Sem controle de pH | 60 | Sulfato | 1654 | 240 (4 tempos de residência) | Sulfato | 232 | 11,5 - 11,7 |
| | | | Cálcio | 1000 | | Cálcio | 116 | |
| | | | Alumínio | 720 | | Alumínio | 147 | |

Observa-se que os experimentos de remoção de sulfato foram eficientes, independentemente do controle ou não do pH, atingindo valores próximos a 230mg/L, no efluente final. Sendo assim, o que deve ser avaliado nestes tratamentos são as condições experimentais, tais como tempo em que o sistema proposto atinge o regime e a necessidade ou não da adição de hidróxido de sódio. Os experimentos E20EQ e E22EQ mostram que o regime em ambos os casos é alcançado em 4 tempos de residência, porém, o experimento E22EQ, foi realizado sem a presença de hidróxido de sódio o que pode gerar menores custos com insumos químicos para uma estação de tratamento de efluentes contaminados por sulfato. Deste modo, optou-se por fazer demais ensaios de precipitação de etringita sem o controle do pH, apenas conduzindo o

monitoramento do mesmo. A variação do tempo de residência também não afetou os resultados.

Cadorin (2008), em seus experimentos de precipitação de etringita, observou que o tempo de residência de 40 minutos era suficiente para a remoção do sulfato em águas de mina e em soluções sintéticas quando se disponibiliza as concentrações de íons alumínio e cálcio equivalentes a uma e duas vezes aos valores estequiométricos, respectivamente. A discordância entre os estudos feitos por Cadorin (2008) e os obtidos pelo autor deste trabalho pode ser explicada pelo tipo de reagente e tratamento utilizados durante ambos os estudos. Vale salientar que os estudos descritos por Cadorin (2008) se baseiam na adição de Policloreto de alumínio (PAC) e Alupan[®] em uma usina piloto de tratamento de efluentes. Esta autora mostra ainda em seu trabalho que, com o aumento da disponibilização destes reagentes em relação ao sulfato, obtêm-se uma diminuição considerável do tempo necessário para que o sistema proposto entre em regime. Nesta situação, Cadorin (2008) recomenda o uso de Alupan[®], pois este sal não possui cloreto o que evita a formação de espécies como a hidrocalumita e não compromete a qualidade do efluente em relação ao cloro após o tratamento de precipitação.

4.2.1.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO

Foram analisados os precipitados provenientes do reator MSMPR, a partir do momento em que o mesmo entrou em regime. O padrão dos difratogramas de Raios-X (DRX) obtidos para os materiais é apresentado na figura 4.24. Os picos basais repetidos, elucidados nos difratogramas, caracterizam o material como uma espécie lamelar (Vieira, 2009), o que evidencia assim a estrutura apresentada para a etringita. Pode-se afirmar que o material sintetizado nos ensaios possuem uma boa cristalinidade e pureza de fase (etringita), indicados pela altura e largura a meia altura dos picos.

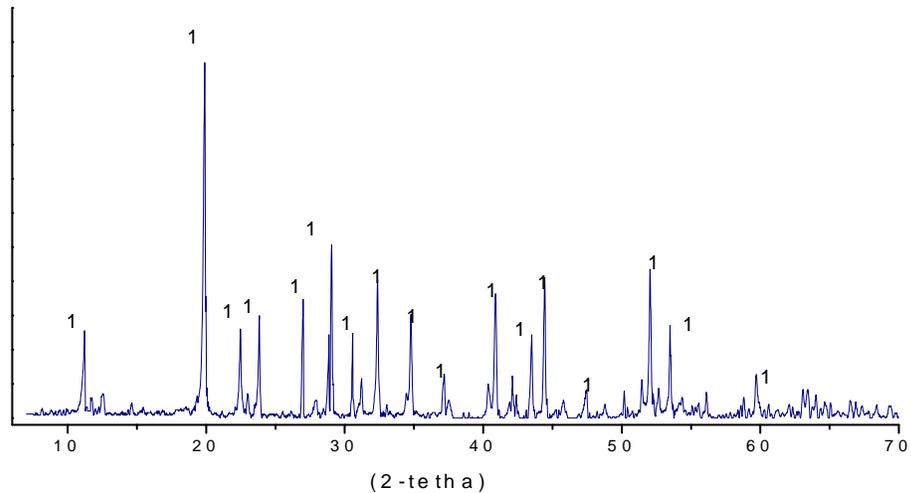


Figura 4.24: Difratoograma de Raios-X, (Utilizou-se a faixa de varredura (2θ) de 5 a 70° e passo de $0,02^\circ/2\theta$ por minuto, em monocromador de grafite, filtro de níquel, radiação $\text{FeK}\alpha$ ($\lambda=0,19360\text{nm}$), convertidos para a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15406\text{nm}$), 40kV e 20mA), típico obtido para a etringita sintetizada em sistema contínuo (pH de 11,3-11,8, agitação de 360min^{-1} , concentração inicial de sulfato 1654mg/L)– Pico (1): etringita.

A caracterização do precipitado via microscopia eletrônica de varredura (MEV), juntamente com a análise de EDS, é mostrada nas figuras 4.25 e 4.26. Evidencia-se formação de cristais puros de etringita, com aspecto acicular, aglomerados entre si, devido provavelmente a baixa granulometria da espécie, a afinidade com a água e também pela atração eletrostática entre os cristais, como proposto na literatura (Vieira 2009).

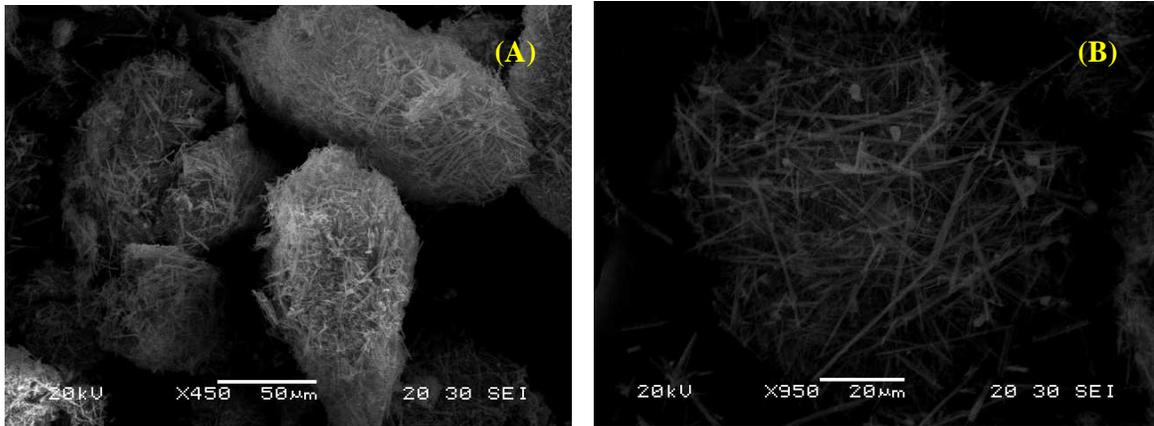


Figura 4.25: Microfotografias para o precipitado de etringita, experimento EQ22EQ, tempo de residência de 30min, temperatura ambiente ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$), agitação de 360min^{-1} e sem controle de pH (faixa de variação de pH do sistema – 11,3 a 11,8). (A) aumento de 450 vezes. (B) aumento de 950 vezes.

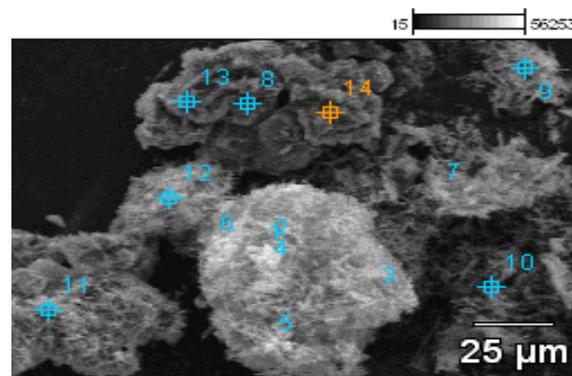


Figura 4.26: Localização dos pontos escolhidos para a análise de EDS do precipitado de etringita, (experimento EQ22EQ). Tempo de residência 30min, temperatura ambiente ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$), agitação de 360min^{-1} e sem controle de pH (faixa de variação de pH do sistema – 11,3 a 11,8).

A análise de EDS para os pontos mostrados na figura 4.26 é apresentada na tabela 4.10 e corrobora os resultados obtidos na difração de Raios-X, confirmando a presença da etringita como fase pura nos precipitados dos experimentos E20EQ, E21EQ, E22EQ e E23EQ.

Tabela 4.10: composição química em percentual de massa para os pontos amostrais.

| | O | Al | Ca | S |
|----------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| pt3 | 64,99 | 5,12 | 18,31 | 11,58 |
| pt4 | 67,54 | 4,35 | 19,26 | 8,84 |
| pt5 | 64,77 | 4,05 | 19,91 | 11,27 |
| pt6 | 63,41 | 4,57 | 19,84 | 12,19 |
| pt7 | 66,11 | 4,53 | 20,02 | 9,34 |
| Pt10 | 66,27 | 5,41 | 18,79 | 9,53 |
| Pt11 | 66,16 | 4,73 | 19,59 | 9,52 |
| Pt12 | 64,09 | 4,20 | 19,87 | 11,84 |
| Pt13 | 64,76 | 4,31 | 19,93 | 11,00 |
| Etringita (teórico) | 66,74 | 4,60 | 20,49 | 8,17 |

Seguindo os métodos de caracterização do sólido, determinou-se em seguida os valores da área superficial específica e do d_{50} para os materiais precipitados durante os ensaios, como apresenta a tabela 4.11.

Tabela 4.11: área superficial dos cristais de etringita, sintetizados com e sem controle do pH.

| Experimento | Tipo de síntese | Tempo de residência (min) | Superfície Específica (m²/g) | Diâmetro a 50% (µm) |
|--------------------|------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------|
| E20EQ | Com controle | 30 | 17,47 | 8,55 |
| E21EQ | De pH | 60 | 17,14 | 13,49 |
| E22EQ | Sem controle de | 30 | 12,91 | 7,22 |
| E23EQ | pH | 60 | 14,23 | 13,41 |

As densidades dos sólidos estudados estão dentro do intervalo de 1,69 a 1,84g/cm³, dependendo das condições de síntese. A superfície específica neste caso é uma propriedade que, apesar da pequena variação do pH, sofre uma influência considerável desta variável. É sabido que a superfície específica está diretamente ligada ao tamanho das partículas, ou seja, quanto menor o tamanho médio das espécies, maior será a área superficial do sistema apresentado. Os sólidos gerados nos ensaios de precipitação

foram também submetidos às análises de distribuição granulométrica, através das quais, pôde-se evidenciar uma grande dispersão nos tamanhos dos cristais presentes na amostra. Estas análises objetivaram estudar o mecanismo de nucleação e crescimento de cristais desta espécie. Assim, usou-se o modelo proposto para cristalização em contínuo, modelo este que assume que a alimentação do sistema de precipitação seja livre de partículas sólidas e que o precipitado formado seja uma fase pura, como observado nas análises de DRX e EDS.

A análise granulométrica mostra que o tempo de residência afetou, como esperado, o tamanho dos cristais. Entretanto, não se observa correlação entre o d_{50} e a área superficial. Deve-se ressaltar que devido a presença de água em seu retículo cristalino, a medida de área superficial da etringita não é feita nas condições padrão.

Com os dados obtidos das distribuições granulométricas foram determinados os parâmetros de crescimento de cristais. A figura 4.27 mostra os histogramas obtidos durante a análise da distribuição granulométrica dos sólidos obtidos nos ensaios E20EQ, a E23EQ.

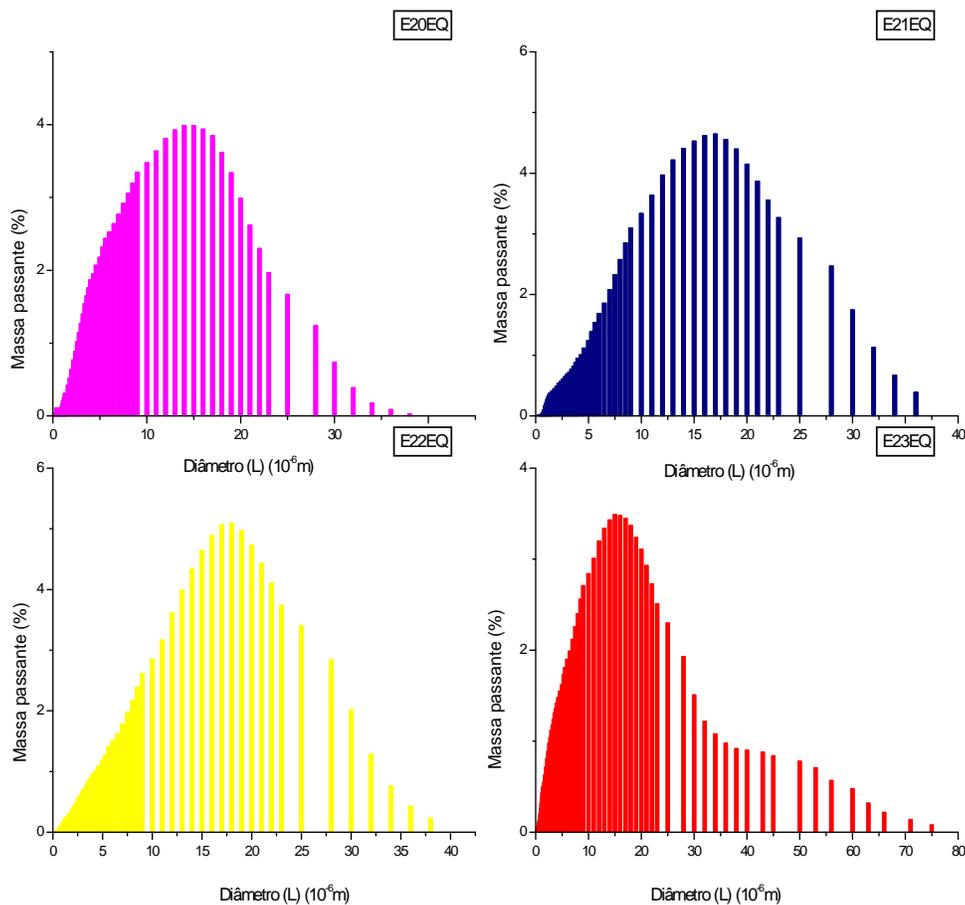


Figura 4.27: Distribuição granulométrica dos sólidos gerados nos ensaios E20EQ, E21EQ, E22EQ E E23EQ.

Como descrito anteriormente no capítulo 2, para um reator do tipo MSMPR as taxas de nucleação e crescimento são calculadas plotando-se o logaritmo neperiano da densidade populacional (em número de partículas/volume (V) em uma faixa de tamanho ΔL) versus o tamanho dos cristais (L). Dessa forma, as taxas de nucleação e de crescimento de cristais forma determinadas com o auxilio da equação 2.39, sendo que os pontos correspondentes aos menores tamanhos de cristais obtidos na distribuição foram desprezados, para garantir o ajuste do modelo (Leão, 1993).

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 (isto pode ser observado no capítulo 8 deste texto, onde se apresenta-se os valores obtidos para todos os experimentos onde se estuda os parâmetros cinéticos de crescimento e nucleação dos cristais de etringita). 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.

- Os cristais foram considerados de forma cilíndrica.
- A espessura dos cristais é considerada como sendo o diâmetro de sua seção circular.
- A dimensão característica do cristal foi definida como o seu comprimento, dada sua natureza acicular.
- Determinou-se o fator forma a partir do quociente entre o volume do cilindro e o cubo da dimensão característica.

Desta forma, para os quatro diferentes ensaios realizados, expressam-se na tabela 4.12, os valores do d_{50} , do fator forma, das taxas de nucleação (B) e de crescimento (G), bem como o número de cristais iniciais (N_0). De acordo com Leão (1993), as taxas de nucleação apresentam comportamento inverso ao das taxas de crescimento. Maiores taxas de crescimento correspondem a menores taxas de nucleação, e vice-versa, o que pode ser evidenciado pelos valores expressos na tabela 4.12.

Tabela 4.12: Valores do D_{50} , fator forma, taxas de crescimento e nucleação e densidade populacional obtidas a partir do modelamento do reator MSMPR.

| Experimento | D_{50} (μm) | Fator forma | Taxa de crescimento (m/s) | Taxa de nucleação (partículas/s m^3) | N_0 (partículas/ $\mu\text{m}.\text{m}^3$) | R^2 |
|-------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------|---|--|-------|
| E20EQ | 8,55 | $4,37 \times 10^{-4}$ | $2,70 \times 10^{-10}$ | $4,89 \times 10^{+12}$ | $2,35 \times 10^{+16}$ | 0,986 |
| E21EQ | 13,49 | $6,74 \times 10^{-4}$ | $4,22 \times 10^{-10}$ | $4,20 \times 10^{+12}$ | $9,96 \times 10^{+13}$ | 0,995 |
| E22EQ | 7,22 | $1,06 \times 10^{-3}$ | $1,83 \times 10^{-9}$ | $9,85 \times 10^{+12}$ | $5,37 \times 10^{+15}$ | 0,965 |
| E23EQ | 13,41 | $1,72 \times 10^{-3}$ | $1,35 \times 10^{-9}$ | $3,48 \times 10^{+12}$ | $2,58 \times 10^{+15}$ | 0,981 |

O tempo em que os núcleos e os cristalitos permanecem dentro do reator é o tempo de residência (τ). Enquanto os cristais permanecem dentro do reator, os mesmos encontram condições de crescer devido ao aporte das unidades que constituirão os sólidos, podem também sofrer quebras, devido aos choques causados pela agitação e colisões dentro do sistema. Para os experimentos E20EQ e E22EQ, onde os tempos de residência são os mesmos, a diferença primordial é o tipo de síntese –com controle do pH (E20EQ) e sem controle do pH (E22EQ) e para os experimentos onde não houve controle do pH, as taxas de crescimento são maiores. Isso mostra que o aumento do tempo de residência no reator pode gerar cristais menores devido à quebra dos cristais aciculares. Chega-se a mesma conclusão ao se analisar os experimentos E21EQ e E23EQ. Deste modo, buscou-se avaliar outros parâmetros, os quais possivelmente acarretam diferenças no processo de formação de cristais de etringita, como descrito na seção seguinte.

4.2.1.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO E DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NO REATOR MSMR NA PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA

A agitação facilita o transporte de massa na fase líquida para a superfície do núcleo ou do cristal. Por outro lado, a agitação também pode provocar a dissolução dos núcleos formados, diminuindo assim a taxa de cristalização e o crescimento do cristal. A tabela 4.13 apresenta parâmetros utilizados nos experimentos E24EQ, E25EQ, E126EQ, E27EQ, E28EQ, E29EQ e E30EQ E31EQ, nos quais a influência da agitação e do tempo de residência sobre a precipitação do sulfato foi estudada.

Tabela 4.13: Ensaios de avaliação da agitação e tempo de residência na precipitação de etringita em reator MSMPR na remoção de sulfato.

| Experimento | Tempo de residência (min) | Agitação (min^{-1}) |
|-------------|---------------------------|--------------------------------|
| E24EQ | 30 | 120 |
| E25EQ | 30 | 240 |
| E26EQ | 30 | 360 |
| E27EQ | 30 | 480 |
| E28EQ | 60 | 120 |
| E29EQ | 60 | 240 |
| E30EQ | 60 | 360 |
| E31EQ | 60 | 480 |

As figuras 4.28 a 4.31 apresentam os resultados obtidos nos experimentos onde o efeito da agitação do reator MSMPR foi estudada. Com tempo de residência no reator igual a 30min, a agitação foi variada de 120min^{-1} até 480min^{-1} , para os experimentos E24EQ, E25EQ, E26EQ e E27EQ, respectivamente.

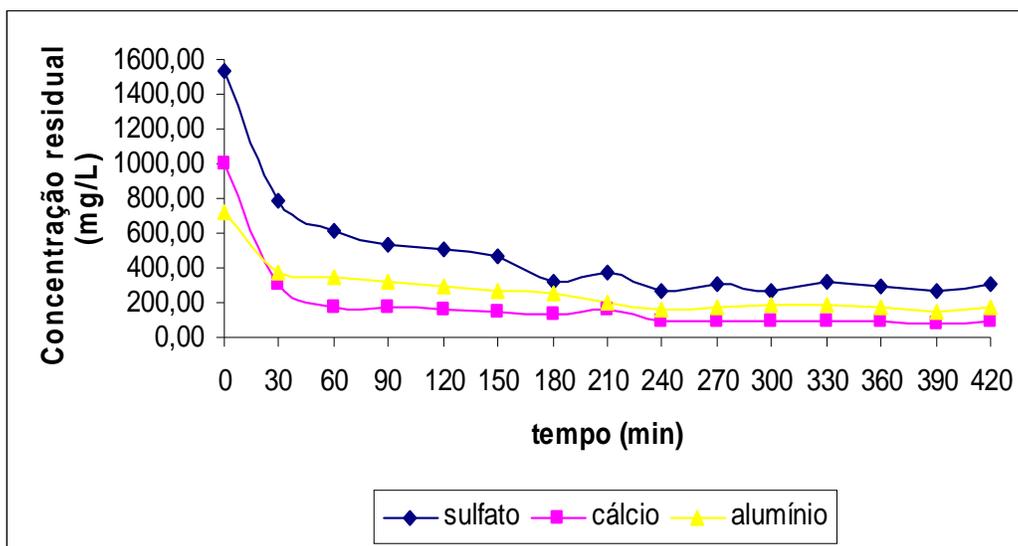


Figura 4.28: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 30min, agitação de 120min^{-1} , com monitoramento de pH (faixa de variação– 11,6 a 11,7).

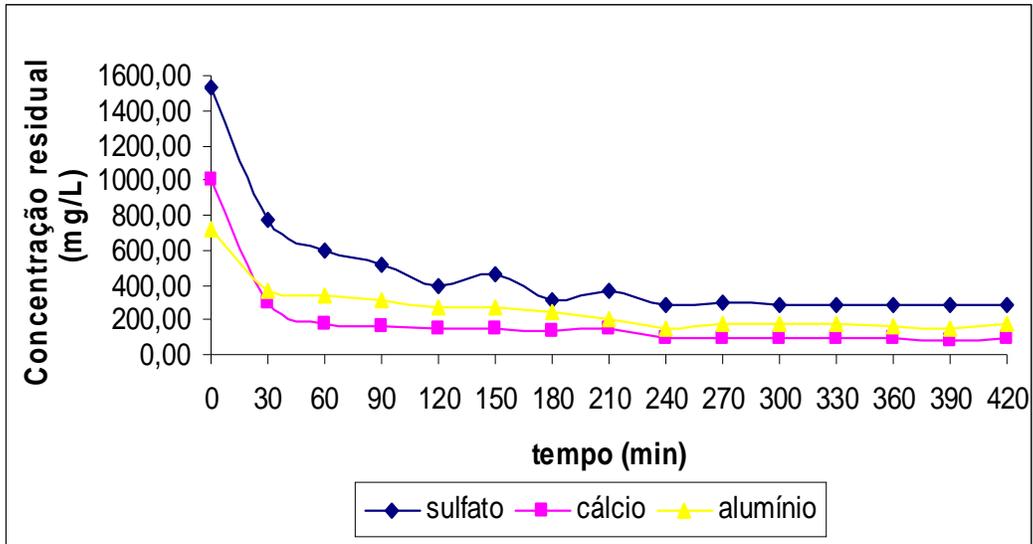


Figura 4.29: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 30min, temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, agitação de 240min^{-1} e monitoramento de pH (faixa de variação – 11,5 a 11,6).

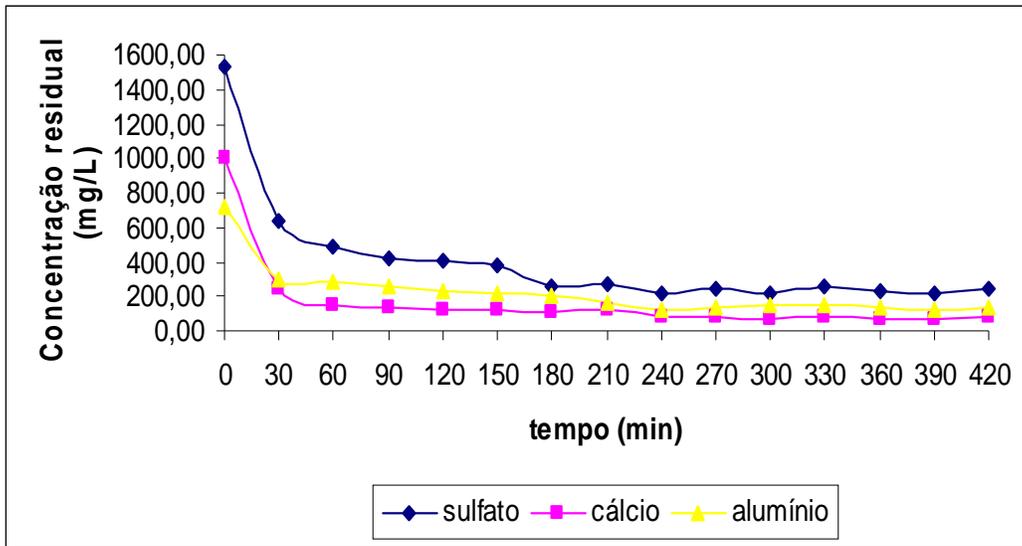


Figura 4.30: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 30min, temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, agitação de 360min^{-1} e monitoramento de pH. (faixa de variação – 11,4 a 11,7).

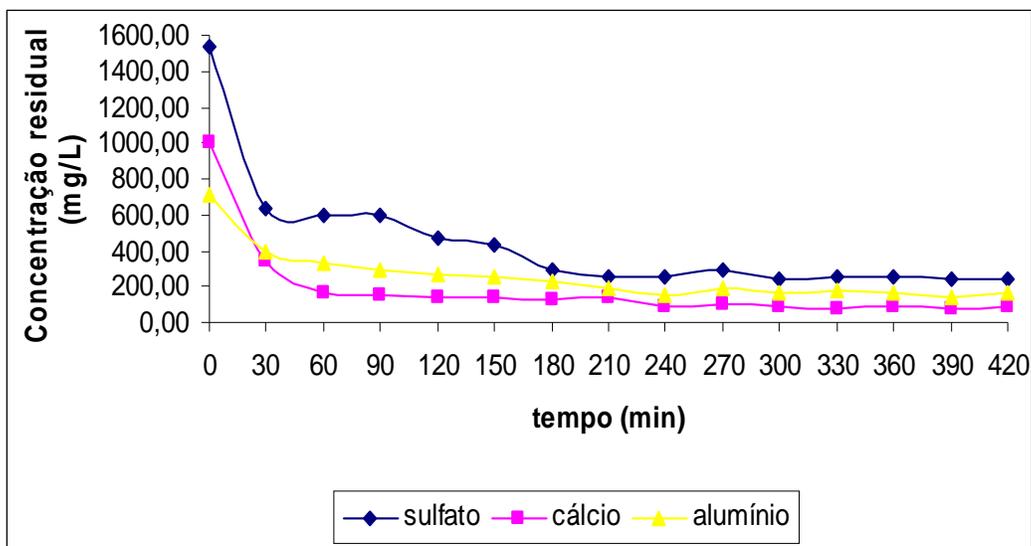


Figura 4.31: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para 0 tempo de residência de 30min, temperatura de 22±2°C, agitação de 480min⁻¹ e monitoramento de pH. (faixa de variação – 11,5 a 11,6).

Percebe-se, nas figuras 4.28 a 4.31, que, para o tempo de residência de 30min, as velocidades de agitação que favorecem as maiores remoções de sulfato são as de 360min⁻¹ e de 400min⁻¹. A similaridade entre o tempo necessário para que o sistema entre em regime (entre 180-240min) mostra que a agitação tem uma pequena interferência na cinética de precipitação da etringita. Porém, deve-se salientar que a variação da agitação proporcionou, para os experimentos E24EQ, E25EQ, E26EQ e E27EQ, um teor residual de sulfato próximo de 271mg/L, 285mg/L, 244mg/L e 247mg/L, respectivamente. Estes estudos provam que, para experimentos cujo tempo de residência é de 30min e que buscam atender as normatizações de emissão de sulfato pela resolução 357/05 do CONAMA, ou seja, concentração residual de sulfato menor que 250mg/L, a agitação requerida ao sistema deve ser de 360min⁻¹ ou de 480min⁻¹.

As figuras 4.32 a 4.35 apresentam a variação da concentração dos íons cálcio, alumínio e sulfato em função da agitação (variada de 120min⁻¹ a 480min⁻¹), para o tempo de residência de 60min, (experimentos, E28EQ, E29EQ, E30EQ e E31EQ).

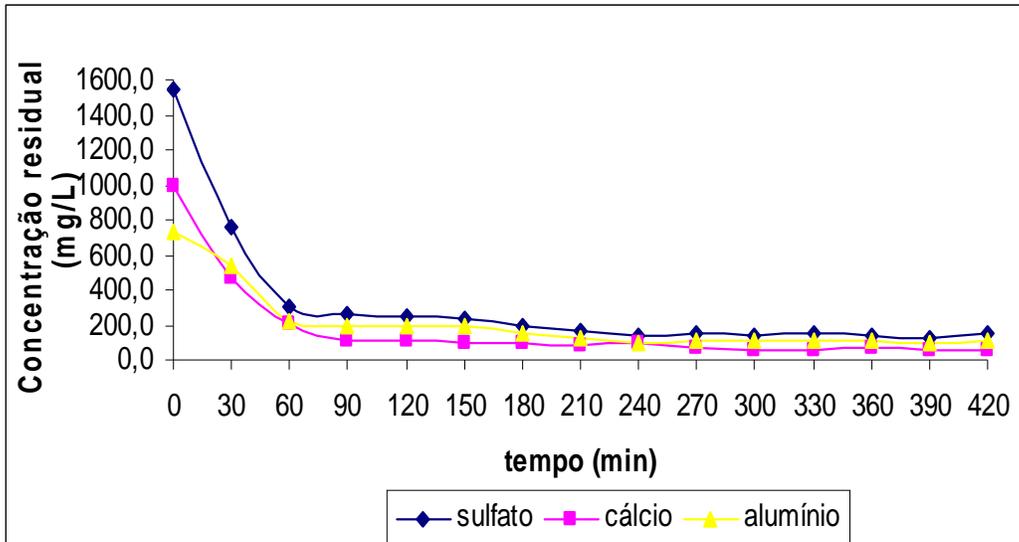


Figura 4.32: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 60min, temperatura de 22±2°C, agitação de 120min⁻¹ e monitoramento de pH (faixa de variação– 11,3 a 11,6).

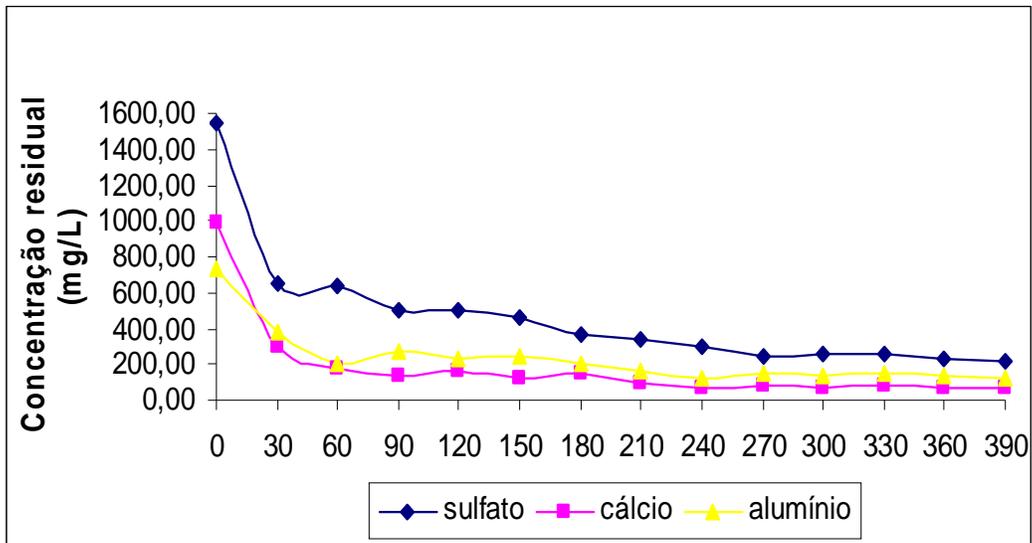


Figura 4.33: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 60min, temperatura de 22±2°C, agitação de 240min⁻¹ e monitoramento de pH (faixa de variação– 11,3 a 11,8).

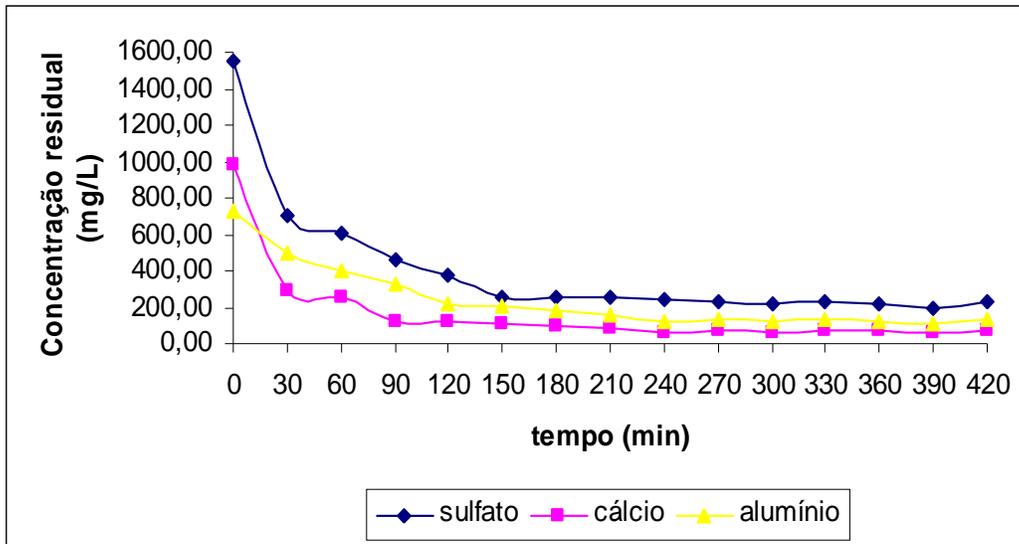


Figura 4.34: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 60min, temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, agitação de 360min^{-1} e monitoramento de pH (faixa de variação– 11,2 a 11,5).

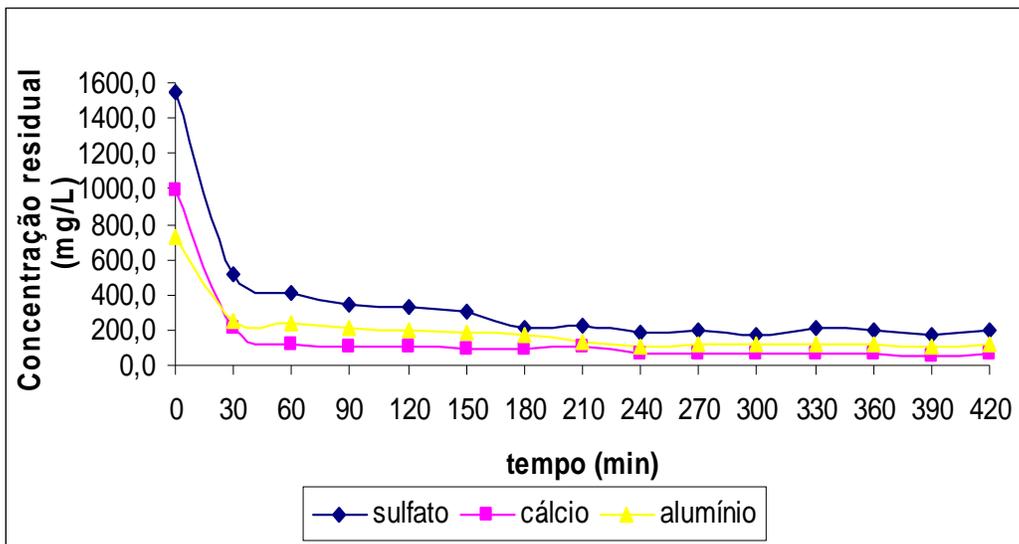


Figura 4.35: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 60min, temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, agitação de 480min^{-1} e monitoramento de pH (faixa de variação– 11,4 a 11,5).

Foram observados valores de concentração residual do ânion próximos a 265mg/L, 240mg/L, 170mg/L e 250mg/L (após o sistema entrar em regime), para os experimentos E28EQ, E29EQ e E30EQ E31EQ, respectivamente. Observa-se que a agitação do reator que melhor proporciona uma remoção efetiva de sulfato está entre

360min⁻¹ e 480min⁻¹. Esses valores são semelhantes aos obtidos nos ensaios conduzidos com tempo de residência de 30 minutos (figuras 4.28 a 4.31). Sendo assim, optou-se por trabalhar com uma agitação igual a 360min⁻¹ e tempo de residência no reator igual a 30min. A tabela 4.14 apresenta uma síntese dos resultados obtidos.

Tabela 4.14: Síntese dos experimentos E24EQ, E25EQ, E26EQ, E27EQ, E28EQ, E29EQ, E30EQ e E31EQ, sem controle de pH.

| Experimento | Agitação (min ⁻¹) | Concentração inicial (mg/L) | Tempo de residência (min) | Tempo para regime (min) | Concentração final (mg/L) | pH |
|-------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|
| E24EQ | 120 | sulfato 1654 | 30 | 240 | Sulfato 271 | 11,6-11,7 |
| | | cálcio 1000 | | | Cálcio 97 | |
| | | alumínio 720 | | | Alumínio 157 | |
| E25EQ | 240 | sulfato 1654 | 30 | 240 | Sulfato 285 | 11,5-11,6 |
| | | cálcio 1000 | | | Cálcio 95 | |
| | | alumínio 720 | | | Alumínio 154 | |
| E26EQ | 360 | sulfato 1654 | 30 | 180 | Sulfato 244 | 11,4-11,7 |
| | | cálcio 1000 | | | Cálcio 89 | |
| | | alumínio 720 | | | Alumínio 109 | |
| E27EQ | 480 | sulfato 1654 | 30 | 240 | Sulfato 247 | 11,5-11,6 |
| | | cálcio 1000 | | | Cálcio 90 | |
| | | alumínio 720 | | | Alumínio 146 | |
| E28EQ | 120 | sulfato 1654 | 60 | 240 | Sulfato 285 | 11,3-11,6 |
| | | cálcio 1000 | | | Cálcio 92 | |
| | | alumínio 720 | | | Alumínio 169 | |
| E29EQ | 240 | sulfato 1654 | 60 | 210 | Sulfato 246 | 11,3-11,8 |
| | | cálcio 1000 | | | Cálcio 115 | |
| | | alumínio 720 | | | Alumínio 153 | |
| E30EQ | 360 | sulfato 1654 | 60 | 150 | Sulfato 240 | 11,2-11,5 |
| | | cálcio 1000 | | | Cálcio 70 | |
| | | alumínio 720 | | | Alumínio 125 | |
| E31EQ | 480 | sulfato 1654 | 60 | 180 | Sulfato 174 | 11,4-11,5 |
| | | cálcio 1000 | | | Cálcio 82 | |
| | | alumínio 720 | | | Alumínio 109 | |

4.2.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS

A técnica de difração de Raios-X, aplicada a todos os precipitados, evidenciou a etringita como a única fase presente. A presença de picos basais característicos bem definidos indicou pureza e cristalinidade dos sólidos gerados. As observações no MEV mostraram aglomerados de cristais aciculares; características morfológicas semelhantes ao enunciado por Berliner e Hartman (2005), e também ao observado neste trabalho, nos ensaios em batelada. As análises de EDS validaram os resultados encontrados na difração de Raios-X, garantindo assim a etringita, como o único precipitado nos experimentos executados. A tabela 4.15 apresenta os resultados das análises de área superficial específica e o d_{50} para os sólidos gerados durante a remoção de sulfato em sistema contínuo.

Tabela 4.15: Valores de área superficial específica e d_{50} para os cristais etringita.

| Experimento | Superfície específica (m ² /g) | d_{50} |
|-------------|---|----------|
| E24EQ | 6,11 | 8,66 |
| E25EQ | 5,59 | 13,29 |
| E26EQ | 19,23 | 5,70 |
| E27EQ | 18,97 | 5,83 |
| E28EQ | 17,47 | 12,40 |
| E29EQ | 17,31 | 12,18 |
| E30EQ | 12,99 | 10,26 |
| E31EQ | 12,27 | 10,01 |

Realizou-se também a distribuição granulométrica das partículas formadas no reator MSMPR, quando este se encontrava em regime, para os ensaios E24EQ a E31EQ e em seguida foram determinados os valores das taxas de nucleação e de crescimento e também o número inicial de cristais (N_0) (tabela 4.16).

Tabela 4.16: Valores obtidos do fator forma, das taxas de crescimento e de nucleação e densidade populacional, obtidos a partir do modelamento da precipitação de etringita.

| Experimento | Tempo de residência (min) | Fator forma | Taxa de crescimento (m/s) | Taxa de nucleação (partículas/s m ³) | N ₀ (partículas/μm ³) | R ² |
|-------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|--|--|----------------|
| E24EQ | 30 | 3,09 X10 ⁻³ | 2,19 X10 ⁻¹⁰ | 6,97 X10 ⁺⁹ | 3,21 X10 ⁺¹⁴ | 0,973 |
| E25EQ | 30 | 1,58 X10 ⁻³ | 3,29 X10 ⁻¹⁰ | 7,67 X10 ⁺¹¹ | 2,33 X10 ⁺¹⁵ | 0,991 |
| E26EQ | 30 | 1,90 X10 ⁻³ | 1,19 X10 ⁻¹⁰ | 9,68 X10 ⁺¹¹ | 8,36 X10 ⁺¹⁴ | 0,973 |
| E27EQ | 30 | 3,93 X10 ⁻³ | 2,23 X10 ⁻¹⁰ | 5,55 X10 ⁺¹⁰ | 2,49 X10 ⁺¹⁴ | 0,983 |
| E28EQ | 60 | 9,56 X10 ⁻⁴ | 3,49 X10 ⁻¹⁰ | 2,21 X10 ⁺¹² | 6,34 X10 ⁺¹⁵ | 0,990 |
| E29EQ | 60 | 5,07 X10 ⁻³ | 1,29 X10 ⁻⁹ | 3,40 X10 ⁺¹¹ | 2,62 X10 ⁺¹⁴ | 0,974 |
| E30EQ | 60 | 1,60 X10 ⁻³ | 2,34 X10 ⁻⁹ | 4,49 X10 ⁺¹² | 1,91 X10 ⁺¹⁵ | 0,962 |
| E31EQ | 60 | 1,55 X10 ⁻³ | 1,49 X10 ⁻⁹ | 4,28 X10 ⁺¹² | 2,88 X10 ⁺¹⁵ | 0,986 |

Para o grupo de experimentos E24EQ a E27EQ, onde o tempo de residência é de 30min, a diferença primordial está na agitação do sistema, que variou entre 120min⁻¹ e 480min⁻¹. Percebe-se que os parâmetros cinéticos de formação dos precipitados mostram pouca influência da agitação nas taxas de crescimento e de nucleação, cabe salientar que, para o experimento E24EQ, observa-se uma menor taxa de nucleação evidenciando que a relação entre difusão das espécies presentes no reator e a formação de núcleos de cristalização fica prejudicada quando o sistema é submetido a agitação de 120min⁻¹, esta evidencia pode ser levada em conta também para agitações como a de 480min⁻¹ onde a taxa de nucleação fica na ordem de 10⁺¹⁰ partículas/s m³. As taxas de crescimento estão na ordem de 10⁻¹⁰m/s, para todas as agitações estudadas. Sendo assim, os valores apresentados pelos experimentos E24EQ- E27EQ mostram comportamentos cinéticos de precipitação bem parecidos, de acordo com as taxas obtidas.

Para o grupo de experimentos nomeados E27EQ a E31EQ, onde o tempo de residência é de 60min, observa-se que a agitação interfere causa pouca interferência no processo de cristalização da etringita. Pôde-se observar que taxas de crescimento para esta situação têm valores na ordem de 10⁻⁹m/s, com exceção da menor agitação estudada (120min⁻¹) que é de 3,49X10⁻¹⁰m/s, ou seja, é uma ordem de grandeza menor.

4.2.1.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DISPONIBILIDADE DE REAGENTES SOBRE A PRECIPITAÇÃO DE ETRINGITA

O principal objetivo desta série de experimentos foi estabelecer a influência da disponibilidade de reagentes na distribuição dos tamanhos dos cristais de etringita formados. Como observado nos estudos em batelada, apresentados nas seções 4.1.2 a 4.1.3, a disponibilidade de reagentes apresenta pouca influência na remoção de sulfato sob, a forma de etringita. Deste modo, durante todo o trabalho experimental de remoção de sulfato, trabalhou-se com as concentrações iniciais de cálcio e alumínio em seus valores estequiométricos. Nos experimentos E32EQ, E33EQ e E34EQ apresentados a seguir, 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⁻¹.

A figura 4.36 mostra a variação das concentrações dos três elementos durante a execução do experimento E32EQ, quando a concentração inicial de alumínio era igual a 1440mg/L; a de sulfato igual a 1654mg/L e a de cálcio igual a 1000mg/L. Já a figura 4.36 mostra o resultado do experimento E33EQ, onde a concentração inicial de alumínio era de 1440mg/L; a de sulfato, 1654mg/L e a de cálcio, 2000mg/L - ambas para o tempo de residência de 30min. Por outro lado, a figura 4.37 apresenta o resultado obtido no experimento E34EQ, conduzido com concentração inicial de cálcio de 2000mg/L, sulfato de 1654mg/L e alumínio inicial igual 720mg/L, para o tempo de residência de 30minutos.

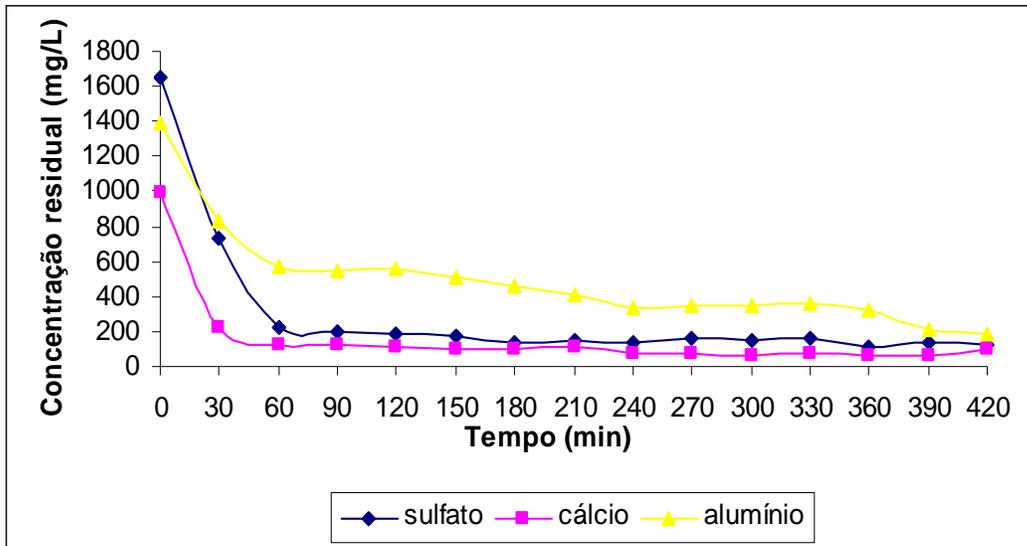


Figura 4.36: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para O tempo de residência de 30min, temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, agitação de 360min^{-1} e monitoramento de pH (faixa de variação de pH do sistema – 11,3 a 11,5).

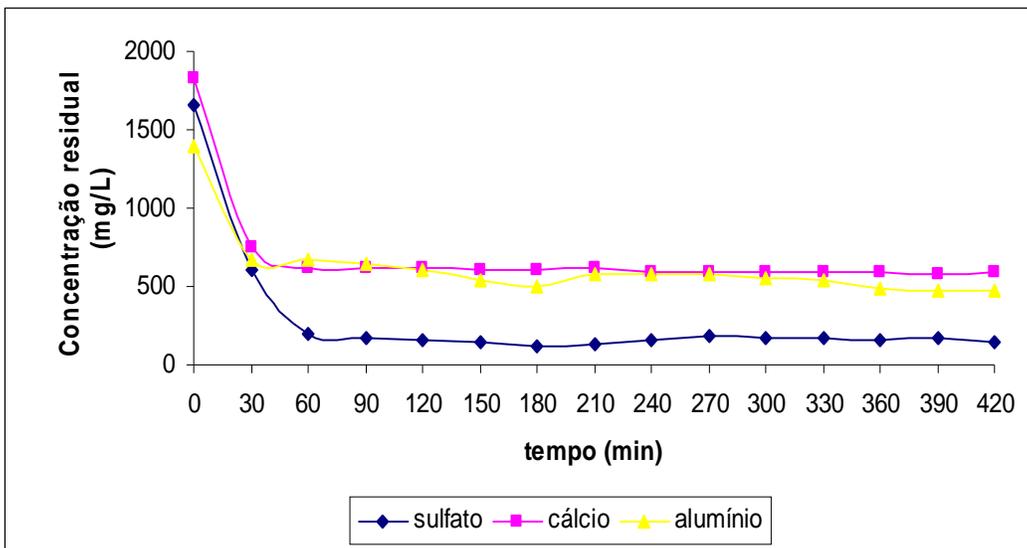


Figura 4.37: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para O tempo de residência de 30min, temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, agitação de 360min^{-1} e monitoramento de pH (faixa de variação de pH do sistema – 11,4 a 11,6).

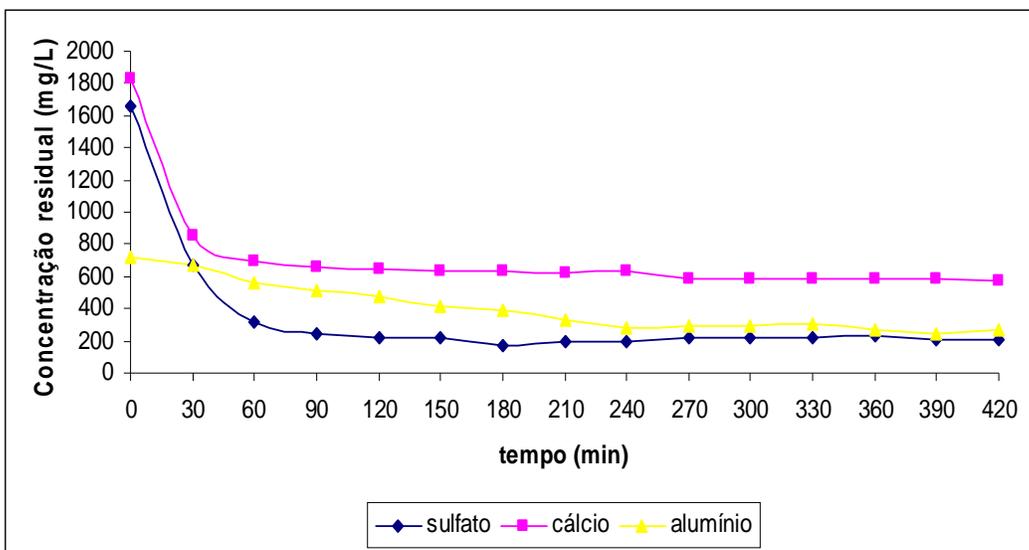


Figura 4.38: Variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 30min, temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, agitação de 360min^{-1} e monitoramento de pH (faixa de variação de pH do sistema – 11,5 a 11,6).

Na situação proposta nestes experimentos, a concentração de sulfato permaneceu próxima de 200mg/L mesmo quando se altera as concentrações iniciais de cálcio e alumínio, o que mostra pouca influencia destes parâmetros quando em excesso na formação de etringita. Os experimentos E32EQ e E33EQ mostram que, quando apenas uma espécie reagente se encontra em excesso, o regime no reator de MSMPR é estabelecido em um menor tempo (240min e 210min, respectivamente), se comparado ao experimento E34EQ, onde há um excesso de duas espécies químicas o regime é obtido após 270min.

4.2.1.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS

Os sólidos foram caracterizados com o intuito de evidenciar a precipitação de etringita e conhecer melhor as características da formação desta espécie, quando se tem a variação da composição da fase aquosa. 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. A tabela 4.17 apresenta os resultados das análises de área superficial e o d_{50} – diâmetro a 50% – para os sólidos gerados durante a remoção de sulfato apresentados neste item.

Tabela 4.17: Valores de área superficial específica e d_{50} para os cristais etringita sintetizados nos ensaios onde houve variação da concentração dos precipitantes.

| Experimento | Superfície específica (m^2/g) | d_{50} |
|-------------|--------------------------------------|----------|
| E32EQ | 17,47 | 11,99 |
| E33EQ | 16,80 | 12,41 |
| E34EQ | 19,44 | 11,36 |

Para estes sólidos, observou-se densidade igual a $1,78g/cm^3$ e de acordo com os resultados expressos na tabela 4.17, observa-se que a superfície específica medida para os sólidos nesta situação se enquadram nos valores apresentados para os sólidos obtidos e estudados nos experimentos anteriormente mencionados. Já os d_{50} obtidos encontram-se superiores a estes valores, o que pode evidenciar mudança nos parâmetros de crescimento de cristais. Os valores da taxa de nucleação, de crescimento e de número inicial de cristais são apresentados na tabela 4.18. Estes valores foram obtidos através do modelamento para o reator MSMPR, discutido no capítulo 2 deste trabalho.

Tabela 4.18: Fator forma, taxas de crescimento e nucleação e densidade populacional obtidas nos ensaios onde houve variação na concentração dos precipitantes

| Experimento | Fator forma | Taxa de crescimento (m/s) | Taxa de nucleação (partículas/s m^3) | N_0 (partículas/ μm^3) | R^2 |
|-------------|-----------------------|----------------------------------|--|-----------------------------------|-------|
| E32EQ | $1,27 \times 10^{-3}$ | $2,91 \times 10^{-10}$ | $1,40 \times 10^{+11}$ | $4,81 \times 10^{+14}$ | 0,985 |
| E33EQ | $1,97 \times 10^{-3}$ | $6,64 \times 10^{-9}$ | $1,06 \times 10^{+12}$ | $6,64 \times 10^{+14}$ | 0,989 |
| E34EQ | $2,33 \times 10^{-3}$ | $1,70 \times 10^{-10}$ | $3,98 \times 10^{+11}$ | $1,70 \times 10^{+15}$ | 0,982 |

As análises de MEV indicaram para os ensaios E32EQ a E34EQ a formação de aglomerados de cristais aciculares e uma imagem típica é mostrada na figura 4.39. Mesmo após o uso de técnicas de dispersão dos aglomerados, tais como o ultrassom e do agente dispersante hexametáfosfato de sódio, estes aglomerados podem interferir diretamente nas taxas do processo de cristalização estudado neste trabalho.

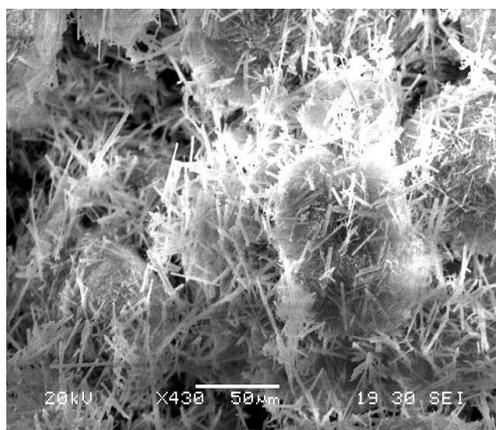


Figura 4.39: MEV característico para os sólidos gerados no experimento E33EQ.

Os resultados apresentados nas tabelas 4.17 e 4.18 evidenciam uma relação entre a disponibilidade de reagentes e o tamanho dos cristais. A taxa de crescimento de um cristal é proporcional a concentração das espécies em solução, o que gera bases para um crescimento com maiores tamanhos, e, desta forma, cristais de maiores dimensões. Além disso, a massa de sólidos depositada por unidade de tempo é proporcional a área superficial disponível. Consequentemente, para uma dada quantidade de cristais formados, o crescimento é proporcional à superfície específica da massa de cristais. Desta forma, a menor dissolução dos cristais formados, gerada pela maior concentração de reagentes no reator, permite que haja uma maior área superficial total onde ocorra a deposição da quantidade de espécies em solução, levando ao maior crescimento dos cristais de etringita.

4.3 ENSAIOS DE REMOÇÃO DE SULFATO EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DA DAM ESTUDADA

Para finalizar, foram realizados ensaios de precipitação com efluente real, ou seja, uma drenagem ácida de mina (bruta) que apresentava pH entre 2,4 e 2,6. Para a realização desses ensaios, foi feita a adição de sulfato de sódio e hidróxido de alumínio à mesma para elevar a concentração dos dois íons, elevando o pH do efluente para 4,5. A concentração dos íons metálicos presentes no efluente (bruto) e após a adição dos sais são apresentadas na tabela 4.19.

Tabela 4.19: Concentrações de metais na DAM bruta e após adição de sulfato e alumínio

| Espécies | DAM (Bruta) (mg/L) | DAM (acertada) (mg/L) |
|-----------------|---------------------------|------------------------------|
| Alumínio | (*) | 720,50 |
| Bário | 0,04 | 0,02 |
| Cálcio | 54,08 | 496,70 |
| Cádmio | 10,92 | 7,76 |
| Cobalto | 169,50 | 121,40 |
| Cromo | 18,06 | 13,15 |
| Cobre | 230,50 | 150,39 |
| Potássio | 10,61 | 6,38 |
| Lítio | 28,65 | 18,45 |
| Magnésio | 51,80 | 51,80 |
| Mangânês | 79,80 | 76,50 |
| Sódio | 21,20 | 939,50 |
| Niquel | 93,95 | 72,06 |
| Sulfato | 161,50 | 1498,57 |
| Zinco | 478,00 | 326,00 |

(*) não identificado

4.3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL EM pH 9,0

A precipitação em pH 9,0 foi estudada visando a remoção de sulfato da DAM acertada. Os resultados são apresentados na tabela 4.20 bem como os valores definidos pela resolução CONAMA 357/05. A remoção dos cátions metálicos neste pH apresentou bons resultados e várias espécies apresentaram teores menores que os definidos pela normatização ambiental brasileira vigente. O tempo de residência era igual a 30min e a agitação, 360min^{-1} . Para estas condições o estado estacionário foi obtido a partir de 2,5 horas de estudo. O tempo de duração do experimento foi de 12 vezes o tempo de residência.

Tabela 4.20. Resultados de remoção e concentração final de íons metálicos na DAM pelo método de precipitação (pH 9,0) em reator MSMPR, temperatura ambiente 22 ± 2 e tempo de residência igual a 30min.

| Espécies | DAM (acertada) (mg/L) | Concentração final (mg/L) | Concentrações (mg/L) CONAMA 357/05 | Percentual de Remoção (%) |
|----------|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Alumínio | 720,50 | 178,00 | 0,1 | 75,29 |
| Bário | 0,02 | 0,017 | 0,7 | 15,00 |
| Cálcio | 496,70 | 27,70 | (*) | 94,42 |
| Cádmio | 7,76 | 0,01 | 0,001 | 99,87 |
| Cobalto | 121,40 | 0,00 | 0,01 | 100,00 |
| Cromo | 13,15 | 0,03 | 0,05 | 99,77 |
| Cobre | 150,39 | 0,03 | 0,09 | 99,98 |
| Potássio | 6,38 | 4,70 | (*) | 26,33 |
| Lítio | 18,45 | 0,01 | 2,5 | 99,95 |
| Magnésio | 51,80 | 0,18 | (*) | 99,65 |
| Mangânês | 76,50 | <LQ | 0,1 | - |
| Níquel | 72,06 | 0,04 | 0,025 | 99,94 |
| Sulfato | 1498,57 | 856,90 | 250,00 | 42,82 |
| Zinco | 326,00 | 0,02 | 0,18 | 99,99 |

<LQ, Limite de quantificação do método de análise - Co 0,173mg/L e Mg 0,03mg/L-.

(*) Valores não referenciados na resolução CONAMA 357/05, para classe II.

Os resultados de remoção dos íons metálicos (cátions) apresentam um comportamento esperado, já que o pH é uma importante variável na precipitação e remoção desses

íons. O manganês é altamente removido na situação estudada, já que o Mn^{2+} hidrolisa e forma o composto $Mn(OH)_2$, em pH próximos a 9,0 (Silva, 2009). A qualidade da água tratada no processo de precipitação no reator MSMRP foi comparada aos níveis definidos pela norma diretiva brasileira: CONAMA357/05, mostrando o enquadramento para bário, cádmio, cobalto, cromo, cobre, lítio, manganês e zinco. Já para o sulfato, percebe-se uma redução dos teores, porém, a concentração final alcançada foi o de 856,9mg/L não atingindo o valor padronizado como alvo deste trabalho, 250mg/L.

4.3.3 REMOÇÃO DOS ÍONS SULFATO (pH 11,0 E 12)

Os ensaios expressos na figura 4.40 mostraram que a remoção de SO_4^{-2} , em pH 11,0 e 12 esteve próxima a 70 %. Para fins comparativos, os resultados de concentração inicial e final de sulfato na água são apresentados na figura 4.40, junto ao limite de concentração para o íon em corpos hídricos de água doce no Brasil, seguindo as deliberações normativas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357 de 2005). Os ensaios mostraram remoção considerável de sulfato, em torno de 70%, porém não permitem o enquadramento desse parâmetro para as exigências legais do Brasil.

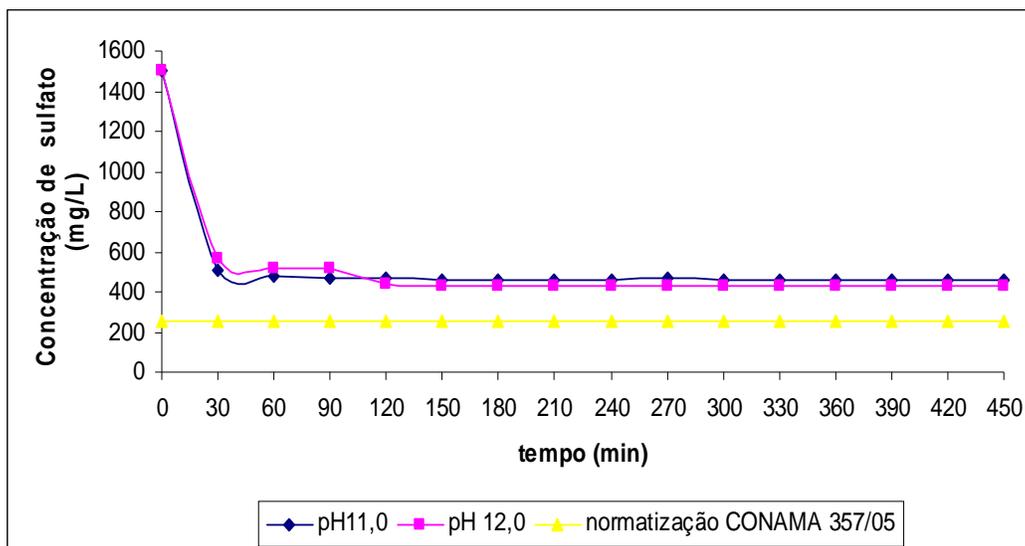


Figura 4.40: Concentração dos íons sulfato na DAM no reator do tipo MSMRP - Precipitação de etringita, tempo de residência de 30min e temperatura ambiente (22 ± 2).

Como é possível observar pelos valores expressos na tabela 4.21, o tratamento em sistema contínuo para drenagem ácida pode ser eficiente quando se pensa na remoção de cátions metálicos, já que o pH do sistema favorece a precipitação de seus respectivos hidróxidos.

Tabela 4.21: Concentração dos íons presentes na DAM, após o tratamento em pH 11,0 e 12 via precipitação de etringita.

| Espécies | DAM (acertada) (mg/L) | Concentração final (mg/L) - pH 11,0 | Percentual de remoção (%) | Concentração final (mg/L) - pH 12 | Percentual de remoção (%) | Concentrações (mg/L) CONAMA 357/05 |
|----------|--------------------------|---|---------------------------------|---|---------------------------------|---|
| Alumínio | 720,50 | 108,00 | 85,01 | 96,00 | 86,68 | 0,1 |
| Bário | 0,02 | 0,01 | 50,00 | 0,01 | 50,00 | 0,7 |
| Cálcio | 496,70 | 24,12 | 95,14 | 8,30 | 98,33 | (*) |
| Cádmio | 7,76 | 0,01 | 99,87 | 0,01 | 99,87 | 0,001 |
| Cobalto | 121,40 | < LQ | - | < LQ | - | 0,01 |
| Cromo | 13,15 | 0,02 | 99,85 | 0,03 | 99,77 | 0,05 |
| Cobre | 150,39 | 0,02 | 99,99 | 0,01 | 99,99 | 0,09 |
| Potássio | 6,38 | 4,32 | 32,29 | 4,25 | 33,39 | (*) |
| Lítio | 18,45 | 0,01 | 99,95 | 0,001 | 99,99 | 2,5 |
| Magnésio | 51,80 | 0,16 | 99,96 | 0,15 | 97,71 | (*) |
| Mangânês | 76,50 | < LQ | - | <LQ | - | 0,1 |
| Níquel | 72,06 | 0,03 | 99,96 | 0,02 | 99,97 | 0,025 |
| Sulfato | 1498,57 | 456,90 | 69,51 | 429,60 | 71,33 | 250,00 |
| Zinco | 326,00 | 0,01 | 100,00 | 0,01 | 100,00 | 0,18 |

<LQ, Limite de quantificação do método de análise - Co 0,173mg/L e Mg 0,03mg/L-.

(*) Valores não referenciados na CONAMA 357/05 para classe II.

A remoção de sulfato nos pH's estudados pode ser atribuída a precipitação da etringita, como evidenciada pela difração de Raios-X. Observa-se para estes estudos a alta redução dos teores iniciais de cálcio, o que evidencia que este reagente funcionou como a espécie limitante de formação da etringita, o que acarreta um alto teor residual de sulfato.

Utilizou-se no conjunto de experimentos realizados pelo autor desta dissertação reagentes tais como hidróxido de alumínio e hidróxido de cálcio os quais, por

características químicas, a solubilização fica comprometida, impedindo o uso destes em concentrações muito superiores aos valores estequiométricos. Optou-se por suas utilizações, pois estes reagentes não disponibilizam espécies que poderiam acarretar problemas com a normatização ambiental nacional, tais como o cloreto.

Propõe-se, para a remoção de íons sulfato em efluentes industriais tais como o estudado neste trabalho, a utilização de um tratamento seqüencial. Em um primeiro estágio, teria-se a remoção das espécies metálicas presentes na DAM, conjugada com a redução dos teores de sulfato, e na etapa seguinte, a remoção do ânion utilizando as proporções estequiométricas de Al e Ca. Vale salientar que cálcio e alumínio para esta situação foram disponibilizados ao meio reacional a partir de seus respectivos hidróxidos.

Uma das vantagens de se trabalhar em um esquema sequencial de tratamento é, eliminar as interferências que as espécies presentes na DAM podem gerar na formação e na cinética de precipitação da etringita. Esta situação foi sugerida, pois, os estudos propostos por Cadorin (2008) apresentaram um grande inconveniente; que é a geração de elevadas concentrações residuais de íons cloreto. Em seu trabalho, Cadorin (2008) enunciou que ao se usar proporções de 2,9:1 estequiométricas para alumínio e sulfato, a concentração desta espécie atingia valores menores que 250mg/L, porém os valores de concentração de cloreto atingiam 450mg/L (valor acima do limite permitido pela legislação). Os autores sugerem-se a utilização de 1351mg/L do PAC (policloreto de alumínio) o que, não resultou em uma redução satisfatória da concentração de sulfato (483mg/L para 240min de tempo de residência), o que é superior aos valores obtidos nesta dissertação.

4.3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS

O lodo gerado foi analisado via difração de Raios-X, comprovando a presença de etringita. O difratograma efetuado para o lodo, nas condições otimizadas para o tratamento de DAM, é detalhado na figura 4.41, e os picos numerados por 1, comprovam a presença desta fase mineral.

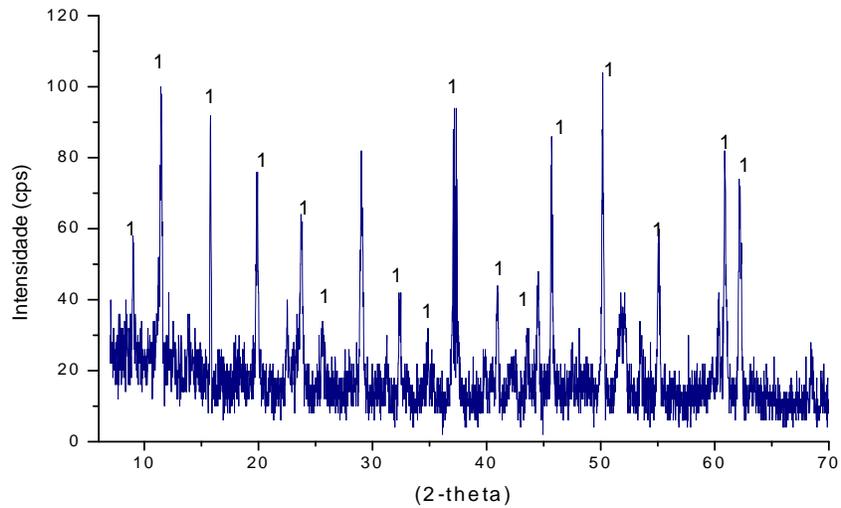


Figura 4.41: DRX para o lodo obtido no tratamento da DAM em pH 12, tempo de residência igual a 30min e temperatura (22 ± 2) – Picos (1) característicos de etringita.

A figura 4.42 mostra a estrutura da etringita formada no lodo, muito semelhante à obtida por Lee *et al.*, 2005 e Cadornin (2008). A fotomicrografia indica um aglomerado de espécies minerais, como os hidróxidos metálicos e etringita.

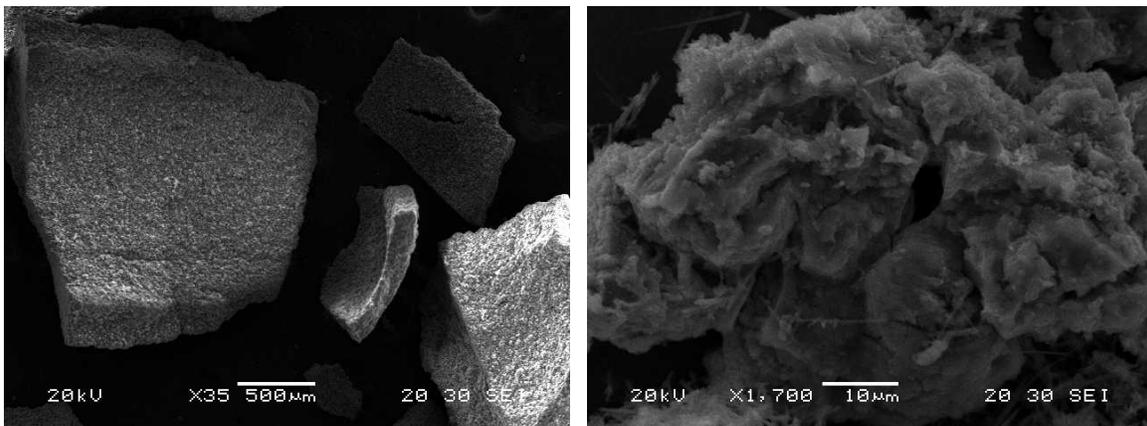


Figura 4.42: (A) lodo gerado no processo de precipitação em reator MSMPR para a DAM tratada. (B) maior aumento, evidenciando cristais aciculares característico para a etringita, ensaio em igual a pH 12.

A figura 4.43 mostra os pontos selecionados para análise de EDS e os resultados são apresentados na tabela 4.22. A obtenção da etringita foi confirmada pela determinação quantitativa dos seus principais constituintes elementares, como evidencia o ponto 9 da tabela 4.22. Percebe-se nesta tabela, uma grande variedade de espécies identificadas nesta análise, o que é justificado pelas características composicionais da DAM inicial e também do tipo de tratamento aplicada a esta.

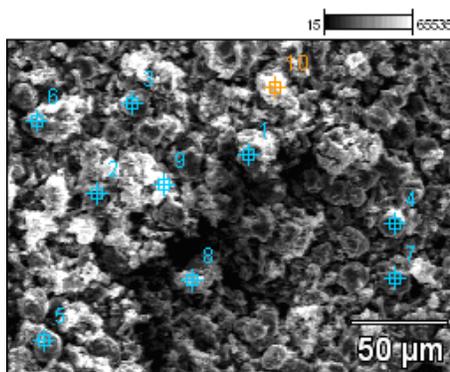


Figura 4.43: EDS para o lodo formado durante o tratamento da DAM, em condições otimizadas, ou seja, pH igual a 12.

Tabela 4.22: Porcentagem em massa dos elementos presentes no lodo determinada por EDS.

| | O | Mg | Al | S | Ca | Cu | Co | Cd | Cr | Mn | Ni |
|------------|--------------|------|--------------|-------|--------------|-------------|------|-------------|------|-------|------|
| Pt1 | 20,78 | (*) | 20,65 | (*) | 40,33 | (*) | 2,15 | 4,95 | (*) | 8,17 | 2,97 |
| Pt2 | (*) | (*) | 20,85 | 10,16 | 8,99 | (*) | (*) | (*) | (*) | (*) | (*) |
| Pt3 | 33,25 | (*) | 5,51 | (*) | 40,34 | 9,00 | 4,00 | (*) | 7,90 | (*) | (*) |
| Pt4 | 45,07 | (*) | 4,39 | (*) | 29,30 | (*) | 1,25 | (*) | 2,36 | 17,00 | 0,63 |
| Pt5 | 59,74 | (*) | 2,59 | (*) | 37,67 | (*) | (*) | (*) | (*) | (*) | (*) |
| Pt6 | 51,70 | (*) | 2,83 | (*) | 35,47 | 4,95 | (*) | 3,87 | (*) | 1,18 | (*) |
| Pt7 | 30,00 | (*) | 2,84 | (*) | 57,16 | (*) | (*) | 1,00 | (*) | 9,00 | (*) |
| Pt9 | 59,02 | (*) | 12,72 | (*) | 10,08 | 8,31 | (*) | 9,87 | (*) | (*) | (*) |
| Pt10 | 57,78 | 3,03 | 30,14 | 3,00 | 4,40 | 1,65 | (*) | (*) | (*) | (*) | (*) |

(*) elemento não identificado.

5- CONCLUSÕES

Os estudos realizados mostram que a remoção de íons sulfato está diretamente ligada ao pH. A alternativa de remoção desta espécie em meio ácido, fica comprometida, devido à cinética desfavorável de precipitação da jarosita nas condições de temperaturas estudadas. Já a precipitação de sulfato via a formação de etringita, apresenta valores de remoção satisfatórios, gerando, em batelada, licores com concentrações finais do íon próximas de 100mg/L, valor este que atende ao padrão determinado pela legislação ambiental brasileira, para corpos receptores de classe II (250mg/L).

Foi estabelecido o procedimento experimental para alcançar bons rendimentos de remoção de sulfato por precipitação de etringita, em sistema contínuo, quando se estuda uma solução sintética de sulfato (1654mg/L), ou seja, tempo de residência de 30 minutos, agitação do sistema próxima de 360min^{-1} e razão estequiométrica entre as espécies química envolvidas na precipitação. Nestas condições as concentrações residuais estão próximas a 250mg/L.

As taxas de nucleação entre 10^{+9} a 10^{+12} (partículas/s.m³) e as taxas de crescimento para estas espécies foram determinadas ficando na ordem de para 10^{-10} m/s para todos os estudos.

Foi demonstrado que, devido aos altos índices de contaminantes na DAM estudada, a remoção de sulfato via precipitação de etringita a partir de efluentes industriais ficou comprometida. Porém alcançou-se valores interessantes para a concentração final desta espécie (456,0mg/L em pH igual a 11 e 430mg/L para pH igual a 12; para concentrações iniciais próximas de 1500mg/L de sulfato). Quando se considera os tratamentos aplicados para este tipo de efluente propostos pela literatura, observa-se que valores de remoção são similares ao encontrados neste trabalho.

6- SUGESTÕES DE PROJETOS FUTUROS

Sugere-se o estudo de reciclo do lodo gerado nos sistemas contínuos de precipitação de etringita, quando se trata soluções sintéticas, a fim de averiguar sua influência na remoção de sulfato e até mesmo na taxas de crescimento e nucleação dos cristais formados.

Para os ensaios de remoção de sulfato em efluentes industriais, propõe-se a validação da técnica proposta, estudando os pH 10,0, 11,0 e 12, em testes em plantas pilotos.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÁLVARES-AYUSO, E., NUGTEREN, E. W., Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminum anodizing industry, *Water Research*, Vol. 39, p.65-72, 2005.
- APHA, Standard methods for examination of water and wastewater, 20nd ed., Washington, 2002.
- BARR, A., SupHate removal by nanofiltration, *Filtration & Separation*, vol. 38, p. 18-20, 2001.
- BARRIGA C., ULIBARRI, M. A., PAVLOVIC I., HERMOSÍN M. C., CORNEJO J., Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity, *Applied Clay Science*, Vol. 18, P. 17-27, 2001.
- BERNARDO, A., Dissertação de doutorado: Determinação da cinética de cristalização em diferentes escalas visando um cristalizador em batelada utilizando o sistema Monopentaeritritol – água como modelo. 2007. 194 folhas. Tese de doutorado - Programa de pós graduação em engenharia química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.
- BURGER, P.V., PAPIKE J.J. SHEARER,C.K, KARNER, J.M., Jarosite growth zoning as a recorder of fluid evolution, Vol. 73, p. 3248-3259, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009.
- CADORIN, L. M., TABOSA, E., PAIVA, M. P., RUBIO, J., Tratamiento de riles mineros acidos por precipitación química y flotación por aire disuelto. In: Congreso Iberoamericano de metalurgia y material, Anais IX, Havana, 2006. p.8.
- CADORIN, L. M., Dissertação de mestrado: Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido, 2008, p.112, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -UFRGS.

- CASAS J.M., PAIPA C., GODOY I., VARGAS T., Solubility of sodium-jarosite and solution speciation in the system Fe(III)-Na-H₂SO₄-H₂O at 70°C. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 92, p.111-119, 2007.
- CAVANI, F., TRINFIRÒ F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, Vol. 11, p.173-301, 1991.
- CAETANO, M. L., Dissertação de mestrado: Precipitação de escorodita a partir de soluções industriais contendo arsênio, 2006, p.107, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas -UFMG.
- CREPALDI, E. L., PAVAM, P. C., VALIN, J. B., Comparative study of the coprecipitation methods for preparation of layer double hydroxides, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol.11, p.64-70, 2000.
- CREPALDI, E. L., VALIN, J. B., Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações, *Química Nova*, Vol. 21, p.300-311, 1998.
- CLARK, B.A., BROWN P.W. The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, p. 1943-1948, 1999.
- CODY, A.M., LEE,H., CODY R. D., SPRY, P.G., The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of etringite, *Cement and Concret Research*, vol. 34, p. 869-881, 2004.
- COHEN, R. R. H., Use of microbes for cost reduction of metal removal for metals and mining industry waste streams, *Journal of cleaner production*, vol. 14, p. 1146-1157, 2006.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - Portaria 357, Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelecimento

- de condições e padrões de lançamento de efluentes. Ministério do Meio Ambiente, 23p, março de 2005.
- DAMIDOT, D. , GLASSER, F.P. , Thermodynamic investigation of the $\text{CaO}---\text{Al}_2\text{O}_3-
---\text{CaSO}_4---\text{K}_2\text{O}---\text{H}_2\text{O}$ system at 25°C, Cement and Concrete Research, Vol. 23, p. 1195-1204, 1993.
- DUTRIZAC, J. E., JAMBOR J.L., Behaviour of cesium and lithium during the precipitation of jarosite-type compounds, Hydrometallurgy, Vol. 17,p. 251-265, 1987.
- DUTRIZAC, J.E., The effect of seeding on rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite, Hydrometallurgy, vol. 42, p 293-312, 1996.
- FENG, D., ALDRICH, C., TAN, H., Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange, Minerals engineering, vol.13, p.623-642, 2000.
- FUNGARO, D.A, Tratamento de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. Revista Meio filtrante, vol.18 p. 5-9, São Paulo, 2006.
- GELDENHUYS, A.J., MAREE, J.P., DE BEER, M,. An integrated Limestone/lime process for partial sulphate removal. The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy,.Vol. 103, p.345-354, 2003.
- GONÇALVES,C. F., Dissertação de mestrado: Novos Materiais: Síntese, crescimento e propriedades físicas, 2005, p.123. - Mestrado em Física/Ensino Universidade do Moinho.
- HARTMAN, M.R., BERLINER, R., Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction techniques, Cement and Concrete Research, vol.36, p. 364 – 370, 2006.

- INÁCIO, J., TAVIOT-GUÉHO, C, FORANO, C., BESSE, J. B., Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides, Applied Clay Science, vol.18, p.255-264, 2001.
- INAP, Treatment of sulfate in mine effluents, In: International network for acid prevention, Lorax environmental, 2003, p.129.
- KOVANDA, F., KOLOUSEUK, D., CÍLOVÁ, Z., HULÍNSKY, Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions , Applied Clay Science, Vol.28, p.101-109, 2005.
- LAPAKKO, K. A., ANTONSON, D. A., WAGNER, J. R., Mixing of limestone with finely- crushed acid- producing rock. Ln: Proc. Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, p. 1345- 1361, Vancouver, 1997.
- LAUBSCHER, C., PETERSEN, F., SMIT, J., Treatment of acid mine drainage through chemical precipitation. XXII International Minerals Process Congress by South African Institute of Mining & Metallurgy, Vol. 3, p. 1814-1820, 2003.
- LEÃO, V., Dissertação de mestrado: Efeito de impurezas na precipitação do gesso, 1993, p.182, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica -UFMG.
- LIMPO, J. L., LUIS, J. L., SIGUÍN, D., HERNANDEZ, A., Cinética y mecanismo de la precipitación del hierro como jarosita, Revista de Metalurgia- Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas , Vol. 12, p. 123-135, 1976.
- MERSMANN, A., Crystalization Technology Handbook. Second Edition Revised and Expanded. Marcel Dekker, New York- Basel, p.391-403, 2001.
- MOHAN, D., CHANDER, S., Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite- A low Cost sorbent, Journal Hazard Mater, vol. 137, p.1545- 1553, 2006.

- MYNENI, S. C.B., TRAINA, S. J., LOGAN, T. J., Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298K, *Chemical Geology*, Vol.148, p 1–19,1998.
- PAKTUNC, A. C., Characterization of mine waste for prediction of acid mine drainage. In: *Environmental Impacts of Mining Activities*, p. 20-24, Berlin, 1999.
- WHO, *Guidelines for drinking water quality* (2nd ed.), World Health organization, Geneva 1996.
- PAPIKE J.J, BURGER P.V.,KARNER J.M., LUETH V.W., Terrestrial analogs of martian jarosite, Major, minor element systematics and Na-K zoning in select samples, *American Mineralogist*, vol. 92. p 444-447, 2007.
- PAPIKE J.J, KARNER J.M., LUETH V.W., Comparative planetary mineralogy: Implications of martian and terrestrial jarosite: A crystal chemical perspective, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.70, p 1309-1321, 2006.
- PATIÑO F. A., SALINAS, CRUELLS , ROCA, E, M., A, Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentinian natrojarosite, *Hydrometallurgy*, v. 49, p.323–336, 1998.
- 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 , p. 1969–1980, 1999.
- REIS, M.J., Dissertação de mestrado: Estudo da Adsorção de Tensoativos Aniônicos Sulfonados em Hidróxidos Duplos Lamelares, 2004, p.101, Programa de Pós-graduação em Química USP/ São Paulo, 2004.
- SAHIN, S., A mathematical relationship for explanation of the ion exchange or boron adsorption, *Desalination*, vol. 143, p. 35-43, 2002.

- SANTOS, S., MACHADO, R., CORREIA, M. J. N., Treatment of acid mining waters, Minerals Engineering, vol. 17, p. 225-232, 2004.
- SILVA, A.J., VERESCHE, M.B., FORESTI, E., ZAIAT, M., Sulfate removal for industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor, Process Biochemistry, vol. 37, p. 927-935, 2002.
- SILVEIRA, A.N., SILVA, R.D.R. AND RUBIO, J., Técnicas para tratamento e alternativas de reuso de águas ácidas de minas de carvão, In: VI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES), 2008, Porto Alegre, p. 1-8.
- SMIT, J., SIBILSKI, U. E., Pilot plant study to treat typical gold mine wastewater using to SAVMIM process, Water in mining Conference, p. 355-362, 2004.
- STOFFREGEN R.E., ALPERS C.N., Alumite-jarosite crystallography, thermodynamics and geochronology, Reviews in mineralogy and Geochemistry, vol.40, p. 453-480, 2000.
- TAKANO, M., SHINJO, T., TAKADA, T., On the spin arrangement in "kagome" lattice of antiferromagnetic, Journal of the Physical Society of Japan, vol. 30, p. 1949-1053, 1971.
- TAVARES, L.Y., Dissertação de mestrado: Precipitação de Jarosita em soluções de Sulfato de manganês, 1986, p.135, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- TORO L., PAPONETTI B., CANTALINI C., Precipitate Formation in the Oxidation of Ferrous Ions in the Presence of *Thiobacillus ferrooxidans*, Hydrometallurgy, vol. 20, p.1-9, 1988.

TRUSLER, G. E., EDWARDS, R. I., BROUCKAERT, C. J., BUCKLEY, C. A., The chemical removal of sulphate, In: 5th National Meeting of the S. A. Institution of Chemical Engineers, 1988, Petroria.

USEPA, Economic analysis of the implementation of permeable reactive barriers for remediation of contaminated ground water, United States Environment Protection Agency, Washington, 2002.

VACARRI, A., Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays Catalysis Today, Vol. 41, 53-71, 1998.

VIEIRA, A. C., Dissertação mestrado: síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares, 2009, p 109, Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental- Proágua- UFOP.

ZHOU, Q., GLASSER, F.P., Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120°C, Cement and Concrete Research, Vol. 31, p. 1881-1886, 2001.

8-ANEXOS

Neste capítulo apresenta-se as tabelas utilizadas na execução deste trabalho.

ANEXOS A.

Tabelas de identificação dos picos apresentados nos Difrátogramas de Raios-X.

Anexo AI: Compostos identificados: Ensaios em meio ácido, precipitação de jarosita.

| Espécie química | Picos mais intensos ($^{\circ}2\theta$) |
|------------------------|---|
| Jarosita de hidrogênio | 9,70 |
| Jarosita de hidrogênio | 10,2 |
| Jarosita de amônio | 11,26 |
| Jarosita de amônio | 16,02 |
| Jarosita de amônio | 17,64 |
| Jarosita de amônio | 18,62 |
| Jarosita de amônio | 19,62 |
| Jarosita de amônio | 23,92 |
| Jarosita de amônio | 29,02 |
| Jarosita de amônio | 29,22 |
| Jarosita de amônio | 32,42 |
| Jarosita de amônio | 34,86 |
| Jarosita de amônio | 37,22 |
| Jarosita de amônio | 40,46 |
| Jarosita de amônio | 40,86 |
| Jarosita de amônio | 43,54 |
| Jarosita de amônio | 44,52 |
| Jarosita de hidrogênio | 49,30 |
| Jarosita de amônio | 49,64 |
| Jarosita de amônio | 52,14 |
| Jarosita de amônio | 59,28 |
| Jarosita de hidrogênio | 63,40 |

Anexo AII: Compostos identificados nos ensaios em meio alcalino, através da precipitação de etringita com o uso do Cloreto de alumínio.

| Espécie química | Picos mais intensos (°20) |
|------------------------|----------------------------------|
| Etringita | 11,48 |
| Hidrocalumita | 13,58 |
| Etringita | 19,90 |
| Etringita | 22,48 |
| Etringita | 23,82 |
| Hidrocalumita | 27,00 |
| Hidrocalumita | 29,00 |
| Hidrocalumita | 30,58 |
| Etringita | 31,24 |
| Etringita | 32,38 |
| Etringita | 34,80 |
| Etringita | 37,18 |
| Etringita | 40,38 |
| Etringita | 40,90 |
| Etringita | 42,14 |
| Etringita | 43,48 |
| Etringita | 44,42 |
| Etringita | 47,40 |
| Etringita | 51,50 |
| Etringita | 52,70 |
| Etringita | 53,46 |
| Etringita | 59,76 |

Anexo AIII.: Compostos identificados nos ensaios em meio alcalino, via precipitação de etringita com uso do hidróxido de alumínio.

| Espécie química | Picos mais intensos (° 20) |
|------------------------|-----------------------------------|
| Etringita | 11,54 |
| Etringita | 19,94 |
| Etringita | 22,56 |
| Etringita | 23,88 |
| Etringita | 26,20 |
| Etringita | 31,20 |
| Etringita | 32,42 |
| Etringita | 36,94 |
| Etringita | 37,26 |
| Etringita | 39,46 |
| Etringita | 40,94 |
| Etringita | 44,50 |
| Etringita | 51,48 |
| Etringita | 52,14 |
| Etringita | 53,54 |

Anexo AIV: Compostos identificados em ensaios em meio alcalino, com precipitação de etringita pelo uso do hidróxido de alumínio.

| Espécie química | Picos mais intensos (°2θ) |
|------------------------|----------------------------------|
| Etringita | 11,54 |
| Etringita | 19,94 |
| Etringita | 22,56 |
| Etringita | 23,88 |
| Etringita | 26,20 |
| Etringita | 31,20 |
| Etringita | 32,42 |
| Etringita | 36,94 |
| Etringita | 37,26 |
| Etringita | 39,46 |
| Etringita | 40,94 |
| Etringita | 44,50 |
| Etringita | 51,48 |
| Etringita | 52,14 |
| Etringita | 53,54 |

ANEXOS B

Tabelas de distribuição granulométrica dos sólidos estudados e dados obtidos no modelamento de nucleação e crescimento de cristais de etringita. Os termos Q3 e q3 são respectivamente

Anexo BI: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E20EQ, com controle de pH, tempo de residência de 30min, pH 11,6, agitação de 360min⁻¹ e fator forma 4,37x10⁻⁴.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|--------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|----------|
| 0,4 | 1,43 | 0,11 | 0,00064 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 6E-18 | 9,98E+13 | 2,77E+18 | 3,36E+24 |
| 0,9 | 2,25 | 0,12 | 0,00102 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 3E-16 | 3,84E+12 | 9,59E+16 | 1,81E+20 |
| 1,4 | 3,97 | 0,31 | 0,0040 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 1E-15 | 2,98E+12 | 7,43E+16 | 2,79E+20 |
| 2,4 | 8,76 | 0,89 | 0,01037 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 6E-15 | 1,67E+12 | 2,08E+16 | 37,57 |
| 3,4 | 15,35 | 1,54 | 0,02042 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 2E-14 | 9,72E+11 | 1,21E+16 | 37,03 |
| 4,6 | 23,06 | 2,07 | 0,02976 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 5E-14 | 5,72E+11 | 5,71E+15 | 36,28 |
| 6,5 | 34,41 | 2,64 | 0,03875 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 1E-13 | 2,72E+11 | 1,81E+15 | 35,13 |
| 9 | 49,11 | 3,35 | 0,04896 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 4E-13 | 1,23E+11 | 6,14E+14 | 34,05 |
| 14 | 71,57 | 3,99 | 0,06032 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 1E-12 | 4,49E+10 | 1,12E+14 | 32,35 |
| 19 | 88,71 | 3,34 | 0,05997 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 4E-12 | 1,57E+10 | 3,92E+13 | 31,30 |
| 25 | 96,74 | 1,67 | 0,03696 | 22,20 | 5,00 | 10941,05 | 9E-12 | 4,32E+09 | 8,68E+12 | 29,79 |
| 36 | 99,98 | 0,09 | 0,00845 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 3E-11 | 3,31E+08 | 4,14E+11 | 26,74 |
| 50 | 100,00 | 0 | 9,6E-05 | 43,2 | 12,00 | 80621,57 | 6E-11 | 1,53E+06 | 1,27E+09 | 20,96 |

Anexo BII: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E21EQ, com controle de pH, tempo de residência de 60min, pH 11,6 agitação de 360min⁻¹ e fator forma 6,71x10⁻⁴.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|--------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|----------------------|----------------------------|----------|----------|
| 0,4 | 1,43 | 0,11 | 0,00027 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 9,89E-18 | 6,46E+13 | 1,79E+18 | 2,18E+24 |
| 0,9 | 2,25 | 0,12 | 0,00201 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 4,11E-16 | 2,48E+12 | 6,21E+16 | 1,81E+21 |
| 1,4 | 3,97 | 0,31 | 0,00573 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 2,07E-15 | 1,92E+12 | 4,81E+16 | 2,79E+20 |
| 2,4 | 8,76 | 0,89 | 0,0108 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 9,60E-15 | 1,07E+12 | 1,34E+16 | 37,14 |
| 3,4 | 15,35 | 1,54 | 0,01668 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 3,24E-14 | 6,29E+11 | 7,87E+15 | 36,60 |
| 4,6 | 23,06 | 2,07 | 0,02136 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 8,03E-14 | 3,70E+11 | 3,70E+15 | 35,85 |
| 6,5 | 34,41 | 2,64 | 0,02715 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 2,20E-13 | 1,76E+11 | 1,17E+15 | 34,69 |
| 9 | 49,11 | 3,35 | 0,03615 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 6,14E-13 | 7,96E+10 | 3,98E+14 | 33,62 |
| 14 | 71,57 | 3,99 | 0,04746 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 2,07E-12 | 2,90E+10 | 7,26E+13 | 31,92 |
| 19 | 88,71 | 3,34 | 0,05109 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 5,89E-12 | 1,01E+10 | 2,54E+13 | 30,87 |
| 25 | 96,74 | 1,67 | 0,04074 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 1,31E-11 | 2,81E+09 | 5,62E+12 | 29,36 |
| 36 | 100,00 | 0,09 | 0,02016 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 3,93E-11 | 2,14E+08 | 2,68E+11 | 26,32 |

Anexo BIII: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E22EQ, sem controle de pH, tempo de residência de 30min, pH 11,3-11,8, agitação de 360min⁻¹ e fator forma 1,06x10⁻³.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 0,21 | 0,02 | 0,000123 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 1,60E-17 | 7,80E+12 | 2,16E+17 | 39,91 |
| 0,9 | 1,05 | 0,17 | 0,001558 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 6,56E-16 | 2,37 E+12 | 5,93E+16 | 38,62 |
| 1,4 | 3,09 | 0,38 | 0,006232 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 3,30E-14 | 1,88E+10 | 4,71E+16 | 38,39 |
| 2,4 | 6,80 | 0,57 | 0,010086 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 1,53 E-14 | 6,59E+09 | 8,24E+15 | 36,64 |
| 3,4 | 10,45 | 0,77 | 0,014104 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 5,16E-13 | 2,73E+11 | 3,41E+15 | 35,76 |
| 4,6 | 14,51 | 1,12 | 0,019598 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 1,27E-13 | 1,53E+9 | 1,53E+15 | 34,96 |
| 6,5 | 21,79 | 1,86 | 0,031652 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 3,50E-13 | 9,03E+10 | 6,03E+14 | 34,03 |
| 9 | 34,46 | 3,1 | 0,053054 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 9,79E-13 | 5,41E+10 | 2,70E+14 | 33,23 |
| 14 | 58,31 | 4,41 | 0,080278 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 3,30E-12 | 2,42E+10 | 6,07E+13 | 31,73 |
| 19 | 79,46 | 4,4 | 0,093316 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 9,39E-12 | 9,93E+09 | 2,48E+13 | 30,84 |
| 25 | 97,77 | 2,93 | 0,072898 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 2,09E-11 | 3,48E+09 | 6,96E+12 | 29,57 |
| 36 | 100 | 0,39 | 0,026281 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 6,26E-11 | 4,19E+08 | 5,24E+11 | 26,98 |

Anexo BIV: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E23EQ, com controle de pH, tempo de residência de 30min, pH 11,5 - 11,7, agitação de 360min⁻¹ e fator forma 1,73x10⁻³.

| X | Q3 | Q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 0,2 | 0,02 | 0,000132 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 2,50E-17 | 5,19E+12 | 1,44E+17 | 39,51 |
| 0,9 | 1,04 | 0,12 | 0,001496 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 1,05E-16 | 14,16E+11 | 3,54E+16 | 38,10 |
| 1,4 | 2,4 | 0,25 | 0,004400 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 5,32E-16 | 8,26E+11 | 2,06E+16 | 37,56 |
| 2,4 | 5,36 | 0,5 | 0,008580 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 2,46E-15 | 3,48E+11 | 4,35E+15 | 36,00 |
| 3,4 | 8,95 | 0,78 | 0,014696 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 8,31E-14 | 1,76E+11 | 2,20E+15 | 35,33 |
| 4,6 | 13,07 | 1,09 | 0,021076 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 2,06E-13 | 1,02E+11 | 1,02E+15 | 34,56 |
| 6,5 | 19,79 | 1,62 | 0,030844 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 5,64E-13 | 5,46E+10 | 3,64E+14 | 33,52 |
| 9 | 30,66 | 2,62 | 0,048092 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 1,57E-12 | 3,04E+10 | 1,52E+14 | 32,65 |
| 14 | 52,91 | 4,34 | 0,079068 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 5,32E-12 | 1,48E+10 | 3,71E+13 | 31,24 |
| 19 | 76,09 | 4,97 | 0,108504 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 1,51E-11 | 7,17E+09 | 1,79E+13 | 30,51 |
| 25 | 90,69 | 3,4 | 0,089804 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 3,36E-11 | 2,66E+09 | 5,33E+12 | 29,30 |
| 36 | 99,81 | 0,43 | 0,032296 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 1,00E-10 | 3,20E+08 | 4,00E+11 | 26,71 |
| 50 | 100 | 0 | 0,001012 | 43,20 | 12,00 | 80621,56 | 2,48E-09 | 4,07E+06 | 3,39E+09 | 21,94 |

Anexo BV: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E24EQ, com controle de pH, tempo de residência de 30min, pH 11,6 - 11,7 agitação de 120min⁻¹ e fator forma 3,09x10⁻³.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 0,62 | 0,05 | 0,00027 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 4,60E-17 | 5,91E+12 | 1,64E+17 | 39,64 |
| 0,9 | 2,29 | 0,21 | 0,00201 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 1,89E-16 | 1,05E+12 | 2,64E+16 | 37,81 |
| 1,4 | 4,82 | 0,5 | 0,00573 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 9,56E-15 | 5,99E+11 | 1,49E+16 | 37,24 |
| 2,4 | 10,17 | 0,89 | 0,0108 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 4,42E-14 | 2,43E+11 | 3,04E+15 | 35,65 |
| 3,4 | 16 | 1,24 | 0,01668 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 1,49E-13 | 1,11E+11 | 1,39E+15 | 34,87 |
| 4,6 | 21,95 | 1,55 | 0,02136 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 3,70E-13 | 5,76E+10 | 5,76E+14 | 33,98 |
| 6,5 | 30,43 | 1,99 | 0,02715 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 1,01E-12 | 2,67E+10 | 1,78E+14 | 32,81 |
| 9 | 42,17 | 2,71 | 0,03615 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 2,83E-12 | 1,27E+10 | 6,37E+13 | 31,78 |
| 14 | 61,22 | 3,43 | 0,04746 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 9,56E-12 | 4,96E+09 | 1,24E+13 | 30,14 |
| 19 | 76,89 | 3,24 | 0,05109 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 2,71E-11 | 1,87E+09 | 4,69E+12 | 29,17 |
| 25 | 86,35 | 2,3 | 0,04074 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 6,05E-11 | 6,72E+08 | 1,34E+12 | 27,92 |
| 36 | 94,05 | 0,98 | 0,02016 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 1,81E-10 | 1,11E+08 | 1,38E+11 | 25,65 |
| 50 | 98,53 | 0,78 | 0,01296 | 43,20 | 12,00 | 80621,56 | 4,46E-10 | 2,90E+07 | 2,42E+10 | 23,90 |
| 66 | 99,92 | 0,22 | 0,007098 | 59,90 | 13,00 | 211708,73 | 1,17E-09 | 6,05E+06 | 4,65E+09 | 22,26 |

Anexo BVI: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E25EQ, com controle de pH, tempo de residência de 30min, pH 11,5 - 11,6, agitação de 240min⁻¹ e fator forma 1,58x10⁻⁸.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 0,62 | 0,05 | 0,001287 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 2,30E-17 | 5,50E+13 | 1,52E+18 | 41,87 |
| 0,9 | 2,29 | 0,21 | 0,000858 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 9,73E-16 | 8,81E+11 | 2,20E+16 | 37,63 |
| 1,4 | 4,82 | 0,5 | 0,001677 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 4,90E-15 | 3,41E+11 | 8,54E+15 | 36,68 |
| 2,4 | 10,17 | 0,89 | 0,004329 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 2,27E-14 | 1,90E+11 | 2,38E+15 | 35,40 |
| 3,4 | 16 | 1,24 | 0,009438 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 7,66E-14 | 1,23E+11 | 1,53E+15 | 34,97 |
| 4,6 | 21,95 | 1,55 | 0,014547 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 1,89E-13 | 7,65E+10 | 7,65E+14 | 34,27 |
| 6,5 | 30,43 | 1,99 | 0,023829 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 5,20E-13 | 4,58E+10 | 3,05E+14 | 33,35 |
| 9 | 42,17 | 2,71 | 0,046878 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 1,45E-12 | 3,22E+09 | 1,61E+14 | 32,71 |
| 14 | 61,22 | 3,43 | 0,091416 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 4,90E-11 | 1,86E+09 | 4,65E+13 | 31,47 |
| 19 | 76,89 | 3,24 | 0,110643 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 1,39E-11 | 7,93E+09 | 1,98E+13 | 30,61 |
| 25 | 86,35 | 2,3 | 0,068874 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 3,10E-11 | 2,21E+09 | 4,43E+12 | 29,12 |
| 36 | 94,05 | 0,98 | 0,015912 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 9,30E-11 | 1,71E+08 | 2,13E+11 | 26,08 |
| 50 | 98,53 | 0,78 | 0,000195 | 43,20 | 12,00 | 80621,56 | 2,28E-10 | 8,52E+05 | 7,10E+08 | 20,38 |

Anexo BVII: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E26EQ, com controle de pH, tempo de residência de 30min, pH 11,4 - 11,7, agitação de 360min⁻¹ e fator forma de 1,90x10⁻³.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 1,45 | 0,1 | 0,000714 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 2,80E-17 | 2,54E+13 | 7,06+17 | 41,09 |
| 0,9 | 2,33 | 0,13 | 0,001122 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 1,17E-15 | 9,60E+11 | 2,40E+16 | 37,71 |
| 1,4 | 4,2 | 0,38 | 0,004998 | 1,00 | 0,40 | 1,72 | 5,89E-15 | 8,49E+11 | 2,12E+16 | 37,59 |
| 2,4 | 8,72 | 0,78 | 0,010268 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 2,73E-14 | 3,77E+11 | 4,70E+15 | 36,08 |
| 3,4 | 13,8 | 1,05 | 0,016354 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 9,20E-14 | 1,78E+11 | 2,22E+15 | 35,33 |
| 4,6 | 18,64 | 1,22 | 0,019550 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 2,28E-13 | 8,57E+10 | 8,57E+14 | 34,38 |
| 6,5 | 25,34 | 1,59 | 0,024106 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 6,24E-13 | 3,86E+10 | 2,57E+14 | 33,18 |
| 9 | 35,42 | 2,41 | 0,034986 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 1,74E-12 | 2,01E+10 | 1,00E+14 | 32,23 |
| 14 | 52,9 | 3,13 | 0,048960 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 5,89E-12 | 8,32E+09 | 2,07E+13 | 30,66 |
| 19 | 68,45 | 3,58 | 0,057358 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 1,67E-11 | 3,43E+09 | 8,56E+12 | 29,77 |
| 25 | 81,77 | 3,8 | 0,065042 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 3,73E-11 | 1,75E+09 | 3,49E+12 | 28,88 |
| 36 | 95,93 | 1,75 | 0,045900 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 1,12E-10 | 4,11E+08 | 5,13E+11 | 26,96 |
| 50 | 100 | 0,15 | 0,010880 | 43,20 | 12,00 | 80621,56 | 2,75E-10 | 3,96E+07 | 3,00E+08 | 24,22 |

Anexo BVIII: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E27EQ, com controle de pH, tempo de residência de 30min, pH 11,5 - 11,6, agitação de 480min⁻¹ e fator forma 3,93x10⁻³.

| X | Q3 | Q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|--------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 1,88 | 0,13 | 0,000429 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 5,80E-17 | 1,54E+13 | 4,27E+17 | 40,59 |
| 0,9 | 2,69 | 0,12 | 0,000396 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 2,41E-15 | 4,1E+11 | 1,03E+16 | 36,86 |
| 1,4 | 4,46 | 0,37 | 0,001221 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 1,22E-14 | 3,64E+11 | 9,09E+15 | 36,74 |
| 2,4 | 8,97 | 0,79 | 0,002607 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 5,63E-14 | 1,76E+11 | 2,21E+15 | 35,32 |
| 3,4 | 14,12 | 1,06 | 0,003498 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 1,90E-13 | 8,48E+10 | 1,06E+15 | 34,59 |
| 4,6 | 19,03 | 1,23 | 0,004059 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 4,71E-13 | 4,1E+10 | 4,10E+14 | 33,64 |
| 6,5 | 25,8 | 1,6 | 0,00528 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 1,29E-12 | 1,84E+10 | 1,23E+14 | 32,44 |
| 9 | 35,88 | 2,42 | 0,007986 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 3,60E-12 | 9,45E+09 | 4,73E+13 | 31,48 |
| 14 | 53,49 | 3,21 | 0,010593 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 1,22E-11 | 3,95E+09 | 9,87E+12 | 29,92 |
| 19 | 69,51 | 3,68 | 0,012144 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 3,46E-11 | 1,66E+09 | 4,16E+12 | 29,05 |
| 25 | 82,8 | 3,73 | 0,012309 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 7,70E-11 | 8,19E+08 | 1,64E+12 | 28,12 |
| 36 | 97,61 | 1,63 | 0,005379 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 2,31E-10 | 1,83E+08 | 2,28E+11 | 26,15 |
| 50 | 100,00 | 0,14 | 0,000462 | 43,20 | 12,00 | 80621,56 | 5,67E-10 | 1,74E+07 | 1,45E+10 | 23,40 |

Anexo BIX: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E28EQ, com controle de pH, tempo de residência de 60min, pH 11,3 - 11,6, agitação de 120min⁻¹ e fator forma 9,56x10⁻⁴.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|--------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 1,99 | 0,14 | 0,001131 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 1,40E-17 | 2,50E-18 | 2,23E+18 | 42,24 |
| 0,9 | 2,71 | 0,19 | 0,002145 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 5,87E-16 | 1,06E-15 | 9,14E+16 | 39,05 |
| 1,4 | 4,24 | 0,49 | 0,006786 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 2,96E-15 | 5,33E-15 | 5,74E+16 | 38,58 |
| 2,4 | 8,84 | 1,14 | 0,01716 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 1,37E-14 | 2,46E-14 | 1,57E+16 | 37,29 |
| 3,4 | 15,34 | 1,74 | 0,029523 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 4,62E-14 | 6,39E+11 | 7,99E+15 | 36,61 |
| 4,6 | 22,91 | 2,29 | 0,040053 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 1,14E-13 | 3,50E+11 | 3,50E+15 | 35,79 |
| 6,5 | 33,99 | 2,93 | 0,051714 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 3,13E-13 | 1,65E+11 | 1,10E+15 | 34,63 |
| 9 | 48,94 | 3,85 | 0,067743 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 8,76E-13 | 7,73E+10 | 3,87E+14 | 33,58 |
| 14 | 72,84 | 4,15 | 0,082446 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 2,96E-12 | 2,79E+10 | 6,97E+13 | 31,87 |
| 19 | 90,31 | 2,56 | 0,062946 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 8,40E-12 | 7,49E+09 | 1,87E+13 | 30,56 |
| 25 | 100,00 | 0,48 | 0,027378 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 1,87E-11 | 1,46E+09 | 2,93E+12 | 28,70 |

Anexo BX: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E29EQ, com controle de pH, tempo de residência de 60min, pH 11,3 - 11,8, agitação de 240min⁻¹ e fator forma 5,07x10⁻⁴.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 1,88 | 0,13 | 0,001323 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 7,50E-17 | 1,77E+13 | 4,92E+17 | 40,73 |
| 0,9 | 2,69 | 0,12 | 0,00147 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 3,11E-15 | 4,73E+11 | 1,18E+16 | 37,00 |
| 1,4 | 4,46 | 0,37 | 0,006566 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 1,57E-14 | 4,19E+11 | 1,05E+16 | 36,88 |
| 2,4 | 8,97 | 0,79 | 0,014749 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 7,26E-14 | 2,03E+11 | 2,54E+15 | 35,47 |
| 3,4 | 14,12 | 1,06 | 0,023912 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 2,45E-13 | 9,77E+10 | 1,22E+15 | 34,73 |
| 4,6 | 19,03 | 1,23 | 0,028665 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 6,07E-13 | 4,72E+10 | 4,72E+14 | 33,78 |
| 6,5 | 25,8 | 1,6 | 0,03528 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 1,66E-12 | 2,12E+10 | 1,42E+14 | 32,58 |
| 9 | 35,88 | 2,42 | 0,050568 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 4,64E-12 | 1,09E+10 | 5,45E+13 | 31,62 |
| 14 | 53,49 | 3,21 | 0,071295 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 1,57E-11 | 4,55E+09 | 1,14E+13 | 30,06 |
| 19 | 69,51 | 3,68 | 0,085358 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 4,46E-11 | 1,92E+09 | 4,79E+12 | 29,19 |
| 25 | 82,8 | 3,73 | 0,093639 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 9,92E-11 | 9,44E+08 | 1,89E+12 | 28,26 |
| 36 | 97,61 | 1,63 | 0,062573 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 2,97E-10 | 2,11E+08 | 2,63E+11 | 26,29 |
| 50 | 100 | 0,14 | 0,0147 | 43,20 | 12,00 | 80621,56 | 7,31E-10 | 2,01E+07 | 1,68E+10 | 23,54 |

Anexo BXI: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E30EQ, com controle de pH, tempo de residência de 60min, pH 11,2 - 11,5, agitação de 360min⁻¹ e fator forma 1,64x10⁻³.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 1,82 | 0,15 | 0,00108 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 2,40E-17 | 4,44E+13 | 1,23E+18 | 41,65 |
| 0,9 | 2,25 | 0 | 0,0004 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 1,01E-15 | 3,95E+11 | 9,89E+15 | 36,82 |
| 1,4 | 2,5 | 0,1 | 0,00084 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 5,1E-15 | 1,65E+11 | 4,12E+15 | 35,95 |
| 4 | 4,71 | 0,47 | 0,00576 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 2,36E-14 | 2,44E+11 | 3,05E+15 | 35,65 |
| 3,4 | 8,75 | 0,96 | 0,01528 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 7,96E-14 | 1,92E+11 | 2,40E+15 | 35,41 |
| 4,6 | 13,89 | 1,35 | 0,024 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 1,97E-13 | 1,22E+11 | 1,22E+15 | 34,73 |
| 6,5 | 21,73 | 1,82 | 0,03272 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 5,40E-13 | 6,05E+10 | 4,04E+14 | 33,63 |
| 9 | 32,52 | 2,4 | 0,04328 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 1,51E-12 | 2,87E+10 | 1,43E+14 | 32,59 |
| 14 | 49,08 | 2,83 | 0,05388 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 5,10E-12 | 1,06E+10 | 2,64E+13 | 30,90 |
| 19 | 63,13 | 3,19 | 0,06012 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 1,45E-11 | 4,15E+09 | 1,04E+13 | 29,97 |
| 25 | 75,58 | 3,63 | 0,07032 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 3,23E-11 | 2,18E+09 | 4,36E+12 | 29,10 |
| 36 | 93,75 | 2,5 | 0,06288 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 9,66E-11 | 6,51E+08 | 8,13E+11 | 27,42 |
| 50 | 99,26 | 0,69 | 0,0272 | 43,20 | 12,00 | 80621,56 | 2,38E-10 | 1,14E+08 | 9,53E+10 | 25,28 |
| 66 | 100 | 0 | 0,00244 | 59,90 | 13,00 | 211708,73 | 6,24E-10 | 3,90E+06 | 3,01E+09 | 21,82 |

BXII: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E31EQ, com controle de pH, tempo de residência de 60min, pH 11,4 - 11,5, agitação de 480min⁻¹ e fator forma 1,55x10⁻³.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (µm) | ΔL (µm) | Volume médio (µm) ³ | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|-----------------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 1,43 | 0,11 | 0,00076 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 2,30E-17 | 3,32E+13 | 9,21E+17 | 41,36 |
| 0,9 | 2,25 | 0,12 | 0,001216 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 9,53E-16 | 1,28E+12 | 3,18E+16 | 38,00 |
| 1,4 | 3,97 | 0,31 | 0,00475 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 4,80E-15 | 9,89E+11 | 2,47E+16 | 37,74 |
| 2,4 | 8,76 | 0,89 | 0,012312 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 2,22E-14 | 5,54E+11 | 6,92E+15 | 36,47 |
| 3,4 | 15,35 | 1,54 | 0,024244 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 7,50E-14 | 3,23E+11 | 4,03E+15 | 35,93 |
| 4,6 | 23,06 | 2,07 | 0,03534 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 1,86E-13 | 1,90E+11 | 1,90E+15 | 35,18 |
| 6,5 | 34,41 | 2,64 | 0,046018 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 5,09E-13 | 9,04E+10 | 6,02E+14 | 34,03 |
| 14 | 71,57 | 3,99 | 0,07163 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 4,80E-12 | 1,49E+10 | 3,72E+13 | 31,24 |
| 19 | 88,71 | 3,34 | 0,071212 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 1,37E-11 | 5,22E+09 | 1,30E+13 | 30,19 |
| 25 | 96,74 | 1,67 | 0,04389 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 3,04E-11 | 1,44E+09 | 2,88E+12 | 28,69 |
| 36 | 99,98 | 0,09 | 0,010032 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 9,11E-11 | 1,10E+08 | 1,37E+11 | 25,64 |
| 50 | 100 | 0 | 0,000114 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 2,24E-10 | 5,08E+05 | 4,23E+08 | 19,86 |

Anexo BXIII: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E32EQ, variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 30min, temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$, pH 11,3 - 11,5, agitação de 360min^{-1} e fator forma $1,27\times 10^{-3}$.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (μm) | ΔL (μm) | Volume médio (μm^3) | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 1,43 | 0,11 | 0,000760 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 2,30E-17 | 3,32E+13 | 9,22E+17 | 41,36 |
| 0,9 | 2,25 | 0,12 | 0,001216 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 9,53E-16 | 1,28E+12 | 3,19E+16 | 38,00 |
| 1,4 | 3,97 | 0,31 | 0,004750 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 4,80E-15 | 9,89E+11 | 2,47E+16 | 37,74 |
| 2,4 | 8,76 | 0,89 | 0,012312 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 2,22E-14 | 5,54E+11 | 6,92E+15 | 36,47 |
| 3,4 | 15,35 | 1,54 | 0,024244 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 7,50E-14 | 3,23E+11 | 4,04E+15 | 35,93 |
| 4,6 | 23,06 | 2,07 | 0,035340 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 1,86E-13 | 1,9E+11 | 1,90E+15 | 35,18 |
| 6,5 | 34,41 | 2,64 | 0,046018 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 5,09E-13 | 9,04E+10 | 6,02E+14 | 34,03 |
| 9 | 49,11 | 3,35 | 0,058140 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 1,42E-12 | 4,09E+10 | 2,04E+14 | 32,95 |
| 14 | 71,57 | 3,99 | 0,071630 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 4,80E-12 | 1,49E+10 | 3,73E+13 | 31,24 |
| 19 | 88,71 | 3,34 | 0,071212 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 1,37E-11 | 5,22E+09 | 1,30E+13 | 30,19 |
| 25 | 96,74 | 1,67 | 0,043890 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 3,04E-11 | 1,44E+09 | 2,89E+12 | 28,69 |

Anexo BXIV: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E33EQ, variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 30min, temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$, pH 11,4 - 11,6, agitação de 360min^{-1} e fator forma $1,97\times 10^{-3}$.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (μm) | ΔL (μm) | Volume médio (μm^3) | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 5 | 0,36 | 0,003182 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 2,90E-17 | 1,09E+14 | 3,03E+18 | 42,55 |
| 0,9 | 7,97 | 0,15 | 0,004171 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 1,21E-15 | 3,44E+12 | 8,60E+16 | 38,99 |
| 1,4 | 10,67 | 0,52 | 0,009073 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 6,11E-15 | 1,48E+12 | 3,71E+16 | 38,15 |
| 2,4 | 15,86 | 0,88 | 0,015609 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 2,83E-14 | 5,52E+11 | 6,90E+15 | 36,46 |
| 3,4 | 20,8 | 0,98 | 0,020984 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 9,55E-14 | 2,20E+11 | 2,75E+15 | 35,54 |
| 4,6 | 24,66 | 0,95 | 0,020812 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 2,57E-13 | 8,09E+10 | 1,76E+14 | 32,80 |
| 6,5 | 29,18 | 1,08 | 0,021371 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 6,48E-13 | 3,30E+10 | 2,20E+14 | 33,02 |
| 9 | 35,73 | 1,72 | 0,030272 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 1,81E-12 | 1,67E+10 | 8,36E+13 | 32,05 |
| 14 | 48,67 | 2,56 | 0,048074 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 6,11E-12 | 7,87E+09 | 1,97E+13 | 30,61 |
| 19 | 60,74 | 2,84 | 0,059039 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 1,74E-11 | 3,40E+09 | 8,50E+12 | 29,77 |
| 25 | 71,02 | 3,36 | 0,066865 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 3,87E-11 | 1,73E+09 | 3,46E+12 | 28,87 |
| 36 | 89,34 | 2,99 | 0,073444 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 1,16E-10 | 6,34E+08 | 7,92E+11 | 27,39 |
| 50 | 97,38 | 1,46 | 0,045451 | 43,20 | 12,00 | 80621,56 | 2,85E-10 | 1,59E+08 | 1,33E+11 | 25,61 |
| 66 | 100,0 | 0,14 | 0,010449 | 59,90 | 13,00 | 211708,73 | 7,49E-10 | 1,39E+07 | 1,07E+10 | 23,09 |

Anexo BXV: Sólido produzido na síntese de etringita, experimento E33EQ, variação da concentração de sulfato, alumínio e cálcio em (mg/L), para o tempo de residência de 30min, temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$, pH 11,4 - 11,6, agitação de 360min^{-1} e fator forma $2,23 \times 10^{-3}$.

| X | Q3 | q3 | Massa retida (g) | Tam. médio (μm) | ΔL (μm) | Volume médio (μm^3) | Massa de um cristal (g) | Número de cristais retidos | n | ln(n) |
|-----|-------|------|------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------|-------|
| 0,4 | 3,59 | 0,29 | 0,002652 | 0,20 | 0,36 | 8,24E-02 | 3,40E-17 | 7,70E+13 | 2,14E+18 | 42,20 |
| 0,9 | 4,45 | 0,05 | 0,001224 | 0,70 | 0,40 | 3,43E-01 | 1,43E-15 | 8,55E+11 | 2,14E+16 | 37,60 |
| 1,4 | 5,93 | 0,38 | 0,005967 | 1,20 | 0,40 | 1,72 | 7,22E-15 | 8,27E+11 | 2,07E+16 | 37,56 |
| 2,4 | 11,47 | 1,09 | 0,019431 | 2,00 | 0,80 | 8,00 | 3,34E-14 | 5,82E+11 | 7,27E+15 | 36,52 |
| 3,4 | 19,19 | 1,77 | 0,038658 | 3,00 | 0,80 | 27,00 | 1,13E-13 | 3,43E+11 | 4,29E+15 | 35,99 |
| 4,6 | 27,25 | 2,09 | 0,05049 | 4,06 | 1,00 | 66,92 | 3,04E-13 | 1,66E+11 | 3,61E+14 | 33,52 |
| 6,5 | 37,47 | 2,32 | 0,056916 | 5,68 | 1,50 | 183,25 | 7,65E-13 | 7,44E+10 | 4,96E+14 | 33,83 |
| 9 | 49,77 | 2,83 | 0,065841 | 8,00 | 2,00 | 512,00 | 2,14E-12 | 3,08E+10 | 1,54E+14 | 32,66 |
| 14 | 69,63 | 3,77 | 0,086292 | 12,00 | 4,00 | 1728,00 | 7,22E-12 | 1,20E+10 | 2,99E+13 | 31,02 |
| 19 | 86,75 | 3,57 | 0,097257 | 17,00 | 4,00 | 4913,00 | 2,05E-11 | 4,74E+09 | 1,19E+13 | 30,10 |
| 25 | 95,67 | 1,99 | 0,066606 | 22,20 | 5,00 | 10941,04 | 4,57E-11 | 1,46E+09 | 2,92E+12 | 28,70 |
| 36 | 99,95 | 0,16 | 0,018309 | 32,00 | 8,00 | 32768,00 | 1,37E-10 | 1,34E+08 | 1,67E+11 | 25,84 |
| 50 | 100 | 0 | 0,000306 | 43,20 | 12,00 | 80621,56 | 3,37E-10 | 9,08E+05 | 7,57E+08 | 20,44 |

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)