

APLICAÇÃO DA ÁGUA DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA NA RECUPERAÇÃO DE SULFATO DE ALUMÍNIO EM LODO DE ETA

A. ORTH¹, R. O. CORDELLA¹, P. R. M. BARBOSA², T. F. MIGUEL³, D. A. MENEGARO³, L. DOMINGUINI³, M. FERNANDES³ e E. SKORONSKI¹

¹ Universidade do Estado de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Ambiental

² Carbonífera Criciúma, Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento

³ Instituto Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina

E-mail para contato: skoronski@cav.udesc.br

RESUMO – Neste trabalho foi estudada a aplicação da água de drenagem ácida de mina (DAM) na recuperação de sulfato de alumínio em lodo de ETA. Foi utilizada uma DAM com concentração de sulfato de aproximadamente 13.000 mg/L, ferro igual a 3400 mg/L e pH igual a 2,3. O lodo de ETA apresentou concentração de alumínio igual a 1,2 % (m/m base seca) e 1,3 % de ferro (m/m base seca). As variáveis consideradas no processo de extração foram o tempo de contato entre os resíduos e a porcentagem de excesso de sulfato na solução. Os resultados apontaram que um tempo de 28 minutos e uma porcentagem de excesso de sulfato de 100 % são condições otimizadas que permitem a remoção de 96,67 % de alumínio do lodo da ETA para a solução formada (sulfato de alumínio e sulfato de ferro). O coagulante obtido foi aplicado no tratamento da água do rio Caveiras (Lages/SC). Os resultados apontaram uma redução da cor de 25,9 para 0,8 uC e de turbidez de 5 para 0 uT.

1. INTRODUÇÃO

O gerenciamento de lodos em estação de tratamento de água (ETA) é uma atividade bastante importante sob o ponto de vista de gestão ambiental destas estações, sobretudo quando se leva em conta os impactos causados por estas atividades ao meio ambiente (Richter e Netto, 2000; Nunes, 2001). O lançamento direto de lodos de ETA em água é uma atividade bastante comum na realidade das ETAs nacionais, desafiando assim a busca por metodologias de gerenciamento de lodo de ETA que apresentem viabilidade técnica e econômica para implementação.

Dentre as várias metodologias que consideram o gerenciamento dos lodos de ETA (Cordeiro, 1999; Realli *et al.*, 1999; Oliveira *et al.*, 2004), a recuperação do sulfato de alumínio com ácido sulfúrico possui grande atratividade por minimizar o custo de aquisição de coagulante a partir de fonte externa ao mesmo tempo em que evita o lançamento intenso de íons alumínio ao meio ambiente (Masschelin, 1985; Brandão, 1998; Freitas *et al.*, 2005). Embora o processo de recuperação de coagulante utilizando ácido sulfúrico seja conhecido, não existem estudos que envolvam a aplicação de resíduos como fonte de íons sulfato, substituindo assim o ácido sulfúrico empregado neste

processo. Diversos trabalhos descrevem as características da água de drenagem ácida de mina (DAM) como uma fonte concentrada de íons sulfato, sendo que este fator apresenta-se como um problema para o gerenciamento ambiental das minas de carvão (Shinobe e Sracek, 1997; Mello e Abrahão, 1998; Blodau, 2006; Neves e Silva, 2007; Campaner e Silva, 2009). Esta problemática está relacionada à dificuldade de remediação da DAM em termos de íons sulfato, trazendo como consequência o lançamento de efluente aos corpos receptores com concentração de sulfato de alumínio acima dos limites exigidos pelos órgãos ambientais (Trindade e Soares, 2004).

Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a aplicação da água de drenagem ácida de mina na recuperação de alumínio em lodo de ETA, de forma a gerar um coagulante que pudesse ser utilizado para a remoção de cor e turbidez no tratamento de água para abastecimento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

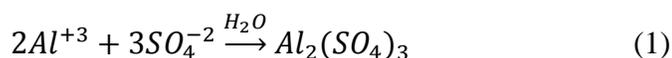
2.1. Água de drenagem ácida de mina e lodo de ETA utilizados

A DAM utilizada neste trabalho apresentou concentrações de íons sulfato igual a 12.800 mg/L e ferro total igual a 3.400 mg/L, sendo a concentração de alumínio desprezível frente à ordem de grandeza das duas espécies químicas anteriormente citadas. Este resíduo é produzido em larga escala na região carbonífera de Criciúma, sendo que seu tratamento envolve normalmente a remoção de substâncias suspensas e de relativa capacidade de precipitação como íons de ferro e manganês. No entanto, íons sulfato por serem altamente solúveis persistem na água após o tratamento da DAM, sendo lançado diretamente aos corpos receptores com concentrações elevadas.

O lodo da ETA foi obtido junto à estação da Samae no município de Orleans. Este lodo apresentou uma umidade de 75 %, concentração de alumínio igual a 1,2 % (m/m) em base seca e concentração de ferro igual a 1,3 % (m/m) em base seca. Este resíduo foi coletado no leito de secagem da estação. Este lodo é gerado no tratamento de água em uma estação convencional, que utiliza policloreto de alumínio (PAC) como coagulante. O manancial onde a água é coletada apresenta elevadas concentrações de ferro em sua composição, sendo que este metal é removido da água no processo de tratamento sendo posteriormente agregado ao lodo durante o tratamento.

2.2. Processo de obtenção do coagulante

Para a extração do alumínio presente no lodo da ETA com a DAM, inicialmente foi realizada a secagem do lodo em estufa a 105 °C. Em seguida o lodo seco teve seu tamanho de partícula reduzido por maceração manual, até as partículas apresentarem caráter visual homogêneo. Este material foi misturado com 100 mL de DAM, de forma que a massa de lodo seco e moído adicionada à DAM foi variada para gerar diferentes quantidades de excesso de sulfato em relação ao valor estequiométrico requerida para formação do sulfato de alumínio, conforme a Equação 1.



Além desta variável, o tempo de extração foi considerado nos experimentos. A mistura formada foi mantida em agitação orbital em um *shaker* a 25 °C, com rotação de 200 rpm. A Tabela 1 apresenta o planejamento experimental utilizado neste trabalho. O planejamento envolveu 2 variáveis e dois fatores, além de triplicata do ponto central e adição de ponto rotacional. Ao todo foram realizados 11 experimentos. Como respostas dos testes, foram analisadas as concentrações de ferro, alumínio e sulfato no líquido sobrenadante. As análises foram realizadas de forma colorimétrica em um fotômetro (Spectroquant da MERCK), empregando o método para análise de sulfato (método 14564), alumínio (método 14825) e ferro total (método 14549).

2.3. Ensaios de tratabilidade

Nesta etapa, amostras de água foram coletadas no rio Caveiras, próxima ao ponto de captação da empresa concessionária de saneamento, no município de Lages/SC. Foram realizados ensaios de *Jar Test* variando a dosagem de sulfato (0 a 60 mg.L⁻¹), tempo de mistura rápida de 1 minutos, gradiente de velocidade da mistura rápida de 200 s⁻¹, tempo de floculação fixo em 30 minutos e gradiente de velocidade da floculação igual a 70 s⁻¹. A avaliação do processo de tratabilidade foi realizada pela medida da cor, turbidez e sólidos suspensos presentes no sobrenadante obtido e também a velocidade de sedimentação do lodo, que foi realizada em cone IMHOFF. As medidas de cor, turbidez e sólidos suspensos foram determinadas por espectrofotometria no fotômetro (Spectroquant MERCK), empregando os métodos 32, 77 e 182, respectivamente. As concentrações de alumínio, ferro e sulfato foram determinadas colorimetricamente pelos métodos anteriormente descritos. Os valores foram comparados com os limites máximos sugeridos pela portaria do ministério da saúde nº 2914 de 2011.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Processo de obtenção do coagulante

Os resultados obtidos após a extração do alumínio presente no lodo da ETA com a DAM são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados obtidos para os experimentos de extração do lodo da ETA. Na Tabela são apresentados os níveis reais da variáveis utilizados no experimento. Temperatura de 25 °C e rotação de 200 rpm.

Teste	Massa lodo seco (g)	Volume de DAM (mL)	Excesso SO ₄ ⁻² (%)	Tempo (min)	Extração de alumínio (%)	Fe total (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)
1	14,70	100,00	36 (-1)	28,00 (-1)	30,61	3,14	12800

2	14,70	100,00	36 (-1)	88,00 (+1)	23,81	3,15	12800
3	10,00	100,00	100 (+1)	28,00 (-1)	96,67	2,37	12800
4	10,00	100,00	100 (+1)	88,00 (+1)	50,00	2,64	12800
5	16,40	100,00	22 (-1,41)	60,00 (0)	42,68	3,33	12800
6	9,40	100,00	113 (+1,41)	60,00 (0)	42,55	2,33	12800
7	11,90	100,00	68 (0)	15,00 (-1)	43,42	2,75	12800
8	11,90	100,00	68 (0)	105,00 (+1)	50,42	2,73	12800
9	11,90	100,00	68 (0)	60,00 (0)	50,42	2,73	12800
10	11,90	100,00	68 (0)	60,00 (0)	39,22	2,63	12800
11	11,90	100,00	68 (0)	60,00 (0)	50,42	2,6	12800

Os resultados apontam que com um excesso de 100 % de sulfato é possível remover 96,67 % do alumínio presente no lodo da ETA em 28 minutos de contato. A solução obtida apresentou concentração de sulfato igual a 12.800 mg/L, concentração de alumínio igual a 1.160 mg/L e concentração de ferro total igual a 3.170 mg/L. Esta condição foi considerada para realização dos ensaios de tratabilidade em *Jar Test*. Estes valores apontam que o coagulante formado possuía sulfato de alumínio e sulfato de ferro. Ambos são utilizados com frequência em sistemas de tratamento de água. Neste sentido, o lodo gerado se encontra praticamente isento de alumínio, permitindo uma destinação deste lodo sem os problemas inerentes à presença deste metal na composição.

Observa-se que a concentração de sulfato permanece constante no coagulante obtido, uma vez que o volume de DAM é o mesmo em todos os testes e somente a quantidade de lodo adicionada é variável, apresentando baixa concentração de sulfato de forma a não modificar a concentração da mistura. Foi aplicado um modelo matemático de 2ª ordem considerando os efeitos lineares e quadráticos de cada fator e também a combinação linear entre eles. Os efeitos lineares da concentração de sulfato e do tempo de processo foram as variáveis significativas neste processo, influenciando de forma positiva a extração de alumínio.

3.2. Ensaios de Tratabilidade

Para os ensaios de tratabilidade foram adicionados volumes de solução de forma que a concentração de sulfato se situasse entre 0 e 60 mg/L. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Ensaios de tratabilidade com o coagulante obtido do lodo da ETA e da DAM. A amostra bruta representa a amostra onde não foi adicionado sulfato. Os resultados referem-se à realização de três ensaios de *Jar Test* e os dados são apresentados em forma de média.

Concentração	Cor	Turbidez	Sólidos	Ferro	Alumínio
--------------	-----	----------	---------	-------	----------

de sulfato (mg/L)	(uC)	(uT)	Suspensos (mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
10	4.3	0	---	0.6	0.12
20	2.9	0	---	1.11	0.10
30	3.5	0	---	1.68	0.13
40	4.9	0	---	2.37	0.19
50	5.4	0	---	3.09	0.55
60	5.7	0	---	3.76	0.76
Bruta	25.9	5	6	0.44	0.16
LMP 2914/2011	15	5	---	0,30	0,20

A amostra bruta apresentou cor e turbidez acima dos limites máximos permitidos pela portaria 2914/2011 do ministério da Saúde. Os valores recomendados pela portaria são 15 uC e 0,5 uT. A concentração de ferro está acima do recomendado pela mesma referência (LMP igual a 0,3 mg/L) e o alumínio está abaixo do limite (LMP igual a 0,2 mg/L). A adição de sulfato de alumínio na concentração de 20 mg/L consegue adequar a cor e a turbidez aos valores recomendados e também diminui para 0,10 mg/L a concentração de alumínio. No entanto, a concentração de ferro aumenta para 1,11 mg/L. Este aumento está relacionado ao fato de a DAM apresentar ferro nas formas de íons ferrosos e íons férricos. Uma vez que o pH da DAM encontra-se na faixa de 2-3, estas espécies encontram-se dissolvidas e são incorporadas ao coagulante e conseqüentemente à água em função do tratamento. Neste sentido, foi realizado mais uma bateria de testes com o objetivo de converter os íons ferrosos em íons férricos e assim promover a sua precipitação, permitindo a sua remoção no lodo gerado durante o tratamento. Neste sentido, os testes anteriores foram repetidos com a adição de hipoclorito de sódio (2,5%), em solução no momento da adição do coagulante. A concentração de cloro livre adicionado em relação à concentração de ferro foi igual a 0,62:1, em base mássica. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Ensaio envolvendo a adição de hipoclorito de sódio (2,5%) junto com o coagulante obtido da DAM e lodo de ETA. Os resultados referem-se à realização de três ensaios de *Jar Test* e os dados são apresentados em forma de média.

Concentração de sulfato (mg/L)	Cor (uC)	Turbidez (uT)	Sólidos Suspensos (mg/L)	Ferro (mg/L)
5	18.3	2	0	0.80
10	1.6	0	1	0.11
15	0.8	0	0	0.04
20	4.4	0	0	0.16
30	3.4	0	0	0.12
40	2.0	0	0	0.13
Bruta	25.9	5	6	0.44
LMP 2914/2011	15	5	---	0,30

Os resultados apontam que a adição de cloro possibilita a remoção de ferro, possivelmente pela conversão dos íons ferrosos em íons férricos que são menos solúveis e são removidos do sistema juntamente com o lodo gerado. Além disto, a cor nos testes realizados foi menor que nos testes apresentados na Tabela 2, provavelmente pela remoção de matéria orgânica natural da água e/ou a remoção de ferro do meio. Durante a realização dos testes, o pH foi mantido na faixa de 6 a 7, com a adição de solução 0,1 mol/L de NaOH. A velocidade de sedimentação do lodo no teste com 15 mg/L de sulfato (Tabela 3) foi de 1,78 cm/min.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com a realização deste trabalho demonstraram que é possível extrair alumínio de lodo de ETA utilizando DAM como fonte de íons sulfato e produzir um coagulante que reduz cor, turbidez e alumínio existentes na água bruta, e estudos posteriores devem ser feitos para avaliar se existe a possibilidade de agregar substâncias que possam comprometer o tratamento convencional da água. Novos testes devem ser feitos de forma que a concentração de ferro na solução seja controlado de forma a não afetar a qualidade da água obtida.

5. REFERÊNCIAS

- BLODAU, C. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Sci. Total Environ.*, v. 369, p. 3017-332, 2006.
- BRANDÃO, J. T. *Recuperação de coagulantes através de solubilização pela via ácida de lodos de diversas ETAs no Espírito Santo com posterior reutilização no tratamento de águas para abastecimento e águas residuárias*. 1998, 140 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo.

- CAMPANER, V. P.; SILVA, W. L. Processos físico-químicos em drenagem ácida de minas em mineração de carvão no sul do Brasil. *Quim. Nova*, v. 32, p. 146-152, 2009.
- CORDEIRO, J. S. *Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água*. PROSAB, Cap. 5, 1999.
- FREITAS, J. G; FERREIRA FILHO, S. S; PIVELI, R. P; Viabilidade técnica e econômica da regeneração de coagulantes a partir de lodos de estações de tratamento de água. *Eng. Sanit. Ambient.*, v.10, p.137-145, 2005.
- MASSCHELIN, W. J., DEVLEMINCK, R., GENOT, J. The feasibility of coagulant recycling by alkaline reation of aluminium hidroxide sludges. *Water Res.* v.19, p.1363-1368, 1985.
- MELLO, J. W. V; ABRAHÃO, W. A. P. Geoquímica da drenagem ácida. In: *Recuperação de áreas degradadas*. Viçosa, 1998.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, PORTARIA Nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.
- NEVES, C. A. R. e SILVA, L. R. *Universo da Mineração Brasileira*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 2007.
- NUNES, J. A. *Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais*. Aracajú: Editora Triunfo Ltda, 2001.
- OLIVEIRA, E. M. S.; MACHADO, S. Q.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 50, p. 324-330, 2004.
- REALI, M. A. P. Principais características quantitativas e qualitativas do lodo de ETAs. In: REALI, M.A.P (Coord.). *Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água*. Rio de Janeiro: ABES, 1999.
- RICHTER, C. A. e NETTO, J. M. A. *Tratamento de água – Tecnologia atualizada*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2000.
- SHINOBE, A.; SRACEK, A. Drenagem ácida e seu impacto ambiental. *Saneamento Ambiental*, v. 48, p.20-22, 1997.
- TRINDADE, R. B. E.; SOARES P. S. M. *Tecnologia de Sistemas Passivos para o Tratamento de Drenagem Ácida De Minas*. Rio de janeiro: CETEM/MCT, 2004.