



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ARIANE SOARES MOLKE

**REMOÇÃO DE SULFATO A PARTIR DE EFLUENTE INDUSTRIAL, POR MEIO
DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA**

MARINGÁ
2019

ARIANE SOARES MOLKE

**REMOÇÃO DE SULFATO A PARTIR DE EFLUENTE INDUSTRIAL, POR MEIO
DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos. Linha de pesquisa: Gestão, Controle e Preservação Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares

MARINGÁ
2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Molke, Ariane Soares

M719r Remoção de sulfato a partir de efluente industrial,
por meio de precipitação química/ Ariane
Soares Molke. -- Maringá, 2018.

138 f. : il. color, figs. , tabs.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima.
Coorientadora: Prof.a. Dr.a. Célia Regina Granhen
Tavares.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química, 2019.

1. Sulfato. 2. Precipitação química. 3.
Tratamento de águas residuais. I. Lima, Oswaldo
Curty da Motta, orient. II. Tavares, Célia Regina
Granhen, coorient. III. Universidade Estadual de
Maringá. Centro de Tecnologia. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 22. ED.628.3

Jane Lessa Monção CRB9 1173

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Ariane Soares Molke perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 25 de março de 2019.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima
Orientador / Presidente



Prof.ª Dr.ª Célia Regina Granhen Tavares
Coorientadora



Prof.ª Dr.ª Cláudia Telles Benatti
Membro



Prof.ª Dr.ª Alessandra Zacarias dos Santos
Membro

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima e Prof. Dra Célia Regina Granhen Tavares, por me aceitarem nesse desafio e me guiarem pelos caminhos que percorri.

À Prof. Dra Cláudia Telles Benatti, pelo enorme auxílio e contribuição a esta pesquisa. Agradeço também à Dra. Alessandra Zacarias dos Santos, cujo conhecimento também foi essencial para a construção da presente pesquisa.

À Prof. Dra Terezinha Aparecida Guedes pelo auxílio no planejamento e análises estatísticas.

Ao Departamento de Engenharia Química, a seus funcionários, e aos colegas de laboratório: Ana Paula Jambers Scandelai, Beatriz Meneguello Leite, Danielly Cruz Campos Martins, Jaqueline Pirão Zotesso, Wardleison Martins Moreira, Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha, Renan Souza de Syllos, sem os quais, nada disso teria sido possível.

À Márcia Galvao da Motta Lima, por toda paciência e ajuda nessa minha jornada.

À Diane Marques Magnoni, pela parceria.

Ao Rodolfo Pelissari Roma que tanto me acompanhou e me auxiliou nessa jornada.

À minha amiga Fernanda Kimie Kishimoto, que também muito me ajudou ao longo desses dois anos.

Aos meus queridos pais, Carlos Edgar Molke e Vania Soares Molke, e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço a Deus, e agradeço imensamente pela oportunidade que me foi concebida, de grande aperfeiçoamento intelectual, espiritual e psicológico.

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood”

(Marie Skłodowska Curie).

RESUMO

A indústria de anodização gera grande volume de efluente com alta concentração de sulfato, o qual necessita ser tratado anteriormente a seu lançamento. Com base na literatura, nas características do efluente gerado na indústria de anodização e na necessidade de encontrar um tratamento que adeque esse efluente à legislação, o presente trabalho avaliou seis tipos de agentes precipitantes a partir de planejamentos experimentais. O planejamento experimental fatorial 1 consistiu no uso dos agentes precipitantes: cloreto de bário dihidratado, cloreto de cálcio dihidratado, carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio e óxido de cálcio, os quais foram avaliados em blocos, variando-se as quantidades adicionadas ao meio e o pH inicial do efluente. Após análises estatísticas e com base em fatores práticos, as melhores condições de remoção de sulfato foram: cloreto de bário dihidratado na razão $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 1,5, em $\text{pH}_{\text{inicial}} < 1$; cloreto de bário dihidratado na razão $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 1, em $\text{pH}_{\text{inicial}} < 1$; cloreto de cálcio dihidratado na razão $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 1,5, em $\text{pH}_{\text{inicial}} < 1$ e cloreto de cálcio dihidratado na razão $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 1,5, em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ próximo a 7. A repetição dessas condições confirmou a reprodutibilidade do experimento, resultando em remoções de sulfato acima de 93,5%. Contudo, constatou-se a necessidade de um novo tratamento, uma vez que o efluente tratado não se enquadrou aos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais. Isso foi atribuído a concentração de cloro, o qual, apesar de não ser limitado pelos órgãos ambientais, alcançou valores superiores a 40 g L^{-1} nos efluentes tratados, impossibilitando análises de DBO e DQO. O segundo delineamento experimental consistiu em um planejamento fatorial preliminar, no qual verificou-se a influência da quantidade de cálcio e alumínio adicionado ao meio e o pH inicial do efluente, na remoção de sulfato a partir da formação da etringita. Foi verificado que é possível remover satisfatoriamente o sulfato, com a adição de íons de cálcio e alumínio ao efluente com pH *in natura* (sem correção), por meio da precipitação da etringita. Para a otimização desse processo, um terceiro planejamento foi realizado, no qual variou-se as proporções molares dos íons necessários para a formação da molécula de etringita. As melhores condições obtidas foram: razão molar $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 2 e 3, e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 0,4, com remoção de sulfato acima de 95%. A repetição dessas condições confirmou a reprodutibilidade do experimento e a caracterização dos efluentes bruto e tratado indicou que o tratamento proposto foi efetivo na adequação do efluente aos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais. Complementarmente, as melhores condições delineadas pelo planejamento experimental 3 foram aplicadas a um efluente pré-tratado (junção da corrente de efluente ácido e básico) da indústria de anodização. No entanto, a eficiência da remoção de sulfato não foi

satisfatória, permanecendo uma concentração residual acima de 11 g L^{-1} no sobrenadante. Por fim, a condição $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 2 e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 0,4 foi reproduzida em efluente bruto, sem correção de pH, em escala de laboratório, utilizando como fonte de íons de cálcio o calcário comercial. O processo apresentou remoções de sulfato de 97,7%, confirmando a reprodutibilidade do tratamento com o aumento de escala e promovendo um efluente tratado cujas características atendiam aos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais.

Palavras-chave: Sulfato. Precipitação Química. Tratamento de águas residuárias.

ABSTRACT

The anodizing industry generates large volume of wastewater with high sulphate content, which needs to be treated prior to its discharge. Based on the literature, the anodizing industry wastewater characteristics and the need to find a treatment that fits it to the local discharge legislation, this study evaluated six types of precipitants from experimental designs. The factorial experimental design 1 consisted on the precipitating agents use: barium chloride, calcium chloride, calcium carbonate, calcium hydroxide and calcium oxide, which were evaluated in blocks, varying the amounts added to the medium and the initial wastewater pH. After statistical analysis and based on practical factors, the best sulfate removal conditions were: barium chloride in the ratio $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ equal to 1.5, at initial pH <1; barium chloride in the proportion $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ equal to 1, at initial pH <1; calcium chloride in the proportion $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ equal to 1,5, at initial pH <1 and calcium chloride in the proportion $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ equal to 1,5, at initial pH close to 7. The repetition of these conditions confirmed the reproducibility of the experiment, resulting in sulphate removals above 93.5%. However, there was a need for a new treatment, since the treated effluent did not meet the limits established by the environmental agencies. This was attributed to the concentration of chlorine, which, although not limited by environmental agencies, reached values greater than 40 g L^{-1} in the treated effluents, making it impossible to analyze BOD and COD. The second experimental design consisted in a preliminary factorial design in which it was verified the influence of the amount of calcium and aluminum added to the medium and the initial pH on the sulphate removal from the formation of ettringite. It was verified that it is possible to satisfactorily remove the sulfate, with the addition of calcium and aluminum ions to the effluent with its natural pH (without correcting it), through the precipitation of ettringite. To optimize this process, a third experimental design was held, in which was varied the molar proportions of the ions necessary for the formation of ettringite molecule. The best conditions obtained were: $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ molar ratio equal to 2 and 3, and $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ equal to 0.4, which reached sulphate removal above 95%. The repetition of these conditions confirmed the reproducibility of the experiment and the characterization of the raw and treated wastewaters indicated that the treatment was effective in adjusting it to discharge established by environmental agencies. Complementarily, the best conditions outlined in the experimental design 3 were applied to a pretreated wastewater (acid and basic wastewater join stream) from the anodizing industry. However, the sulfate removal efficiency was not satisfactory, leaving a residual concentration above 11 g L^{-1} in the supernatant. Finally, the condition $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ equal to 2 and

[Al³⁺]:[SO₄²⁻] equal to 0.4 was reproduced in raw wastewater, without pH correction, in laboratory scale, using as source of calcium ions or commercial limestone. The process showed sulphate removals of 97.7%, confirming the reproducibility of the treatment with the increase of scale and promoting a treated wastewater whose characteristics met the limits established by environmental agencies.

Keywords: Sulphate. Chemical Precipitation. Wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Equipamento Jar Test da Universidade Estadual de Maringá - LGCPA...	51
Figura 2	Fluxograma do passo a passo da precipitação química de sulfato a partir do efluente industrial	52
Figura 3	Agitador mecânico com controlador de velocidade.....	54
Figura 4	Esquema simplificado de um sistema típico de enxágue do processo de anodização.....	58
Figura 5	Experimento 15 do Planejamento Experimental 01: Agente Precipitante carbonato de cálcio.....	70
Figura 6	Distribuição dos resultados da variável resposta remoção para cada nível dos três fatores estudados.....	79
Figura 7	Sobrenadantes dos experimentos 1, 2 e 3, com correção do pH.....	81
Figura 8	Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento 01 de magnitude de 5000 X.....	85
Figura 9	Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento 02 de magnitude de 5000 X.....	85
Figura 10	Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento 03 de magnitude de 5000 X.....	86
Figura 11	Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento 04 de magnitude de 5000 X.....	86
Figura 12	Espectro de infravermelho do precipitado do experimento 01.....	88
Figura 13	Espectro de infravermelho do precipitado proveniente do experimento 02.....	88
Figura 14	Espectro de infravermelho do precipitado proveniente do experimento 03.....	89
Figura 15	Espectro de infravermelho do precipitado proveniente do experimento 04.....	89
Figura 16	Difratogramas de Raio-X do precipitado proveniente do experimento 01	91
Figura 17	Difratogramas de Raio-X do precipitado proveniente do experimento 02	92
Figura 18	Difratogramas de Raio-X do precipitado proveniente do experimento 03	92
Figura 19	Difratogramas de Raio-X do precipitado proveniente do experimento 04	93

Figura 20	Distribuição dos resultados da variável resposta remoção, para cada nível dos dois fatores estudados.....	97
Figura 21	Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado de magnitude de 5000 X.....	98
Figura 22	Espectro de infravermelho do precipitado.....	99
Figura 23	Difratograma de Raio-X do precipitado.....	100
Figura 24	Distribuição dos resultados da variável resposta Remoção para cada nível dos dois fatores estudados.....	104
Figura 25	Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento 1 (a) e do experimento 4 (b), de magnitude de 5000 X...	107
Figura 26	Espectro de infravermelho do precipitado do experimento.....	108
Figura 27	Espectro de infravermelho do precipitado do experimento 4.....	109
Figura 28	Difratograma de raio-x experimento 1.....	110
Figura 29	Difratograma de raio-x experimento 4.....	111
Figura 30	Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento com aumento de escala, de magnitude de 5000 X.....	116
Figura 31	Espectro de infravermelho do precipitado proveniente do experimento com aumento de escala.....	117
Figura 32	Difratograma de raio-x do precipitado proveniente do experimento com aumento de escala.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais resultados obtidos nos experimentos realizados por Feng, Aldrich e Tan (2000).....	28
Tabela 2	Resultados obtidos nos experimentos realizados por Kabdasli, Tunay e Orhon (1995)	32
Tabela 3	Resultados dos experimentos de precipitação química realizados com efluente real na pesquisa de Benatti, Tavares e Lenzi (2009)	33
Tabela 4	Resultados dos experimentos de precipitação química realizados em efluente sintético por Terai, Mikuni e Ikeda (2007)	36
Tabela 5	Reagentes utilizados nos testes preliminares de precipitação.....	43
Tabela 6	Proporções molares escolhidas para o planejamento 3 e suas respectivas fontes bibliográficas.....	49
Tabela 7	Dados sobre todas as coletas realizadas durante a pesquisa.....	59
Tabela 8	Características do efluente bruto objeto desta pesquisa.....	59
Tabela 9	Resultados dos testes preliminares (1º experimento do 1º teste)	60
Tabela 10	Resultados dos testes preliminares (2º experimento do 1º teste)	61
Tabela 11	Resultados dos testes preliminares: Remoção de Sulfato.....	62
Tabela 12	Dados da correção do pH do efluente bruto.....	64
Tabela 13	Faixa de pH para precipitação de hidróxidos e óxidos metálicos.....	75
Tabela 14	Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato.....	76
Tabela 15	Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato.....	77
Tabela 16	Teste de Tukey: Análise considerando variável resposta Remoção de sulfato.....	78
Tabela 17	Nova nomenclatura dos experimentos do Planejamento 01 que foram repetidos.....	80
Tabela 18	Resultados dos experimentos repetidos – melhores condições do planejamento 01.....	81
Tabela 19	Limites estabelecidos pelos órgãos ambientais, quando do licenciamento e outorga emitidos para a empresa em estudo, e parâmetros de lançamentos impostos pela Resolução n. 430/2011 do CONAMA.....	83
Tabela 20	Resultados planejamento experimental fatorial 02: 3x2.....	94

Tabela 21	Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato.....	95
Tabela 22	Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato.....	95
Tabela 23	Teste de Tukey: Análise considerando variável resposta remoção de sulfato.....	96
Tabela 24	Resultados planejamento experimental fatorial 03: 3x3.....	101
Tabela 25	Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato.....	103
Tabela 26	Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato.....	103
Tabela 27	Teste de Tukey: Análise considerando variável resposta Remoção de sulfato.....	104
Tabela 28	Caracterização completa dos tratados.....	106
Tabela 29	Dados coletados para a realização do balanço de massa para os elementos cálcio, alumínio e sulfato, na repetição dos experimentos 1 e 4.....	112
Tabela 30	Valores de cada termo da Equação 21 do balanço de massa para o cálcio, alumínio e sulfato, dos experimentos 1 e 4.....	113
Tabela 31	Resultados do experimento realizado com aumento de escala.....	115
Tabela 32	Resultados do experimento realizado cm o efluente pré tratado.....	119

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Planejamento experimental fatorial 1.....	45
Quadro 2	Planejamento experimental 2.....	49
Quadro 3	Planejamento experimental 3.....	50
Quadro 4	Resultados do planejamento experimental fatorial 1: 5x3x2.....	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	EFLUENTES COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO	20
3.2	LEGISLAÇÃO.....	21
3.3	TOXICIDADE DO ÍON SULFATO.....	23
3.4	REMOÇÃO DE SULFATO.....	24
3.4.1	Remoção de sulfato por meio de precipitação química com sais de bário e cálcio	27
3.4.2	Remoção de sulfato por meio de precipitação química da etringita	33
3.4.3	Considerações sobre a fundamentação teórica	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	LEVANTAMENTO DE DADOS DO PROCESSO INDUSTRIAL.....	40
4.2	COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	40
4.3	TESTES PRELIMINARES DE PRECIPITAÇÃO.....	40
4.4	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.5	TESTES DE PRECIPITAÇÃO.....	50
4.6	ANÁLISES DOS RESULTADOS.....	53
4.7	VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS.....	53
4.8	TESTES ADICIONAIS.....	53
4.9	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	55
4.9.1	pH	55
4.9.2	Sólidos totais, suspensos e dissolvidos	55
4.9.3	Demanda química de oxigênio (DQO)	55
4.9.4	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	56
4.9.5	Sulfato	56
4.9.6	Metais totais	56
4.10	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO.....	56

4.10.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDS).....	56
4.10.2	Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	57
4.10.3	Difração de raios-X (DRX).....	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	58
5.2	TESTES PRELIMINARES DE PRECIPITAÇÃO.....	60
5.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 1.....	63
5.3.1	Considerações sobre a produção de lodo.....	74
5.3.2	Análise estatística.....	76
5.3.3	Repetição dos experimentos nas melhores condições operacionais de remoção de sulfato.....	80
5.3.4	Caracterização dos precipitados.....	84
5.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 2.....	94
5.4.1	Análise estatística.....	95
5.4.2	Repetição do experimento na melhor condição operacional de remoção de sulfato	97
5.4.3	Caracterização do precipitado.....	98
5.5	PLANEJAMENTO FATORIAL 3.....	100
5.5.1	Análise estatística.....	102
5.5.2	Repetição dos experimentos nas melhores condições operacionais de remoção de sulfato	105
5.5.3	Caracterização dos precipitados.....	107
5.5.4	Balço de massa.....	112
5.6	TESTES ADICIONAIS.....	114
5.6.1	Experimento em escala de laboratório.....	114
5.6.2	Teste com efluente pré-tratado.....	118
6	CONCLUSÕES.....	119
	REFERÊNCIAS.....	121
	APÊNDICES.....	127

1 INTRODUÇÃO

Ácido sulfúrico e sulfatos são utilizados em diversas áreas industriais, como indústrias de fertilizantes, de produtos químicos, de corantes, de vidro, de fungicidas e inseticidas, de tratamento de superfície de alumínio, possuindo também aplicação em mineradoras, indústrias têxteis, de papel e celulose, dentre outras (LENS *et al.*, 1998; TAIT *et al.*, 2009). Em vista disso, grande parte dessas indústrias geram efluentes com altas concentrações de sulfato.

Embora considerado um ânion não tóxico (DOU *et al.*, 2017), inerte e não volátil (BENATTI; TAVARES; LENZI, 2009), o íon sulfato em altas concentrações contribui para o aumento da condutividade dos efluentes, inviabilizando o seu uso para águas industriais devido ao seu potencial de corrosão e incrustação (BOWELL, 2004). Em relação à água para o consumo humano, segundo o *International Network for Acid Prevention* (2003), o sulfato pode interferir no sabor e também apresentar efeitos laxativos no consumidor. Além disso, o lançamento de efluentes ricos em sulfatos de forma inapropriada ao ambiente está relacionada com o aumento da salinidade dos corpos hídricos e solos (GUIMARAES; LEAO, 2014).

Em virtude dessa problemática, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) regulamentou o lançamento de efluentes e a qualidade que o corpo receptor deve manter após receber o descarte aquoso (BRASIL, 2005; 2011), como será detalhado na seção 3.2 “*Legislação*”.

Diversas técnicas para a remoção de sulfato a partir de efluentes líquidos estão disponíveis na literatura, sendo a maioria com aplicações em efluentes oriundos de mineração. Essas são desenvolvidas para o tratamento de efluentes contendo metais tóxicos e com concentrações de sulfatos superiores a 2000 mg L⁻¹ (RUBIO; TESSELE, 2004) que podem alcançar valores em torno de 40 g L⁻¹ (MADZIVIRE *et al.*, 2009).

Embora sejam bem difundidas pesquisas envolvendo efluentes da indústria de mineração, pesquisas voltadas para o tratamento de efluentes provenientes de indústrias de tratamento de superfícies de alumínio, como o processo de anodização, os quais podem apresentar concentração de sulfato superior a 90 g L⁻¹, ainda são escassas na literatura.

Nesse contexto, a presente pesquisa foi desenvolvida com o intuito de investigar a viabilidade da remoção de sulfato do efluente da indústria de tratamento de superfície de alumínio (anodização) a partir de técnicas de precipitação química em meio aquoso, a qual constitui uma das melhores opções de tratamento de efluentes com elevadas concentrações desse íon.

Dessa forma, os resultados deste trabalho contribuem significativamente para a literatura da área, uma vez que é evidente a carência de trabalhos voltados à pesquisa de tratamento por precipitação química de efluentes reais que apresentam altas concentrações de sulfato.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a viabilidade técnica de remoção de íons sulfato a partir de efluente real, fornecido por uma indústria local, de tratamento de superfície de alumínio, por meio de processos de precipitação química.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar qual o melhor reagente para agir como agente precipitante na remoção de sulfato a partir do efluente real de composição complexa, utilizando para tanto, experimentos em batelada, organizados por meio de planejamento experimental fatorial;
- Investigar quais as melhores condições de ação do melhor agente precipitante, a partir de um planejamento experimental fatorial, também conduzido em batelada, com posterior caracterização completa do efluente bruto e do tratado;
- Averiguar a aplicabilidade das melhores condições obtidas no planejamento experimental fatorial, em um efluente real pré tratado;
- Averiguar a aplicação dessas melhores condições no efluente bruto, conduzido também em batelada, entretanto, em escala de laboratório;
- Adequar o efluente real aos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais, quando do licenciamento e outorga emitidos para a empresa em estudo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 EFLUENTES COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO

O sulfato é um ânion encontrado tanto em águas naturais, quanto em efluentes industriais, sendo nesse último, presente em altas concentrações dependendo do ramo industrial. São exemplos de indústrias que geram quantidades consideráveis de efluentes contendo sulfato: dessulfurização de gases de combustão (YU; LU; KANG, 2018), têxtil (KABDASLI; BILGIN; TUNAY, 2016), mineração (SILVA; CADORIN; RUBIO, 2010; SILVA; LIMA; LEÃO, 2012; TOLONEN *et al.*, 2016) e tratamento de superfícies de alumínio (ALVAREZ-AYUSO; NUGTEREN, 2005).

O sulfato também pode ser encontrado em resíduos aquosos provenientes de laboratórios de pesquisas nas universidades (BENATTI; TAVARES; LENZI, 2009), sendo, em termos de volume gerado, bem menor quando comparado às indústrias. Entretanto, estes efluentes laboratoriais possuem composição tão complexa e tóxica quanto efluentes industriais.

Além desses segmentos, o sulfato também pode ser encontrado em efluentes provenientes de aterros sanitários (TAIT *et al.*, 2009), efluentes também suscetível à tratamento para remoção de sulfato.

A ocorrência da geração de efluentes provenientes da atividade humana, contendo quantidades consideráveis de sulfato é, portanto, um fenômeno abrangente, presente em vários países do mundo.

As pesquisas mais frequentemente encontradas na literatura, concernentes à remoção de sulfato, referem-se a tratamentos de efluentes provenientes do setor minero-metalúrgico, uma vez que esse ramo industrial é o maior gerador de efluentes contendo sulfato, como afirmado por Johnson e Hallberg (2005). A mineração é um setor básico da economia, indispensável para o avanço do nível de vida e da sociedade moderna. Entretanto, esta atividade causa profundos impactos ambientais, em especial devido à geração de efluente proveniente da drenagem ácida de minas, o qual é característico por conter acidez variada, metais tóxicos e íons sulfato (RUBIO; TESSELE, 2004).

É interessante ressaltar que embora a indústria minero-metalúrgica gere efluente tóxico, principalmente pela presença de metais tóxicos, quando comparada à indústria de anodização, verifica-se que o efluente gerado nesse processo apresenta concentrações de sulfato superiores, que podem ultrapassar 90 g L⁻¹ (ALVAREZ-AYUSO; NUGTEREN, 2005).

A anodização é um processo eletroquímico que consiste na formação de uma película no alumínio, a qual se forma quando o metal entra em contato com uma solução ácida, formando o óxido de alumínio (Al_2O_3). Esse processo ampliou consideravelmente a aplicação do alumínio em produtos e usos onde antes esse não poderia ser utilizado (ALVAREZ-AYUSO; NUGTEREN, 2005; SARTOR, 2006).

Sartor (2006) menciona que a anodização além de apresentar o objetivo de produzir peças decorativas, também torna a peça de alumínio mais resistente à corrosão, abrasão e intemperismo, o que, conseqüentemente, aumenta a vida útil do material.

O efluente gerado após o processo de anodização do alumínio contém altos teores de íons sulfato, assim como valores muito baixos de pH (CHIMENOS *et al.*, 2006). Com o intuito de reutilizar o efluente ou, ainda, descartá-lo de forma apropriada, estes íons devem ser removidos, pois esse tipo de efluente pode causar não somente corrosão de tubulações, estruturas e equipamentos, como também impactos ambientais relacionados ao aumento de acidez de solos e corpos hídricos (BOWELL, 2004; INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION, 2003), propriedades organolépticas indesejáveis para o consumo, e quadros de diarreia, quando consumidos em elevadas concentrações, podendo levar à desidratação (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004).

3.2 LEGISLAÇÃO

Tendo em vista a necessidade de preservar os corpos hídricos, atualmente existem legislações que impõem limites máximos para alguns parâmetros de qualidade (biológicos, físicos e químicos) para o lançamento de efluentes.

Em relação à legislação vigente, concernente à concentração de sulfato, a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2005), estabelece a concentração máxima permitida de sulfato em corpos hídricos classe II, de 250 mg L^{-1} . Ou seja, o efluente a ser lançado deverá ter uma concentração tal que no corpo d'água a concentração total de sulfato não ultrapasse 250 mg L^{-1} . Esta Resolução não fixa valores máximos para o parâmetro cor, entretanto, estabelece que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor.

Em 2011, a Resolução n. 430, do CONAMA (BRASIL, 2011) foi lançada a fim de complementar e também alterar algumas informações da Resolução n. 357/2005. Além disso, essa Resolução também dispõe sobre as condições e os padrões que efluentes devem obedecer para serem descartados em corpos hídricos.

A Resolução n. 430/2011 do CONAMA disserta, ainda, sobre a possibilidade de um órgão ambiental competente estabelecer a carga poluidora máxima que o efluente deve apresentar para ser descartado de forma adequada em corpo receptor, como descrito no artigo 7º, no item “Seção I – Das Disposições Gerais”, que se encontra no CAPÍTULO II – DAS CONDIÇÕES E PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES dessa Resolução:

Art. 7º O órgão ambiental competente deverá, por meio de norma específica ou no licenciamento da atividade ou empreendimento, estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos, listadas ou não no art. 16 desta Resolução, de modo a não comprometer as metas progressivas obrigatórias, intermediárias e final, estabelecidas para enquadramento do corpo receptor (BRASIL, 2011).

O artigo 7º da Resolução n. 430/2011 CONAMA (BRASIL, 2011) deixa claro o porque da necessidade de um órgão competente elaborar uma regulamentação mais apropriada, visando uma melhor adequação dos parâmetros de lançamento, levando em consideração as particularidades da água residuária gerada em cada ramo industrial. E aqui surge a necessidade de mencionar sobre a resolução estadual, do Conselho Estadual do Meio Ambiente, a CEMA n. 70 de 2009, a qual dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para empreendimentos industriais. Ou seja, é a CEMA n. 70/2009 que determina que o licenciamento ambiental será estabelecido pelo Instituto Ambiental do Paraná. Ainda, certos parâmetros de lançamento, como DBO, DQO e sólidos suspensos, são estabelecidos por meio de outorga, emitido pelo Instituto das Águas do Paraná.

Apesar de não existir limites de lançamento para o íon sulfato nas resoluções n. 430/2011 CONAMA (BRASIL, 2011) e n. 70/2009 CEMA (BRASIL, 2009), existem parâmetros nessas resoluções que tem suas concentrações influenciadas pela presença de sulfato, por exemplo, o sulfeto (S^{2-}), limitado em $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ pela resolução 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011). O sulfato pode ser reduzido à sulfeto pela ação de bactérias anaeróbias, que, por sua vez, pode se combinar com hidrogênio para formar sulfeto de hidrogênio, conforme as seguintes reações químicas (METCALF; EDDY, 1991).



Sendo assim, o sulfato pode contribuir diretamente com a concentração de sulfeto no meio. Por fim, sabe-se ainda que o sulfato contribui com a concentração de sólidos totais

(INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION, 2003), e que exerce relativa toxicidade em certos microrganismos aquáticos como *Ceriodaphnia dubia* e *Daphnia magna* por exemplo (MOUNT *et al.*, 1997), sendo esse último um parâmetro de lançamento, especificado pela CEMA n. 70 de 2009, cuja reação à toxicidade do efluente é limitada em 16 fator de toxicidade para espécies de *Daphnias* (ftd).

3.3 TOXICIDADE DO ÍON SULFATO

Além de Mount *et al.* (1997), autores como Wang *et al.* (2016) e Davies (2007) também investigaram a toxicidade do íon sulfato em certos seres vivos. Wang *et al.* (2016) analisaram os efeitos tóxicos das concentrações de sulfato, em solução aquosa com dureza entre 101 mg L⁻¹ a 120 mg L⁻¹ em termos de CaCO₃, por meio de testes de toxicidade aguda e crônica, em diferentes espécies de organismos aquáticos. Para os testes de toxicidade aguda as concentrações de sulfato utilizadas foram: 3200 mg L⁻¹ para *Ceriodaphnia dubia*, uma espécie de crustáceo, 6400 mg L⁻¹ para *Lampsilis abrupta*, uma espécie de mexilhão e 12800 mg L⁻¹ para *Pimephales promelas*, uma espécie de peixe. Já nos testes de toxicidade crônica a concentração utilizada foi de 3200 mg L⁻¹ de sulfato, para todas as espécies. O crustáceo e o mexilhão se mostraram sensíveis a presença de sulfato em um curto período de tempo (sensibilidade aguda), e o peixe, dentre todos, foi o que apresentou maior sensibilidade crônica ao sulfato. Na pesquisa de Davies (2007), onde o organismo estudado foi um tipo de musgo, *Fontinalis Antipyretica*, muito comum na província de British Columbia - Canadá, a conclusão foi que o sulfato apresentou toxicidade ao organismo em concentrações acima de 1500 mg L⁻¹ em águas com dureza em torno de 19 mg L⁻¹ em termos de CaCO₃, sendo seu efeito tóxico significativamente reduzido em águas com dureza acima de 105 mg L⁻¹. Nesses dois trabalhos, os autores afirmam que a toxicidade do sulfato diminui com o aumento da dureza da água.

De acordo com a Resolução n. 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011), testes de toxicidade deverão ser realizados nos efluentes aquosos que serão descartados em corpos d'água, e estes testes deverão ser conduzidos em organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes (nível trófico produtor, consumidor ou decompositor). Testes de toxicidade são procedimentos em que uma, ou mais substâncias, são colocadas em contato com sistemas biológicos, e as respostas biológicas desses organismos teste são utilizadas para detectar ou avaliar possíveis efeitos adversos nos organismos, causados pela exposição a estas substâncias (LAITANO; MATIAS, 2006).

A resolução nacional n. 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011) não especifica quais testes de toxicidade, e em quais organismos esses testes deverão ser aplicados, já a legislação estadual, CEMA n. 70/2009, especifica que esses testes deverão ser conduzidos com os microrganismos *Daphnia Magna* e *Vibrio Fischeri*, e os respectivos valores máximos de toxicidade. É a partir desses valores especificados pela resolução CEMA n. 70/2009 que são limitados os parâmetros de lançamento para o ramo industrial “Tratamento de Superfície” por meio de licenciamento fornecido pelo Instituto Ambiental do Paraná.

A *Daphnia Magna* é um microcrustáceo, pertencente, portanto, ao nível trófico dos consumidores, encontrado em águas doces. A *Daphnia Magna* tem sido amplamente utilizada como indicador biológico em testes de toxicidade em efluentes (HEINLAAN *et al.*, 2008; LAITANO; MATIAS, 2006; MENDONÇA *et al.*, 2007; MOUNT *et al.*, 1997). Para ser descartado em corpos hídricos, o efluente tratado deve apresentar um fator de toxicidade máxima igual a 16 para esse microrganismo.

O microrganismo *Vibrio Fischeri* é uma bactéria oceânica luminescente, pertencente, portanto, ao nível trófico dos decompositores, também reportada em trabalhos como microrganismo adequado para estudos de ecotoxicidade (HEINLAAN *et al.*, 2008; MENDONÇA *et al.*, 2007). Para esse microrganismo, a toxicidade do efluente em questão deverá apresentar um fator no máximo igual a 8 ftbl – fator de toxicidade para bactérias luminescentes.

3.4 REMOÇÃO DE SULFATO

Como mencionado por Yu, Lu e Kang (2018) a remoção de íons sulfato a partir de efluentes líquidos é um problema complexo devido à alta solubilidade e estabilidade desses íons em solução aquosa. Pesquisas sobre tratamento de águas residuais, reportando diversas técnicas de remoção de sulfato são abundantes na literatura, e, a seguir, as principais técnicas serão discutidas.

A degradação biológica é uma técnica já estabelecida para a remoção de sulfato, sendo suas principais vantagens: baixa produção de lodo, remoção de metais, e sua recuperação, na forma de sulfetos. As desvantagens dessa técnica são grandes tempos de residência e a necessidade de grandes equipamentos para sustentar a reação, e, ainda, esse processo é eficiente apenas para concentrações baixas a moderadas de sulfato (SILVA; LIMA; LEÃO, 2012).

A remoção de sulfato por meio de separação por membranas também é um processo muito estudado, devido à sua larga aplicação em processos de dessalinização e reciclo de água.

Segundo *Bowell (2004)* os principais métodos de remoção de sulfato por meio de separação por membranas são: osmose inversa, eletrodialise e a ultrafiltração. Apesar de ser um processo com alta eficiência e com tempos de operação relativamente baixos, as desvantagens desses métodos, em escala industrial, seriam os custos, notadamente mais elevados, quando comparados a tratamentos convencionais (*FERNANDO et al., 2018*).

Outro processo muito estudado concernente à remoção de sulfato, e facilmente encontrado na literatura, é a adsorção. A remoção de sulfato por meio da adsorção já foi avaliada em diferentes materiais adsorventes, como: compostos a base de quitina, produzidos a partir de resíduo de camarão (*MORET; RUBIO, 2003*), fibra de coco ativada com cloreto de zinco (*NAMAASIVAYAM; SANGEETHE, 2008*); bagaço de cana (*MULINARI; SILVA, 2008*), entre outros.

Outro método também investigado na remoção do sulfato a partir de efluentes líquidos, é a troca iônica (*FENG; ALDRICH; TAN, 2000*). Estes dois últimos métodos, entretanto, assim como a separação por membranas, apresentam a problemática da incrustação/obstrução, nesse caso, nos sorventes, para os processos de adsorção, e nas resinas iônicas para o caso da troca iônica. Esse impasse também é agravado com o aumento da concentração de sulfato no meio, e, conseqüentemente, é necessária a frequente regeneração do leito, ou das quantidades de sorventes/resinas iônicas adicionadas ao sistema, no caso de processos em batelada (*SILVA; LIMA; LEÃO, 2012*).

Recentemente a eletrocoagulação foi testada para remoção de sulfato, a partir de efluente de mineração, pelos pesquisadores *Nariyan, Wolkersdorfer e Sillanpää (2017)*. Porém, nessa pesquisa concluiu-se que apenas o método da eletrocoagulação não era suficiente para reduzir o sulfato a limites aceitáveis, e por isso, em 2018, os pesquisadores tentaram novamente, sendo a diferença nessa nova tentativa a utilização de um pré-tratamento para a remoção de sulfato, por meio da precipitação com óxido de cálcio. A precipitação do sulfato com óxido de cálcio, adicionando a quantidade de óxido de cálcio necessária para elevar o pH do efluente para 12, removeu cerca de 87,7% do sulfato inicialmente presente. A remoção máxima de sulfato nesse efluente pré tratado, foi atingida para uma corrente com densidade de 25 mA.cm^{-2} , com eletrodos de alumínio e aço inoxidável, com configuração bipolar, reduzindo a concentração de sulfato de 13000 mg L^{-1} para 250 mg L^{-1} .

O método da coprecipitação, uma variação do processo de precipitação química, em que ocorre a remoção de espécies a partir de uma solução aquosa por meio de incorporação/agregação dessas em outras partículas de um precipitado (*WANG; HUNG; NAZIH, 2004*), também foi testado para remover íons sulfato a partir de uma solução aquosa,

pelos pesquisadores Silva, Cadorin e Rubio (2010). Nesse trabalho o cloreto de alumínio e o PAC foram os reagentes testados para promover a coprecipitação do ânion. Os melhores resultados alcançados foram para o reagente cloreto de alumínio, pois, segundo os autores, esse sal fornece íons de alumínio ao meio, com maior reatividade. Constatou-se ainda, que a coprecipitação do sulfato depende fortemente do pH, da razão mássica entre os reagentes e o sulfato, e do tempo. Ao utilizar o cloreto de alumínio foi possível alcançar uma remoção de sulfato maior que 80% (concentração inicial de 1800 mg L⁻¹ de sulfato) para as seguintes condições: pH igual a 4,5, razão mássica entre o reagente e o sulfato igual a 7:1 e o tempo igual a 10 minutos. Para o PAC a eficiência na remoção alcançada foi de 64%, para uma razão mássica entre o PAC e o sulfato igual a 10:1.

Apesar de haver certas desvantagens, como alta geração de lodo, a remoção de sulfato por meio da precipitação química foi o método considerado mais promissor para tratar efluente real contendo alta concentração de sulfato, devido, não só à complexidade da composição do efluente real, mas também pelas altíssimas concentrações de sulfato do mesmo.

A precipitação química é utilizada para remoção de constituintes iônicos a partir de um meio líquido, por meio da adição de contra íons para reduzir a solubilidade do que se quer remover. É principalmente utilizado na remoção de cátions metálicos, mas também para a remoção de ânions como o sulfato. As vantagens da precipitação química é o baixo custo de investimento, quando comparado aos métodos de remoção de sulfato anteriormente citados, além da simples operação. Suas principais desvantagens são os custos dos agentes químicos que serão utilizados, dependendo de qual precipitante será escolhido, além dos custos com o descarte do lodo que é produzido (WANG; HUNG; NAZIH, 2004).

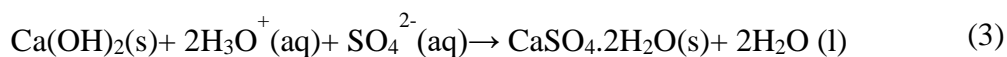
Algumas fases mineralógicas como: etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) (FERREIRA; LIMA; LEÃO, 2011), jarosita ($(\text{Me}^+) \text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z$), em que Me^+ representa um cátion metálico de carga +1 (FERREIRA; LIMA; LEÃO, 2011), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (TERAI; MIKUNI; IKEDA, 2007), sulfato de cálcio anidro (CaSO_4) e hemidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) (BENATTI; TAVARES; LENZI, 2009), barita (BaSO_4) (SWANEPOEL, 2011) e sulfato de chumbo (PbSO_4) (KABDASLI; TUNAY; ORHON, 1995), já foram avaliadas como precipitados os quais removem sulfato da solução aquosa concomitante à sua formação. A seguir serão discutidos os principais trabalhos disponíveis na literatura relacionados à remoção de sulfato a partir da precipitação química, sendo esta discussão dividida em dois grandes grupos: a remoção de sulfato por meio de precipitação química com sais de bário e cálcio e a remoção de sulfato por meio de precipitação química da etringita.

3.4.1 Remoção de sulfato por meio de precipitação química com sais de bário e cálcio

Muitos pesquisadores testaram a remoção de sulfato por meio da precipitação química em virtude da formação do sulfato de cálcio e do sulfato de bário. Comparado ao sulfato de bário, a eficiência na remoção do sulfato, por meio da formação do sulfato de cálcio, não é alta, devido a sua solubilidade em solução aquosa. Enquanto o produto da solubilidade (Kps) do sulfato de bário é $1,14 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C ($2,66 \text{ mg L}^{-1}$), o produto da solubilidade do sulfato de cálcio é $5,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C (694 mg L^{-1}). Salienta-se ainda que esse valor de Kps pode sofrer influências da composição do meio e da força iônica da solução aquosa (TAIT *et al.*, 2009), ou seja, a solubilidade do sulfato de cálcio pode ser ainda maior dependendo do meio em que se encontra.

No entanto, a remoção de sulfato por meio da formação do sulfato de cálcio é largamente utilizada devido ao baixo custo dos agentes precipitantes, além da segurança, uma vez que cálcio residual no efluente tratado não oferece riscos tanto para o ser humano quanto ao ambiente, em comparação aos ions bário.

A precipitação de sulfato em razão da formação do sulfato de cálcio, e suas variações hidratadas, pode ser promovida pela adição de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), Equação 3, carbonato de cálcio (CaCO_3), Equação 4, ou óxido de cálcio (CaO), Equação 5, ao efluente, até que seja atingida a saturação do sulfato de cálcio (BOWELL, 2004; GUIMARÃES, 2016). Além desses, cloreto de cálcio também foi reportado na literatura por Benatti, Tavares e Lenzi (2009), como um agente precipitante para remoção de sulfato a partir de uma fase líquida, por meio da precipitação do sulfato de cálcio anidro, Equação 6 e sulfato de cálcio hemidratado Equação 7.



O trabalho de Feng, Aldrich e Tan (2000) é um exemplo de pesquisa em que se avaliou o tratamento de efluente de mineração, a partir de precipitação com hidróxido de cálcio. Nesse caso, os pesquisadores ainda testaram processos de troca iônica após a precipitação, em resinas

catiônicas e aniônicas. Na etapa de precipitação química com hidróxido de cálcio, os pesquisadores monitoraram a concentração de diversos metais conforme o aumento do pH do meio, assim como também a concentração de alguns ânions como o sulfato. Os resultados mais relevantes estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais resultados obtidos nos experimentos realizados por Feng, Aldrich e Tan (2000)

pH	[Al ³⁺] ppm	[Ba ²⁺] ppm	[Ca ²⁺] ppm	[SO ₄ ²⁻]ppm
1,65	249	0,0749	300	6305
4,40	168	0,0580	557	4830
5,70	139	0,0441	641	4329
6,90	3,40	0,0341	720	3425
8,10	0,27	0,0281	823	3353
9,10	0,09	0,0224	875	3211
10,10	2,59	0,0216	915	3185
11,15	5,94	0,0201	989	3158
12,50	2,55	0,0100	466	1381

Como é possível observar na Tabela 1, a concentração de sulfato diminuiu com o aumento do pH, com adição de hidróxido de cálcio. Segundo os autores, houve, possivelmente, a saturação de sulfato de cálcio, o qual precipitou juntamente com hidróxidos metálicos, agindo como sementes de cristalização e co precipitação. O bário precipitou na forma de sulfato de bário. Os autores ainda salientam que, no pH igual a 12,5, as concentrações de cálcio e sulfato diminuiram acentuadamente, concomitantemente à diminuição de íons de alumínio, sendo isto atribuído à possível formação da etringita.

Nessa perspectiva, Geldenhyus *et al.* (2003) se basearam nas Equações 3 e 4 ao utilizar carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio para neutralizar e remover sulfato a partir de água residuária de mineração. Além desse processo, os pesquisadores avaliaram ainda o efeito da adição de cloreto de polialumínio na formação dos precipitados. O efluente analisado nessa pesquisa continha 3000 mg L⁻¹ de sulfato, produzido de forma sintética, além de alguns metais. Inicialmente houve a neutralização do efluente com carbonato de cálcio, o que gerou CO₂ e elevou o pH de 2,10 para 7,20, promovendo uma redução na concentração de sulfato, para 1890 mg L⁻¹. Após isso, adicionou-se o PAC e em seguida o hidróxido de cálcio, elevando o pH a 12, e, conseqüentemente, precipitando hidróxido de magnésio e gipsita. Por fim, o CO₂

produzido na primeira etapa foi reintroduzido no processo, sendo injetado ao efluente para recuperação do carbonato de cálcio, e, assim, uma eficiência na remoção de 63,5 % foi alcançada.

Maree *et al.* (2004) também investigaram o uso do carbonato de cálcio na neutralização de água de mineração, objetivando a remoção de sulfato e a oxidação do ferro. O efluente utilizado nestes experimentos foi produzido sinteticamente, contendo inicialmente 15000 mg L⁻¹ de sulfato, 5000 mg L⁻¹ de ferro e pH 2,2. Após a adição de carbonato de cálcio e aeração no sistema, a concentração de sulfato foi reduzida a 2600mg L⁻¹ pela formação de gipsita e a concentração de ferro final e pH final, foram 10 mg L⁻¹ e 7, respectivamente.

Potgieter-Vermaak *et al.* (2005) avaliaram o uso de calcário, dolomita e FlyAsh (FA), um resíduo industrial originado na queima do carvão em termelétricas, como pré-tratamento de efluente ácido de mineração. Os autores utilizaram um efluente sintético contendo 6000 mg L⁻¹ de sulfato, e, pH igual a 1,2. Dentre os três agentes precipitantes estudados, a dolomita e o FA foram os mais econômicos. O FA (composição: 4,1% de CaO; 1,1 % MgO; 52,6% de SiO₂ e 34,6% de Al₂O₃) foi o mais eficiente e reduziu a concentração de sulfato para cerca de 1300mg L⁻¹ contra 1800mg L⁻¹, obtido utilizando calcário (composição: 55,3% de CaO; 0,8 % MgO; 0,5% de SiO₂ e 0,3% de Al₂O₃), e 2160mg L⁻¹, alcançado pela utilização da dolomita (composição 29,1% de CaO; 17,6 % MgO; 3,3% de SiO₂ e 0,9% de Al₂O₃). Os sólidos formados nesses processos continham basicamente gipsita, sendo observada também a presença de etringita no lodo formado durante o processo em que o FA foi utilizado.

Outro trabalho que também empregou o resíduo industrial originado na queima de carvão foi o de Madzivire *et al.* (2009), no qual foi avaliado o tratamento de efluente ácido de mineração. O resíduo industrial originado na queima de carvão utilizado nesse trabalho, também denominado de Fly Ash (FA), possui como principais constituintes o dióxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃) e o óxido de cálcio (CaO). Os autores afirmam que o FA é uma alternativa promissora devido ao baixo custo, e as grandes quantidades disponíveis. Os resultados obtidos nessa pesquisa foram satisfatórios uma vez que o FA foi capaz de neutralizar o efluente ácido e também de remover elementos tóxicos. Aproximadamente 80 a 90 % de sulfato foi removido ao adicionar FA em um efluente real, com pH igual a 2,48, contendo inicialmente 42862 mg L⁻¹ de sulfato, 8158 mg L⁻¹ de ferro e 473 mg L⁻¹ de alumínio. Os experimentos também foram realizados em um efluente neutro de mineração, com pH inicial igual a 6,85. No entanto, o tratamento com FA não resultou em remoção significativa de sulfato, em experimentos com pH final, igual ou menor que 10, mas, para experimentos em que o pH

final alcançou valores superiores a 11, observou-se uma eficiência na remoção de sulfato maior que 70%.

Tait *et al.* (2009) avaliaram o uso de técnicas de precipitação para remover sulfato de efluente proveniente de um aterro, onde antes funcionava uma mineração. Esse aterro recebia principalmente resíduos sólidos gerados em Sydney, na Austrália, e o efluente gerado continha concentrações de sulfato maiores que 1 g L^{-1} além de altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos. Os pesquisadores avaliaram a remoção de sulfato por meio da adição de sementes de gipsita em sistemas contendo: apenas o efluente; o efluente e cloreto de cálcio; efluente, sais de potássio, alumínio e ferro e hidróxido de cálcio; efluente e hidróxido de cálcio, em pH igual a 7 e 9; efluente e sementes de gipsita recirculada do processo; e, o efluente sem adição de sementes de gipsita (experimento controle). Os autores afirmam que em todos estes sistemas os cristais precipitados eram majoritariamente gipsita, e, para valores de pH mais elevados, houve também a precipitação de hidróxidos. As amostras dos efluentes utilizados nessa pesquisa continham inicialmente entre $1,1\text{ g L}^{-1}$ e $3,8\text{ g L}^{-1}$, e devido as suas impurezas, para uma remoção eficiente de sulfato, os autores afirmam que é necessário adicionar íons de cálcio em excesso ao sistema, por exemplo, 10 g L^{-1} de Ca^{2+} para alcançar concentrações de sulfato próximas a 250 mg L^{-1} .

Tolonen *et al.* (2014) testaram a eficiência de quatro subprodutos da calcinação do calcário na neutralização de água acida de mineração, e compararam os resultados com os obtidos utilizando para a neutralização óxido de cálcio e hidróxido de cálcio. A quantidade de cada agente neutralizante adicionada foi a necessária para elevar o pH do efluente (real) de 2,6 para 9,5. O óxido e o hidróxido de cálcio apresentaram uma eficiência na remoção de sulfato de mais de 60%, removendo também aproximadamente 99% dos metais (Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn). Quanto aos subprodutos testados, provenientes da calcinação do calcário, estes apresentaram resultados tão satisfatórios quanto, removendo também quase totalmente os metais, e aproximadamente 60% de sulfato.

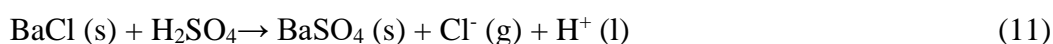
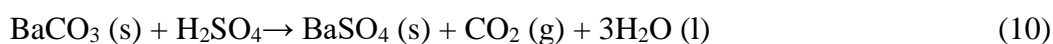
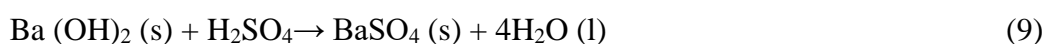
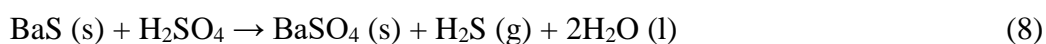
Tolonen, Ramo e Lassi (2015) avaliaram a remoção de sulfato mais uma vez, sendo o foco, no entanto, a influência de íons magnésio na eficiência dessa remoção. Os experimentos foram conduzidos novamente com efluente real, contendo 9310 g L^{-1} de sulfato e 2170 g L^{-1} de magnésio. Hidróxido de cálcio dissolvido em água ultrapura foi adicionado ao efluente em quantidades apropriadas para elevar o pH para 9,6 ou 12,5, dependendo do experimento. O tratamento realizado com pH igual a 9,6 não foi eficiente na remoção de sulfato, isto porque, nesse pH, não há precipitação do magnésio como hidróxido de magnésio, sendo assim o magnésio predomina em solução na forma de sulfato de magnésio, o qual possui solubilidade

maior que o sulfato de cálcio. Dessa forma, devido ao efeito do íon comum, a solubilidade do sulfato de cálcio aumenta com a presença de íons magnésio. Para pH igual a 12,5 isto não ocorre, pois nesse pH o magnésio precipita na forma de hidróxido de magnésio, e então os íons sulfato ficam livres para precipitar na forma de sulfato de cálcio. Sendo assim, a remoção de íons sulfato foi eficiente (84%) em pH igual a 12,5 uma vez que se comprovou a influência da presença de íons magnésio na precipitação do sulfato de cálcio, o qual nesse valor de pH precipita na forma de hidróxido.

Apesar de ser tóxico ao ser humano e ao ambiente, além de apresentarem alto custo, os sais de bário não podem ser descartados como uma opção para o tratamento de efluentes com altas concentrações de sulfato, pois ao serem utilizados na precipitação de sulfato podem assegurar uma concentração residual baixa no efluente tratado, e, ainda, a geração de lodo é consideravelmente menor quando comparado aos compostos de cálcio, por exemplo.

A remoção de sulfato por meio da precipitação química utilizando sais de bário foi demonstrada pela primeira vez há mais de 40 anos por Kun (1972). Em sua pesquisa, Kun avaliou a remoção de sulfato a partir de efluente de mineração utilizando para tanto carbonato de bário (BaCO_3).

Para a formação da barita, o sulfeto de bário (BaS), o hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) e o carbonato de bário (BaCO_3) (INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION, 2003) podem ser utilizados. As reações de formação dos precipitados estão descritas nas Equações 8 a 10. O bário na forma de cloreto de bário dihidratado (Equação 11) também foi referido na literatura (BENATTI; TAVARES; LENZI, 2009; KABDASLI; TUNAY; ORHON, 1995) como possível agente precipitante.



Uma das principais desvantagens que Kun (1972) reconheceu em seu projeto, foi a necessidade do fornecimento de íons de bário dissolvidos na solução em quantidades acima do requerido estequiometricamente, para uma remoção quase que completa do sulfato.

Com isso em vista, Swanepoel (2011) em sua pesquisa de mestrado resolveu testar a remoção de sulfato a partir de efluente de mineração, utilizando para tanto carbonato de bário para precipitação de sulfato de bário, dosado e, quantidade estequiométrica, e não em excesso.

Para sobrepor o problema da baixa dosagem de bário ao sistema, o pesquisador adicionou ao efluente, sementes de gipsita, que inclusive auxiliava na dissolução do carbonato de bário, pois, o sulfato se liga preferencialmente ao bário e o cálcio ao carbonato. O pesquisador concluiu que quando a razão bário sulfato utilizada está abaixo da razão estequiométrica, apenas uma remoção parcial de sulfato é alcançada. Acima da razão estequiométrica há a problemática de bário residual em solução, e por isso, a quantidade estequiométrica em conjunto com a adição de sementes de gipsita é a melhor opção, sendo esta capaz de remover até 95% do sulfato presente em solução.

Kabdasli, Tunay e Orhon (1995) investigaram a remoção de sulfato a partir de um efluente gerado em indústria têxtil, proveniente de um processo de coloração. O estudo foi realizado em duas etapas sendo a primeira etapa referente à avaliação da conversão das espécies contendo enxofre, para sulfito ou sulfato, utilizando para tanto peróxido de hidrogênio (H_2O_2), permanganato de potássio ($KMnO_4$) e hipoclorito de sódio ($NaClO$). Na segunda etapa realizou-se a precipitação do sulfato utilizando como agentes precipitantes compostos contendo cálcio, bário e chumbo. Na Tabela 2 estão apresentados os principais parâmetros dos experimentos realizados na pesquisa e seus respectivos resultados.

Tabela 2 - Resultados obtidos nos experimentos realizados por Kabdasli, Tunay e Orhon (1995)

Amostra	Agente Precipitante	Dosagem g L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻]inicial (mg L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻]final (mg L ⁻¹)	Remoção %
A	Ca(OH) ₂	9,14	9125	7730	15
B	Ca(OH) ₂	6,23	8080	7460	8
B	Ca(OH) ₂	10,54	8080	6595	18
C	Ca(OH) ₂	6,29	8160	5900	28
D	Ca(OH) ₂	5,71	7410	5040	33
E	Ca(OH) ₂	7,94	6870	6825	-
E	Ca(OH) ₂	10,59	6870	4925	28
E	CaCl ₂	23,14	6870	5750	16
E	BaCl ₂	15,63	6870	480	93
E	Pb(NO ₃) ₂	26,05	6870	<1	100

Como é possível observar na Tabela 2, a remoção máxima atingida pelos compostos contendo cálcio foi 30%, enquanto os sais de bário e chumbo promoveram quase que remoção completa do sulfato.

E por fim, uma das pesquisas que mais contribuíram para o presente trabalho foi aquela de Benatti, Tavares e Lenzi (2009), que avaliou a remoção de sulfato utilizando cloreto de cálcio e de bário, como agentes precipitantes. Nesse caso o efluente testado foi gerado no laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental, da Universidade Estadual de Maringá, enquanto esse estava em operação, em diferentes períodos. Avaliou-se inicialmente a precipitação de sulfato com a variação do pH, no intervalo de 2 a 8, em efluente bruto, e pequenas alterações na concentração de sulfato foram observadas. Sendo assim, o pH 4 foi escolhido para dar continuidade aos experimentos de oxidação, uma vez que esse é o pH utilizado para a realização da oxidação pelo reagente Fenton (objeto de patente). A Tabela 3 apresenta os melhores resultados obtidos na remoção do sulfato na pesquisa de Benatti, Tavares e Lenzi (2009).

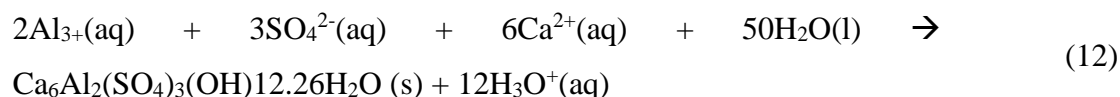
Tabela 3 - Resultados dos experimentos de precipitação química realizados com efluente real na pesquisa de Benatti, Tavares e Lenzi (2009)

Amostra	[SO ₄ ²⁻] inicial (g/L)	[Ba ²⁺]:[SO ₄ ²⁻]	Remoção	[Ca ²⁺]:[SO ₄ ²⁻]	Remoção
			utilizando íons de (%) Bário		utilizando íons de (%) Cálcio
1 – Bruto	142	0,39	61,4	1,35	>99
2 – Bruto	151	0,37	52,4	1,26	>99
1 – Oxidada	152	0,37	50,1	1,26	>99
2 – Oxidada	164	0,34	61,2	1,17	>99

A conclusão obtida nessa pesquisa foi que a remoção de sulfato depende da concentração do agente precipitante, sendo que a remoção máxima foi obtida para uma concentração de 80 g L⁻¹ de íons de cálcio e também de bário, como demonstrado na Tabela 3. Além disso, nesse caso, a oxidação Fenton não mostrou influência significativa no processo de precipitação.

3.4.2 Remoção de sulfato por meio de precipitação química da etringita

Segundo Alvarez-Ayuso e Nugteren (2005), a etringita é um mineral que ocorre naturalmente em ambientes alcalinos como um mineral secundário proveniente de sedimentos ígneos ricos em cálcio. Ainda segundo os autores, a etringita pode ser chamada de sulfoaluminato de cálcio hidratado, devido aos grupos funcionais presentes na molécula, como pode ser observado na reação de formação da etringita (Equação 12).



O estudo sobre a formação da etringita tem sua importância na área de materiais para construção civil, uma vez que é um dos principais constituintes da matriz formadora de cimentos sulfoaluminatos (ZHOU; GLASSER, 2001), além de possuir a habilidade de se comportar como hospedeiro de metais poluentes, podendo imobilizar ambos cátions e ânions, por meio de mecanismos de sorção e substituição (GOUGAR; SCHEETZ; ROY, 1996).

Devido a estas características supracitadas, a remoção de íons sulfato a partir de efluente ácido de anodização por meio da precipitação da etringita se torna um método promissor, pois esse efluente além de possuir altas concentrações de sulfato, apresenta certa quantidade de alumínio, o qual é perdido da peça a ser anodizada, para os banhos de enxague, durante o processo de anodização (ALVAREZ-AYUSO, 2009). Dessa forma, a formação da etringita é facilitada, sendo necessária a adição de íons de alumínio, apenas para complementação, e íons de cálcio, os quais ao serem adicionados ao sistema, já tornam o meio líquido alcalino, condição essencial para a precipitação da etringita.

A remoção de sulfato por meio da precipitação da etringita já foi reportada na literatura como um método de precipitação não convencional, visto que, esse tipo de precipitação é uma modificação da precipitação da cal, em meios alcalinos, contendo íons de alumínio e sulfato, necessários para a formação da molécula de etringita (KABDASLI; BILGIN; TUNAY, 2016; TOLONEN *et al.*, 2016).

A precipitação da etringita foi proposta em 1999, por Smit, mediante um processo denominado Savannah Mining (SAVMIN). Nesse processo ocorre inicialmente uma etapa de pré tratamento, composta por três estágios, em que é adicionado hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) até pH igual a 12, para posterior remoção de metais na forma de hidróxidos. Na etapa seguinte ocorre a remoção da gipsita formada por meio de cristalização, e então, é adicionado ao sistema hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) para formação da etringita insolúvel. Para finalizar, injeta-se dióxido de carbono (CO_2) no sistema, para diminuir o pH antes do descarte, levando à precipitação de carbonato de cálcio puro (CaCO_3). A etringita sintetizada no processo pode ainda ser dissolvida em ácido sulfúrico para recuperação do hidróxido de alumínio (BOWELL, 2004).

Existe ainda o processo CESR, *Cost Effective Sulfate Removal*, processo análogo ao SAVMIN, tendo como diferença, no entanto, a fonte de alumínio utilizada. No processo

SAVMIN a fonte de alumínio utilizada é o hidróxido de alumínio, já no processo CESR o alumínio é proveniente de um reagente mais barato, oriundo da indústria cimenteira. E ainda, o processo CESR não recicla a etringita, como o processo SAVMIN (INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION, 2003).

Como pode ser observado pela reação química (8), a estequiometria para formação da etringita é de 1 $[\text{SO}_4^{2-}]$: 0,67 $[\text{Al}^{3+}]$: 2 $[\text{Ca}^{2+}]$, e foi esta razão que os autores Alvarez-Ayuso e Nugteren (2005) utilizaram em sua pesquisa para estudar a viabilidade de remover sulfato de um efluente ácido proveniente de banhos de enxague do processo de anodização, contendo inicialmente aproximadamente 90 g L^{-1} de sulfato e 10 g L^{-1} de alumínio. Os autores observaram que a condição ótima para precipitar a etringita foi na temperatura de 60°C e para valores de pH próximos a 12, e as fontes utilizadas para fornecer íons de cálcio foram óxido de cálcio e aluminato de cálcio. Como o foco do trabalho não era o tratamento do efluente de anodização, e sim a síntese da etringita, não foi mencionado a eficiência na remoção de sulfato sob estas condições, embora os autores afirmem que 90% do alumínio, inicialmente presente no sistema, foi removido.

Nunes *et al.* (2004) avaliaram a remoção de sulfato por meio da precipitação na forma de etringita a partir de três tipos de efluentes: sintético, drenagem acida de mina natural e drenagem acida de mina previamente tratado por neutralização com cal e flotação por ar dissolvido (FAD). Os pesquisadores realizaram otimização do processo de remoção do sulfato por precipitação da etringita variando o pH e as razões molares entre o cálcio e sulfato e entre alumínio e sulfato. A remoção máxima de sulfato, 98%, foi alcançada para as condições: pH igual a 12, e as razões molares $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 4 e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 0,67, considerando um efluente com concentração inicial de sulfato de 1700 ppm.

Terai, Mikuni e Ikeda (2007) avaliaram a síntese da etringita, a partir de soluções sintéticas, variando a razão molar $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{Al}^{3+}]$, sendo o objetivo dessa pesquisa a melhor compreensão de como a etringita é formada e sua estabilidade de acordo como pH. Os experimentos consistiram na adição de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), em diversas quantidades, a uma solução de sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, de forma que razões molares $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{Al}^{3+}]$ igual a 1,0 até 5,0 fossem atingidas. Na Tabela 4 estão resumidas as condições utilizadas para síntese de etringita e seus respectivos resultados.

Tabela 4 - Resultados dos experimentos de precipitação química realizados em efluente sintético por Terai, Mikuni e Ikeda (2007)

Experimento	[Ca ²⁺]:[Al ³⁺]	[Ca ²⁺]:[SO ₄ ²⁻]	[Al ³⁺]:[SO ₄ ²⁻]	pH	Fase cristalina
1	1,0	0,67	0,67	9,79	G
2	1,5	1,00	0,67	9,93	E, G, C
3	2,0	1,33	0,67	12,52	E, C
4	2,5	1,67	0,67	12,61	E, C
5	3,0	2,00	0,67	12,72	E, C
6	3,5	2,33	0,67	12,67	E, C
7	4,0	2,67	0,67	12,73	E
8	4,5	3,00	0,67	12,72	E
9	5,0	3,33	0,67	12,73	E, C

Nota:(G) Gipsita; (C) Calcita; (E) Etringita.

Como é possível observar pela Tabela 4, há a formação da etringita a partir do pH igual a 9,93, e quando os reagentes são adicionados na quantidade estequiométrica para a formação da etringita, calcita também é formada. A etringita foi formada em fase única nos experimentos 7 e 8, o que o autor atribuiu às altas concentrações de cálcio no meio.

Ferreira, Lima e Leão (2011) investigaram a remoção de sulfato de solução aquosa a partir da formação e consequente precipitação dos minerais jarosita e etringita. Segundo os autores, a remoção de sulfato a partir da precipitação da etringita mostrou-se a melhor opção quando comparada à remoção de sulfato a partir da formação da jarosita, a qual, em meio ácido, é pouco efetiva, devido à cinética desfavorável nas condições das temperaturas estudadas (70, 80, 85 e 90°C). Os experimentos para a remoção de sulfato a partir da precipitação da etringita foram conduzidos em batelada, em uma solução aquosa contendo uma concentração inicial de 1480 mg L⁻¹ de sulfato, e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e de alumínio (Al(OH)₃) foram utilizados para o fornecimento dos íons necessários para a formação da etringita. Nestes experimentos avaliou-se a influência da temperatura, em pH alcalino, e os pesquisadores concluíram que a temperatura não tem efeito significativo na remoção de sulfato a partir da formação da etringita em meio aquoso. Analisou-se ainda, a influência das concentrações dos cátions metálicos necessários para a formação da etringita, e os autores afirmam que para quaisquer concentrações acima dos valores estequiométricos, isto é, a razão molar [SO₄²⁻]:[Ca²⁺]:[Al³⁺] igual a 1,0;2,0;0,67, a eficiência na remoção do sulfato pode atingir valores

superiores a 93% (concentrações finais de sulfato inferiores a 100 mg L^{-1} , considerando concentração inicial de 1480 mg L^{-1}).

Tolonen *et al.* (2016) analisaram a remoção de sulfato de efluente de mineração a partir da precipitação da etringita e, além disso, avaliaram a utilização do precipitado como um sorvente para remoção de arsênio. A concentração de sulfato, inicialmente 1400 mg L^{-1} foi reduzida de 85 a 90 %, utilizando para tanto as razões entre o cálcio e o sulfato de aproximadamente 1,4 e entre alumínio e sulfato de aproximadamente 0,4, portanto, ambas abaixo da razão estequiométrica necessária para formação da etringita. Análises de DRX no precipitado confirmaram que 89 a 91% do sólido era constituído de etringita e 9 a 11% de calcita. Quanto à remoção de arsênio utilizando esse precipitado, alcançou-se uma eficiência de 86 a 96% com uma quantidade de 1 g L^{-1} de sorvente.

Janneck *et al.* (2012) trabalharam com um efluente de mineração, denominado pelos autores de *Adit 714*, o qual continha inicialmente 3910 mg L^{-1} de sulfato, 280 mg L^{-1} de cálcio e 230 mg L^{-1} de alumínio e pH igual a 2,5. Esse efluente foi inicialmente tratado com hidróxido de cálcio para ajustar o pH para 10, levando à precipitação de metais. O lodo contendo os metais foi removido por filtração, e o sobrenadante continha 2910 mg L^{-1} de sulfato. Nesse sobrenadante adicionou-se mais hidróxido de cálcio para elevar o pH para 11,5, e logo após adicionou-se a fonte de alumínio, sendo que foram testados 6 produtos comerciais diferentes como fonte de alumínio. Dentre estes seis produtos testados, os melhores resultados obtidos foram para os produtos *Istra 50*, contendo 50-53% de Al_2O_3 , e o *CA S44*, contendo 53-56% de Al_2O_3 . Para o primeiro, a concentração de sulfato foi reduzida para 10 mg L^{-1} , e as concentrações finais de cálcio e alumínio foram 618 e 770 mg L^{-1} , respectivamente, e o pH final de 11,5. Para o *CA S44* as concentrações finais foram: 12, 215 e 227 mg L^{-1} de sulfato, cálcio e alumínio, respectivamente, e o pH final de 11,5.

Guimarães (2016), em sua tese de doutorado, investigou a viabilidade técnica da remoção de íons sulfato a partir de solução aquosa por meio da precipitação do hidróxido duplo lamelar (HDL) e do hidróxido duplo do tipo etringita. Os ensaios foram realizados pelo método da coprecipitação, conduzidos em batelada e também em sistema contínuo. Os agentes precipitantes foram adicionados em quantidades estequiométricas na solução sintética, a qual continha inicialmente 1800 mg L^{-1} de sulfato, e foi analisada a eficiência na remoção de sulfato em função do tempo de reação, temperatura e pH do meio.

Nos ensaios conduzidos em batelada, as variáveis tempo e temperatura, não mostraram ter influência significativa no processo, sendo que, segundo a autora, a etringita se formou em menos de uma hora de contato entre os reagentes, e nos experimentos com variação da

temperatura (35, 50 e 70 °C) as concentrações finais de sulfato no sobrenadante foram muito próximas. O pH do meio se mostrou um importante variável na precipitação da etringita, a eficiência máxima alcançada foi de 90% para valores de pH maiores ou igual a 10. Para a remoção de sulfato a partir da precipitação do HDL, a eficiência máxima alcançada foi de 75% para valores de pH entre 4 e 12, as variáveis temperatura (35°C e 70°C) e tempo, também não exercem grandes influencias na eficiência da remoção, ao contrário do pH, que precisou ser mantido acima de 4. Em relação aos experimentos conduzidos em sistema contínuo, os resultados foram comparáveis áqueles dos ensaios em batelada.

Dou *et al.* (2017) investigaram a remoção de sulfato pela precipitação da etringita utilizando para tanto um efluente sintético, contendo 2304 mg L⁻¹ de íons sulfato e 2304 mg L⁻¹ de íons de cálcio. Nesta pesquisa foram estudadas a influência de três variáveis, avaliadas em três níveis cada: a razão [Ca]:[S] foi avaliada nos níveis 1, 3 e 5, a razão [Al]:[S] nos níveis 0,5, 1,5 e 2,5, e o pH foi avaliado nos níveis 10, 11 e 12. Para ajustar as razões molares [Ca]:[S] e [Al]:[S] foram utilizados os sais cloreto de cálcio, e cloreto de alumínio hexa hidratado. Os resultados desses experimentos foram analisados por meio da metodologia de superfície de resposta, a qual indicou as seguintes melhores condições, para remoção de sulfato de 99,7%: [Ca]:[S] igual a 3,20, [Al]:[S] igual a 1,25, e pH igual a 11,3. Os pesquisadores repetiram os experimentos nessas exatas condições para verificar o ajuste do modelo estatístico aos dados, e obtiveram uma remoção de sulfato de 99,67%, concluindo assim que houve um ajuste adequado do modelo estatístico aos resultados experimentais. Após verificarem as melhores condições de remoção de sulfato a partir da formação da etringita, os pesquisadores ainda avaliaram a influência de íons magnésio nesse processo, e, assim, atestaram que íons magnésio exercem efeito inibitório significativo na remoção de íons sulfato, sendo esse processo de inibição explicado pelo modelo de Monod.

Yu, Lu e Kang (2018) utilizaram o método da precipitação química para remover sulfato de efluente de dessulfurização de gás combustível, e, como agentes precipitantes foram utilizados o hidróxido de cálcio Ca(OH)₂, aluminato de sódio NaAlO₂, e uma mistura desses dois, a qual foi chamada de [CH]:[SA]. Em relação aos experimentos realizados com a mistura de hidróxido de cálcio e aluminato de sódio, diversas razões molares foram testadas com solução sintética de sulfato, os autores concluíram que os melhores resultados foram obtidos para uma mistura contendo a razão molar entre o hidróxido de cálcio e o aluminato de sódio [CH]:[SA] igual a 2. Os mecanismos de remoção de sulfato foram explorados de acordo com os resultados experimentais e simulados, os autores mostraram que ao adicionar hidróxido de cálcio e aluminato de sódio em solução contendo sulfato, três tipos de precipitações podem

ocorrer: gipsita, etringita e a co precipitação em hidróxido de alumínio. A condição ótima de operação para remoção de sulfato foi: [CH]:[SA] igual a 2, valor inicial de pH igual a 5, dosagem do precipitante 15 g L^{-1} , tempo de reação de 20 minutos e temperatura 55°C . Nestas condições a concentração de sulfato foi reduzida de 4881 mg L^{-1} para 784 mg L^{-1} , sendo a eficiência de remoção 83,9%.

3.4.3 Considerações sobre a fundamentação teórica

É interessante ressaltar a vasta quantidade de trabalhos que se encontra na literatura referente à formação da etringita. Esse mineral é largamente estudado devido à sua ocorrência natural em estruturas de concreto sob intempéries, levando à degradação dessas estruturas em virtude da expansão que ocorre durante a sua formação (BAQUERIZO; MATSCHEI; SCRIVENER, 2016; BARBARULO; PEYCELON; LECLERCQ, 2007). A etringita também foi estudada em relação às tecnologias de produção de cimentos para imobilização de resíduos tóxicos, devido à sua capacidade de remover elementos tóxicos concomitante à sua formação, a partir de diversos processos físico-químicos (BAUR *et al.*, 2004; MYNENI; TRAINA; LOGAN, 1998; SAIKIA; KATO; KOJIMA, 2006). O foco dessas pesquisas então, é a síntese da etringita, e não a remoção de sulfato do meio em que se encontra, assim como na pesquisa de Alvarez-Ayuso e Nugteren (2005), os quais inclusive utilizaram efluente real de anodização, como o presente trabalho, entretanto, os pesquisadores não reportaram a eficiência da remoção de sulfato do efluente industrial, e sim, informações sobre a síntese do mineral.

Pode-se perceber no que foi dissertado até então, que as pesquisas que foram desenvolvidas com concentrações de sulfato tão altas quanto aquela do efluente objeto do presente trabalho (concentrações superiores a 50 g L^{-1}), são incomuns na literatura. Até o presente momento, apenas as pesquisas de Benatti, Tavares e Lenzi (2009) (efluente real com concentrações iniciais de sulfato acima de 150 g L^{-1}) e Madzivire *et al.* (2009) (efluente real com concentrações iniciais de sulfato acima de 40 g L^{-1}) são exemplos de pesquisas presentes na literatura que reportam sobre tratamento de um efluente real, com composição complexa, e com alta concentração de sulfato. Embora no trabalho de Alvarez-Ayuso e Nugteren (2005) os experimentos tenham sido realizados com efluente real e com altas concentrações de sulfato, o foco da pesquisa não foi o tratamento do efluente.

Dessa forma, o desenvolvimento do presente trabalho não só será de grande contribuição para o estado d'arte em relação a remoção de sulfato, a partir de efluente real de composição complexa, com altas concentrações de sulfato, utilizando para tanto precipitação química, mas

também terá sua importância no quesito preservação ambiental, uma vez que um dos objetivos deste trabalho é adequar tal efluente, por meio do tratamento supracitado, aos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais, quando do licenciamento e outorga emitidos para a empresa em estudo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LEVANTAMENTO DE DADOS DO PROCESSO INDUSTRIAL

Inicialmente realizou-se visitas à indústria para acompanhamento do processo de anodização de peças de alumínio, para melhor entender como o efluente real, objeto de estudo da presente pesquisa, era gerado. A indústria que forneceu o efluente real utilizado nesta pesquisa é localizada na região de Maringá-PR, e possui como foco o tratamento da superfície de peças de alumínio. Sua identidade foi preservada por questões de sigilo comercial.

4.2 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

As coletas foram realizadas no ponto inicial da estação de tratamento de efluentes, e as mesmas eram realizadas de acordo com a necessidade da pesquisa e de acordo com o descarte de tal efluente na indústria, que era realizado conforme tempo de uso e saturação do banho.

A caracterização do efluente foi realizada no laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental - LGCPA/UEM. Análises de pH e concentração de sulfato no efluente foram realizadas de imediato. O efluente era então armazenado a temperaturas menores que 4°C, por no máximo 28 dias, segundo Standart Methods (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998).

Na validação dos resultados houve a caracterização completa do efluente por meio das seguintes análises físico-químicas: pH, sólidos totais, sólidos dissolvidos, sólidos suspensos, toxicidade aguda, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sulfato e metais (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni e Zn).

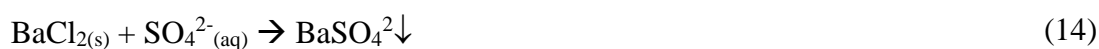
4.3 TESTES PRELIMINARES DE PRECIPITAÇÃO

Antes de realizar o delineamento experimental, ou seja, determinar quais variáveis seriam estudadas no processo de precipitação química do sulfato, e seus respectivos níveis,

foram necessários testes preliminares para decidir duas questões primordiais: o agente precipitante que seria utilizado, bem como a forma dessa utilização, se adicionado ao efluente na sua forma sólida, ou após solubilização.

No primeiro teste foram realizados dois experimentos diferentes, ambos com objetivo de melhor compreender qual a maneira mais adequada de adicionar o agente precipitante ao efluente. O primeiro experimento consistiu em testes com Hidróxido de Cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e Cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Decidiu-se testar estes dois reagentes devido às diferenças em suas estruturas químicas: o hidróxido de cálcio, por ser uma base, tem sua solubilidade afetada pelo pH da solução, já o cloreto de bário dihidratado é considerado um sal solúvel, sendo sua dissolução, teoricamente, não afetada pela presença de hidrônios ou hidroxilas. Ademais, devido à composição diversificada e complexa do efluente real, estes testes foram necessários para melhor compreensão de como estes compostos iriam reagir em contato com o efluente bruto.

As quantidades desses compostos adicionados ao efluente foram, na forma sólida, a quantidade estequiométrica necessária para reagir com a quantidade de sulfato presente no efluente, considerando a formação de seus respectivos precipitados insolúveis, como mostrado nas equações 13 e 14. Já na forma solubilizada, adicionou-se estes compostos em solução saturada, respeitando sempre 15% do volume de efluente que estava sendo testado, para evitar diluição e conseqüente aumento de volume do mesmo. No caso desse teste utilizou-se meio litro de efluente (500 mL), sendo assim, respeitando a condição de não diluir o efluente em mais de 15%, adicionou-se 75 mL da solução saturada de cada agente precipitante.



A solução de hidróxido de cálcio foi preparada adicionando-se 0,175 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de pureza analítica, em 0,3 L de água destilada, e, para a solução de cloreto de bário dihidratado dissolveu-se 150,4 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de pureza analítica em 0,3 L de água destilada.

No segundo experimento, avaliou-se a eficiência na remoção de sulfato adicionando os compostos na forma sólida e solubilizada, exatamente nas mesmas quantidades, utilizando para tanto os sais Cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e Cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Esta é a principal diferença entre o primeiro e o segundo teste: no primeiro, os compostos foram adicionados de formas diferentes (na forma sólida e solubilizada) e em quantidades diferentes (para a forma sólida, a quantidade estequiométrica, e para o solubilizado,

um volume de sua respectiva solução saturada correspondente a 15% do volume do efluente a ser tratado). Nesse segundo teste, os sais foram adicionados de forma diferente (na forma sólida e solubilizada), porém, exatamente nas mesmas quantidades. O propósito desse teste então foi entender melhor o desempenho de cada agente precipitante, na remoção de sulfato a partir da precipitação química, quando adicionados na forma sólida ao efluente e quando adicionados solubilizados, exatamente na mesma quantidade.

O cloreto de cálcio dihidratado e o cloreto de bário foram solubilizados formando uma solução saturada a qual era adicionada ao efluente respeitando o valor de 15% do volume reacional, como no primeiro teste. O volume de efluente utilizado no tratamento foi de meio litro, sendo assim, adicionou-se 75 mL de solução saturada. A quantidade adicionada de sal na forma sólida era então exatamente a mesma quantidade de sal contida nestes 75 mL de solução saturada. Para tanto, antes das soluções saturadas serem utilizadas no tratamento, realizou-se análises de absorção atômica nestas soluções para confirmar exatamente a quantidade de cálcio e bário nas mesmas. Após a confirmação da quantidade desses íons presentes nas soluções saturadas, sabia-se então exatamente a quantidade na forma sólida do sal a ser adicionada.

O segundo teste consistiu em experimentos em que seis tipos de reagentes (Tabela 5) foram testados para verificação de seu potencial para agir como agente precipitante. Esse teste foi realizado adicionando os reagentes na forma sólida ao efluente. Além disso, todos os compostos foram adicionados em quantidade necessária para reagir estequiometricamente com o sulfato presente em solução, exceto para o caso da etringita, em que o hidróxido de cálcio foi adicionado de forma estequiométrica, considerando a formação da molécula de etringita, entretanto, sabendo da existência de alumínio no efluente bruto, o alumínio foi adicionado na quantidade de 2% em massa, em relação a massa de sulfato presente em solução,

Os resultados analisados em ambos os testes foram a remoção de sulfato, o pH final e o volume de lodo gerado. Os compostos testados, bem como suas formulas químicas e seus respectivos fabricantes, estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes utilizados nos testes preliminares de precipitação

Agente Precipitante	Fórmula Química	Fabricante
Cloreto de bário dihidratado	BaCl ₂ .2H ₂ O	Synth
Cloreto de cálcio dihidratado	CaCl ₂ .2H ₂ O	Synth
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	Synth
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Synth
Óxido de cálcio	CaO	Dinamica
Hidróxido de alumínio	Al(OH) ₃	Dinamica

4.4 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para um melhor entendimento de como ocorre a remoção do sulfato a partir do efluente real em questão, utilizando técnicas de precipitação, decidiu-se avaliar a influência de certas variáveis, inicialmente consideradas importantes no processo.

Quando existe a necessidade de avaliar o efeito de duas ou mais variáveis de influência, o planejamento experimental fatorial é indicado, uma vez que, com esta ferramenta estatística todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas, ou seja, é possível observar os efeitos das variáveis de estudo, em diferentes níveis, e também, os efeitos das interações entre estas variáveis (OLIVEIRA *et al.* 2018).

Dessa forma, foram realizados no total três planejamentos experimentais fatoriais: no planejamento 1, os fatores estudados e seus respectivos níveis foram decididos com base nos resultados dos testes preliminares, o planejamento 2 surgiu da necessidade de um melhor entendimento sobre a remoção de sulfato por meio da precipitação da etringita, e, por fim, o planejamento 3, surgiu devido aos bons resultados do planejamento 2.

O planejamento experimental 1 está apresentado no Quadro 1, e os planejamentos experimentais 2 e 3, estão apresentados nos Quadros 2 e 3, respectivamente. Para facilidade de compreensão da notação, estão apresentados os fatores na sua forma natural, e codificada, formato utilizado nas análises estatísticas. Todos estes experimentos foram realizados de forma aleatória, e, nos três planejamentos, as variáveis foram analisadas de forma discreta.

Nos experimentos em que houve a correção do pH do efluente bruto, utilizou-se solução hidróxido de sódio 14,4 mol L⁻¹, o qual era adicionado ao efluente respeitando a condição de não diluir em mais de 15%. Para chegar ao valor exato do volume de solução de hidróxido de sódio a ser utilizado na correção do pH do efluente bruto, pequenos volumes da solução de hidróxido de sódio foram adicionados ao efluente, de forma bem lenta, até que o pH em torno

de 7 fosse atingido. Esse teste foi realizado em triplicata, e o volume de solução de hidróxido de sódio adicionado ao efluente nos experimentos do planejamento 1 correspondeu a média desses valores.

O planejamento experimental 1 (Quadro 1) contou com três fatores. O primeiro (tipo de agente precipitante - AP) contou com cinco níveis (cloreto de bário dihidratado, cloreto de cálcio dihidratado, hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e óxido de cálcio), o segundo (Quantidade de Agente Precipitante - QAP) com três níveis (quantidade estequiométrica, 50% abaixo e 50% acima da quantidade estequiométrica) e o terceiro fator (pH inicial do efluente) com dois níveis (pH natural do efluente e pH neutro), resultando em trinta experimentos, que, ao serem realizados em replicata, totalizaram sessenta experimentos.

Quadro 1 - Planejamento experimental fatorial 1

(continua)

Experimento n.	Variável natural			Variável codificada		
	Agente precipitante	Quantidade de agente precipitante	pH	AP	QAP	pH
1	Cloreto de bário dihidratado	50% abaixo da estequiométrica	<1	1	1	1
2	Cloreto de bário dihidratado	Estequiométrica	<1	1	2	1
3	Cloreto de bário dihidratado	50% acima da estequiométrica	<1	1	3	1
4	Cloreto de bário dihidratado	50% abaixo da estequiométrica	7	1	1	2
5	Cloreto de bário dihidratado	Estequiométrica	7	1	2	2
6	Cloreto de bário dihidratado	50% acima da estequiométrica	7	1	3	2
7	Cloreto de cálcio dihidratado	50% abaixo da estequiométrica	<1	2	1	1
8	Cloreto de cálcio dihidratado	Estequiométrica	<1	2	2	1
9	Cloreto de cálcio dihidratado	50% acima da estequiométrica	<1	2	3	1
10	Cloreto de cálcio dihidratado	50% abaixo da estequiométrica	7	2	1	2
11	Cloreto de cálcio dihidratado	Estequiométrica	7	2	2	2
12	Cloreto de cálcio dihidratado	50% acima da estequiométrica	7	2	3	2
13	Carbonato de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	<1	3	1	1
14	Carbonato de cálcio	Estequiométrica	<1	3	2	1
15	Carbonato de cálcio	50% acima da estequiométrica	<1	3	3	1
16	Carbonato de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	7	3	1	2
17	Carbonato de cálcio	Estequiométrica	7	3	2	2
18	Carbonato de cálcio	50% acima da estequiométrica	7	3	3	2
19	Hidróxido de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	<1	4	1	1
20	Hidróxido de cálcio	Estequiométrica	<1	4	2	1
21	Hidróxido de cálcio	50% acima da estequiométrica	<1	4	3	1
22	Hidróxido de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	7	4	1	2
23	Hidróxido de cálcio	Estequiométrica	7	4	2	2
24	Hidróxido de cálcio	50% acima da estequiométrica	7	4	3	2

Nota: (AP) Agente precipitante; (QAP) Quantidade de agente precipitante.

Quadro 1 - Planejamento experimental fatorial 1

(continua)

Experimento n.	Variável natural			Variável codificada		
	Agente precipitante	Quantidade de agente precipitante	pH	AP	QAP	pH
25	Óxido de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	<1	5	1	1
26	Óxido de cálcio	Estequiométrica	<1	5	2	1
27	Óxido de cálcio	50% acima da estequiométrica	<1	5	3	1
28	Óxido de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	7	5	1	2
29	Óxido de cálcio	Estequiométrica	7	5	2	2
30	Óxido de cálcio	50% acima da estequiométrica	7	5	3	2
31	Cloreto de bário dihidratado	50% abaixo da estequiométrica	<1	1	1	1
32	Cloreto de bário dihidratado	Estequiométrica	<1	1	2	1
33	Cloreto de bário dihidratado	50% acima da estequiométrica	<1	1	3	1
34	Cloreto de bário dihidratado	50% abaixo da estequiométrica	7	1	1	2
35	Cloreto de bário dihidratado	Estequiométrica	7	1	2	2
36	Cloreto de bário dihidratado	50% acima da estequiométrica	7	1	3	2
37	Cloreto de cálcio dihidratado	50% abaixo da estequiométrica	<1	2	1	1
38	Cloreto de cálcio dihidratado	Estequiométrica	<1	2	2	1
39	Cloreto de cálcio dihidratado	50% acima da estequiométrica	<1	2	3	1
40	Cloreto de cálcio dihidratado	50% abaixo da estequiométrica	7	2	1	2
41	Cloreto de cálcio dihidratado	Estequiométrica	7	2	2	2
42	Cloreto de cálcio dihidratado	50% acima da estequiométrica	7	2	3	2
43	Carbonato de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	<1	3	1	1
44	Carbonato de cálcio	Estequiométrica	<1	3	2	1
45	Carbonato de cálcio	50% acima da estequiométrica	<1	3	3	1
46	Carbonato de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	7	3	1	2
47	Carbonato de cálcio	Estequiométrica	7	3	2	2
48	Carbonato de cálcio	50% acima da estequiométrica	7	3	3	2

Nota: (AP) Agente precipitante; (QAP) Quantidade de agente precipitante.

Quadro 1 - Planejamento experimental fatorial 1

(conclusão)

Experimento n.	Variável natural			Variável codificada		
	Agente precipitante	Quantidade de agente precipitante	pH	AP	QAP	pH
49	Hidróxido de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	<1	4	1	1
50	Hidróxido de cálcio	Estequiométrica	<1	4	2	1
51	Hidróxido de cálcio	50% acima da estequiométrica	<1	4	3	1
52	Hidróxido de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	7	4	1	2
53	Hidróxido de cálcio	Estequiométrica	7	4	2	2
54	Hidróxido de cálcio	50% acima da estequiométrica	7	4	3	2
55	Óxido de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	<1	5	1	1
56	Óxido de cálcio	Estequiométrica	<1	5	2	1
57	Óxido de cálcio	50% acima da estequiométrica	<1	5	3	1
58	Óxido de cálcio	50% abaixo da estequiométrica	7	5	1	2
59	Óxido de cálcio	Estequiométrica	7	5	2	2
60	Óxido de cálcio	50% acima da estequiométrica	7	5	3	2

Nota: (AP) Agente precipitante; (QAP) Quantidade de agente precipitante.

O Planejamento 2 foi realizado com o intuito de analisar a remoção de sulfato na forma de etringita, por meio da adição de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e de hidróxido de alumínio (Al(OH)_3) ao efluente real com pH ácido, e ao efluente com pH corrigido. Estas bases foram as escolhidas para o fornecimento dos íons necessários para a formação da molécula de etringita, uma vez que a mesma tem sua formação favorecida apenas em meios alcalinos. Esta precipitação foi denominada não convencional devido a esta peculiaridade: fornecimento de dois agentes precipitantes, e a necessidade manter o pH elevado.

A variável pH inicial foi analisada em dois níveis: nível 1, que correspondeu ao pH natural do efluente, e o nível 2, que correspondeu ao efluente com pH corrigido para próximo da neutralidade. Já a variável quantidade de agente precipitante foi avaliada em três níveis: 1, 2 e 3. Considerando que não há cálcio dissolvido no efluente real, a quantidade de hidróxido de cálcio adicionada ao sistema partiu da quantidade estequiométrica para formação da molécula da etringita. Sendo assim, o nível 2 corresponde a quantidade estequiométrica de hidróxido de cálcio para reagir com o sulfato em solução, o nível 1 é a quantidade 50% abaixo da requerida para reagir estequiometricamente, e o nível 3, a quantidade 50% acima da requerida para reagir estequiometricamente com o sulfato em solução. Em relação à adição de íons de alumínio ao sistema, sabia-se da existência da quantidade considerável desse cátion no efluente real, entretanto não foi realizada análise da quantidade de alumínio em solução nesta etapa, sendo por isso as quantidades adicionadas ao sistema com base na concentração de sulfato na solução: 1%, 2% e 3% em massa, de alumínio, em relação à massa de sulfato presente em solução. Dessa forma, o nível 1 da variável QAP corresponde à adição de 50% abaixo da quantidade estequiométrica necessária para reagir com o sulfato em solução, de hidróxido de cálcio, e 1% da massa de sulfato presente em solução, de alumínio, na forma de hidróxido de alumínio; nível 2: quantidade de hidróxido de cálcio necessária para reagir de forma estequiométrica com o sulfato em solução, e 2% de alumínio em relação à massa de sulfato presente em solução, e, por fim, nível 3, corresponde à adição de hidróxido de cálcio com 50% de excesso, e 3% em massa de alumínio em relação ao sulfato presente em solução. No Quadro 2 estão apresentadas estas informações.

Quadro 2 - Planejamento experimental 2

Experimento n.	Quantidade de Agente precipitante			pH inicial	
	Variável natural		Variável codificada	Variável natural	Variável codificada
	Ca(OH) ₂	Al(OH) ₃			
1	50% abaixo da estequiométrica	1% mSO ₄ ²⁻	1	<1	1
2	Estequiométrica	2% mSO ₄ ²⁻	2	7	2
3	50% acima da estequiométrica	3% mSO ₄ ²⁻	3	<1	1
4	50% abaixo da estequiométrica	1% mSO ₄ ²⁻	1	7	2
5	Estequiométrica	2% mSO ₄ ²⁻	2	<1	1
6	50% acima da estequiométrica	3% mSO ₄ ²⁻	3	7	2

Devido aos resultados satisfatórios obtidos no planejamento experimental 2, o planejamento experimental 3 foi elaborado, com o objetivo de otimizar a quantidade de agente precipitante utilizada para a remoção de sulfato na forma de etringita.

Nesse terceiro planejamento analisou-se a influência das razões molares [Ca²⁺]:[SO₄²⁻], e [Al³⁺]:[SO₄²⁻] na remoção do sulfato, por meio da precipitação da etringita, em pH ácido. Para tanto, foi necessário analisar a quantidade de alumínio no efluente para que fosse possível trabalhar com estas proporções molares. Na Tabela 6, encontram-se os valores dessas proporções, escolhidos com base em diversos trabalhos que também analisaram a precipitação da etringita, por meio da variação das razões molares entre íons de cálcio e alumínio e o sulfato.

Tabela 6 - Proporções molares escolhidas para o planejamento 3 e suas respectivas fontes bibliográficas

[Ca ²⁺]:[SO ₄ ²⁻]	Referências Bibliográficas
2	Ferreria, 2010
3	Terai <i>et al.</i> , 2006; DOU <i>et al.</i> , 2017
4	Nunes, 2004; Cadorin, 2008
[Al ³⁺]:[SO ₄ ²⁻]	Referências Bibliográficas
0,4	Tolonen <i>et al.</i> , 2016
0,5	DOU <i>et al.</i> , 2017
0,7	Ferreira, 2010

Não existem parâmetros de lançamento para o cálcio nas resoluções n. 357/2004, e 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011), e por isso, resolveu-se testar proporções molares altas. Já em relação ao alumínio, as proporções molares foram escolhidas com preferência a baixas quantidades, visto que existe parâmetro de lançamento para o mesmo na Resolução n. 357 CONAMA (BRASIL, 2005). Sendo assim, as outras duas proporções molares escolhidas foram: 0,4 e 0,5, proporções também já reportadas na literatura (DOU *et al.*, 2017; TOLONEN *et al.*, 2016) com resultados igualmente satisfatórios.

Quadro 3 – Planejamento experimental 3

Experimento n.	Variáveis naturais	
	Al ³⁺ /SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ /SO ₄ ²⁻
1	0,4	2,0
2	0,5	2,0
3	0,7	2,0
4	0,4	3,0
5	0,5	3,0
6	0,7	3,0
7	0,4	4,0
8	0,5	4,0
9	0,7	4,0

4.5 TESTES DE PRECIPITAÇÃO

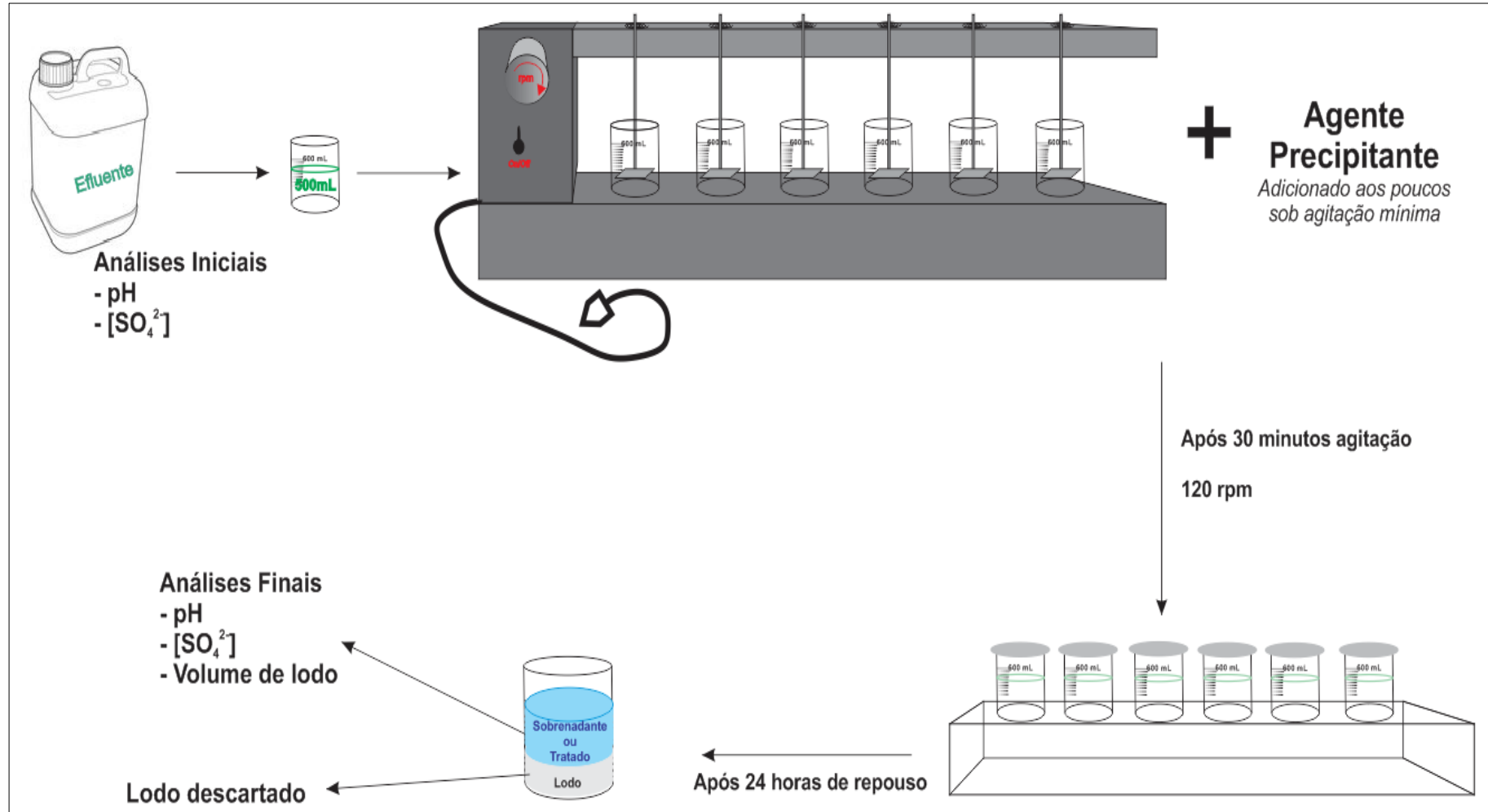
Os experimentos de precipitação foram realizados da seguinte forma: logo após a coleta do efluente bruto na indústria, o mesmo era analisado quanto ao pH e a concentração de sulfato. Após estas análises iniciais, a precipitação química era conduzida utilizando um béquer de seiscentos mililitros (600 mL), ao qual era adicionado meio litro de efluente. Os béqueres contendo o efluente eram posicionados no Jar Test (Figura 1), e a rotação mínima da pá misturadora era acionada, para receber o agente precipitante. Dessa forma, o agente precipitante era adicionado ao efluente na forma sólida, lentamente, durante agitação mínima.

Figura 1 - Equipamento Jar Test da Universidade Estadual de Maringá - LGCPA



Após adicionados os agentes precipitantes, a agitação máxima do Jar Test era acionada, 120 rpm, e assim permanecia sob agitação por trinta minutos. Por fim, terminada a agitação, os béqueres eram retirados do Jar Test e deixados em repouso, para completa sedimentação do precipitado, por 24 horas. Para facilitar o entendimento desse o passo a passo, esse procedimento está ilustrado em forma de fluxograma na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma do passo a passo da precipitação química de sulfato a partir do efluente industrial



4.6 ANÁLISES DOS RESULTADOS

A avaliação do desempenho da precipitação química foi realizada por meio das determinações de pH e concentração de sulfato, antes, e após o tratamento, e ainda, avaliando a formação de lodo. Para tanto, estes resultados foram analisados pelo software R, por meio da ANOVA, gráficos de distribuição de valores do tipo bloxplot e teste de Tukey.

4.7 VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS

A validação dos resultados foi realizada por meio da repetição das melhores condições provenientes de cada planejamento, escolhidas, baseado não só na análise estatística, mas também em fatores práticos como condições com menor consumo de reagentes com resultados igualmente satisfatórios. Essas melhores condições foram repetidas, com o intuito de analisar a reprodutibilidade do experimento, e também, de caracterizar de forma completa o efluente bruto, efluente tratado e o resíduo sólido precipitado, verificando por fim, se o tratamento foi suficiente para adequar o descarte aos parâmetros de lançamento.

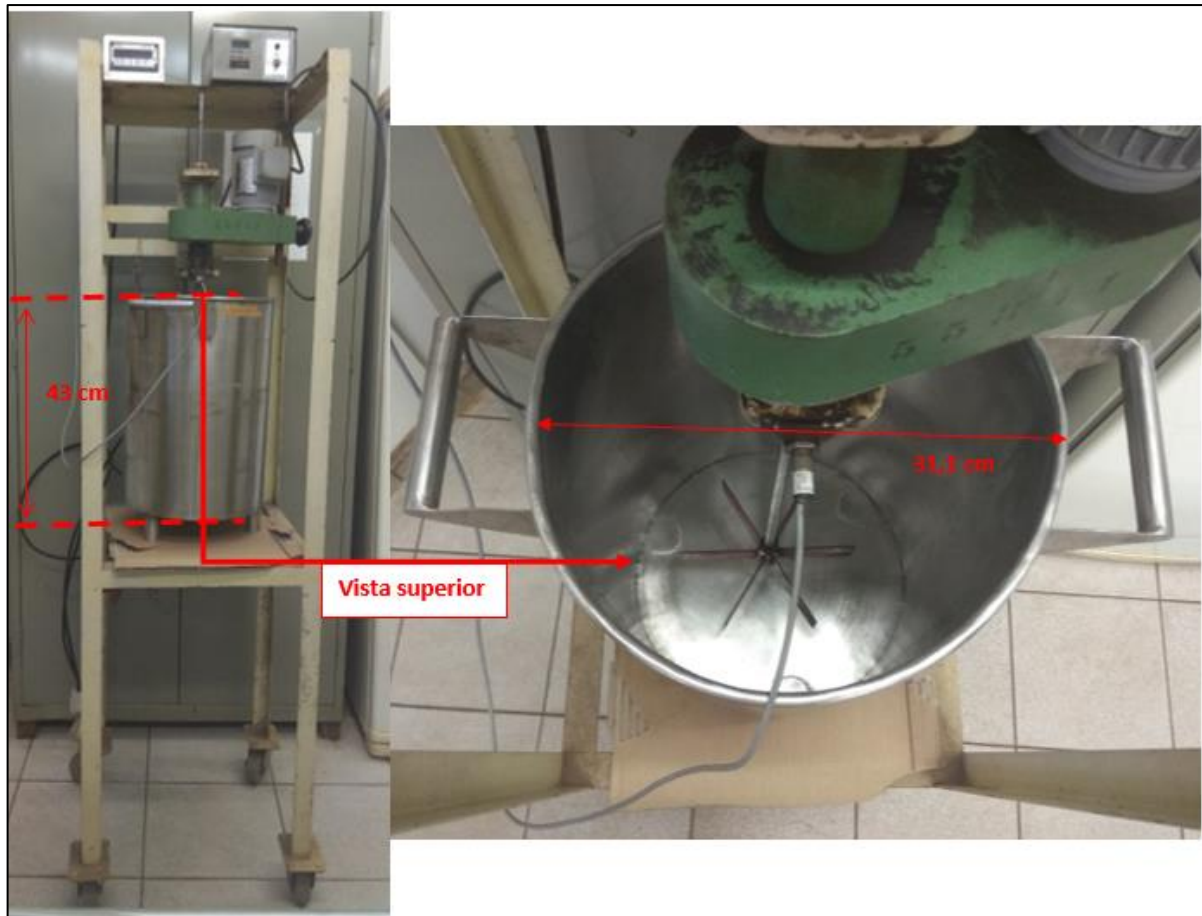
Especificamente para o planejamento 3, ao repetir as melhores condições, realizou-se ainda balanço de massa para os elementos cálcio, alumínio e sulfato, no sistema: efluente + agente precipitante, que, após a precipitação se tornou lodo + sobrenante. Sabia-se da quantidade exata de efluente que estava sendo tratado, e das quantidades de agentes precipitantes utilizadas. Após a precipitação verificou-se o peso do lodo produzido e do tratado. Foi necessário realizar a desidratação desse lodo o qual retinha grande quantidade de água, para que fosse possível realizar o cálculo do balanço de massa para cada elemento. Para tanto, pequenas quantidades de lodo foram pesadas, colocadas para secar à 80 °C, para garantir que não houvesse evaporação de moléculas de água contidas nas moléculas do precipitado, por 12 horas. Após a desidratação verificou-se novamente a massa do lodo, e, a partir da diferença entre a massa do lodo úmido e a massa do lodo seco a porcentagem de umidade no lodo foi calculada. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

4.8 TESTES ADICIONAIS

Dos dois experimentos, por meio dos quais se obteve as melhores condições para remoção de sulfato no planejamento 3, verificou-se que um deles apresentou ainda melhores condições, pois combinou remoção de sulfato satisfatória, com fornecimento de menor

quantidade de íons de cálcio. Sendo assim, as condições desse experimento foram repetidas, mas, com alguns diferenciais. O primeiro diferencial foi a aplicação dessas condições na remoção de sulfato em um experimento com aumento de escala, realizado de acordo com o fluxograma descrito na Figura 2, sendo que, no lugar do Jar Test, foi utilizado o equipamento da Figura 3. Esse equipamento foi construído na própria Universidade, e consiste em uma estrutura metálica contendo: um agitador mecânico, um controlador de velocidade, um vaso de inox com capacidade para 30 litros, tendo acoplado um misturador de hélice com seis pás, com ângulos de 60° entre as mesmas.

Figura 3 - Agitador mecânico com controlador de velocidade



O segundo diferencial consistiu na substituição do hidróxido de cálcio com pureza analítica, por calcário comercial, da marca Diamante LTDA. A composição do calcário comercial utilizado, fornecida pelo certificado técnico do produto, é: 29,27% de Cálcio, 14,96% de Magnésio, 21% de água e o restante são óxidos de cálcio, magnésio e silício.

E por fim, mais uma vez as melhores condições do planejamento 3 foram repetidas, de acordo com procedimento apresentado na Figura 2, em escala de bancada, tendo como objeto

do tratamento um efluente pré tratado. Esse pré tratamento, realizado ainda na indústria, consistiu na mistura de duas correntes de efluentes do processo, uma corrente com pH alcalino, proveniente das lavagens do processo de fosqueamento, e a corrente com pH ácido proveniente dos banhos de enxague do processo de anodização. Dessa forma, esse efluente pré tratado apresentava pH próximo da neutralidade.

4.9 MÉTODOS ANALÍTICOS

Todas as análises foram realizadas em duplicata ou triplicata, com água destilada. As metodologias analíticas utilizadas neste trabalho encontram-se descritas a seguir.

4.9.1 pH

A medida do pH foi realizada com eletrodo combinado de pH de vidro-Ag/AgCl, modelo DME-CV1, faixa de leitura 1,0-14,0, Digimed.

4.9.2 Sólidos totais, suspensos e dissolvidos

A análise de sólidos totais era realizada segundo a metodologia 2540B do “Standard Methods” (APHA, 1998), e para as análises de sólidos dissolvidos e suspensos totais foram utilizados os métodos gravimétricos 2540C e 2540D, também do “Standard Methods” (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998).

4.9.3 Demanda química de oxigênio (DQO)

Os testes de DQO são padronizados e baseiam-se na oxidação da matéria orgânica em meio ácido (H_2SO_4) na presença de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), sob ebulição por 2 horas, de acordo com a metodologia do “Standard Methods” (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). Utilizou-se como digestor um reator HACH modelo 45600, e para leitura espectrofotométrica um espectrofotômetro HACH modelo DR/2010, no qual era inserido uma curva padrão para os reagentes preparados. As determinações da concentração da DQO nas amostras foram sempre realizadas em triplicata.

4.9.4 **Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)**

Para as análises de DBO era utilizado o método respirométrico, com duração de 5 dias a 20°C, conforme a metodologia 5210B do “Standard Methods” (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). Para as análises de DBO no efluente bruto, foi necessário a utilização de sementes, procedimento necessário quando a análise de DBO é realizada em efluentes com valores de pH extremos, baixa carga de matéria orgânica, além de alta toxicidade, também descrito na metodologia 5210B, “Standard Methods” (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998).

4.9.5 **Sulfato**

A determinação do teor de sulfato era realizada utilizando o kit SulfaVer4 da HACH, o qual se baseia no método turbidimétrico proposto pelo “Standard Methods” (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). A leitura era feita em espectrofotômetro HACH modelo DR/2010, a um comprimento de onda de 420 nm, no qual era inserida uma curva padrão para os reagentes preparados.

4.9.6 **Metais totais**

A determinação de metais totais (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni e Zn) era realizada por meio de Espectroscopia de absorção atômica, pela metodologia 3111B e 3111D do “Standard Methods” (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). O espectrofotômetro utilizado foi o Varian SpectrAA – 10 Plus.

4.10 **CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO**

4.10.1 **Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDS)**

A morfologia dos precipitados e a distribuição de elementos químicos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDS) no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) na Universidade Estadual de Maringá. O microscópio utilizado é da marca SHIMADZU modelo SuperScan SS-550. As

amostras foram previamente secas em estufa a 70 °C por aproximadamente 12 h., adicionadas em fita de carbono, posteriormente foram metalizadas com ouro.

4.10.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia Vibracional na região infravermelha via Transformada de Fourier (FTIR), foi utilizada para determinar os grupos funcionais dos precipitados. As análises foram realizadas no Departamento de Física, no laboratório de espectroscopia (H57) da Universidade Estadual de Maringá, com o equipamento modelo VERTEX 70V, marca BRUKER.

Para a análise, as amostras foram secas em estufa e misturadas a KBr, na razão 0,5% de adsorvente e em seguida moldadas na forma de pastilhas. Os espectros de leitura de FTIR variou na faixa de 400-4000cm⁻¹.

4.10.3 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi efetuada em um aparelho SHIMADZU, modelo XRD-6000, no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) na Universidade Estadual de Maringá. A varredura foi feita entre 10 - 80° (2θ) com velocidade de leitura de 5° (2θ) 1/minuto e tempo de contagem de 2 segundos. A identificação das fases minerais nos difratogramas gerados foi feita a partir da posição e intensidades dos planos de difração, por meio do software *Philips X'Pert HighScore*, o qual compara o difratograma a ser analisado, com difratogramas provenientes de amostras padrões, nesse caso, do banco de dados *PDF2*.

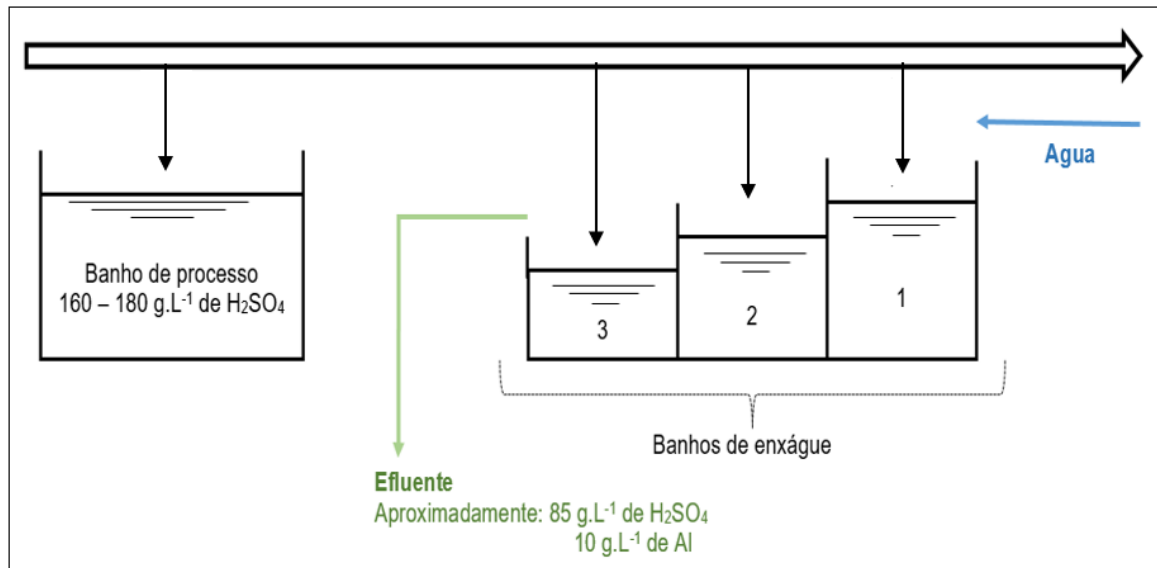
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de anodização com ácido sulfúrico é o processo utilizado pela empresa, considerado o método mais comum de anodização de alumínio, devido a condições econômicas e os resultados satisfatórios que podem ser obtidos (ALVAREZ-AYUSO; NUGTEREN, 2009). O processo inteiro possui diversas etapas como fosqueamento, neutralização, anodização, coloração e selagem. Estas etapas são denominadas banhos de processo, e após cada etapa as peças passam por banhos de água, para evitar contaminação por arraste para o banho seguinte.

Tanto os banhos de enxágue antes (pois são banhos de enxágue após a neutralização com ácido sulfúrico), quanto após o processo de anodização, resultam em efluentes ácidos, com pH em torno de 1, além de alta concentração de sulfato e presença de alguns metais tóxicos. A

Figura 4 ilustra esse processo, com exemplos de banhos de enxágue após o processo de anodização. Conforme ilustrado, esses banhos vão adquirindo quantidades de ácido sulfúrico à medida que são utilizados, além de quantidades significativas de alumínio, o qual é perdido da peça que está sendo anodizada, para o banho.

Figura 4 - Esquema simplificado de um sistema típico de enxágue do processo de anodização



Fonte: Adaptado de Alvarez-Ayuso (2009).

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A Tabela 7 apresenta o controle da coleta do efluente bruto, o qual foi utilizado nos experimentos de precipitação. Nessa tabela estão descritos os principais dados sobre cada coleta realizada, além de informações sobre os experimentos em que cada efluente foi utilizado.

Tabela 7 - Dados sobre todas as coletas realizadas durante a pesquisa

Controle n.	Mês/Ano da coleta	[SO₄²⁻] (g L⁻¹)	pH	Experimentos em que o efluente foi utilizado
1	Maio/17	78	1,1	Testes Preliminares
2	Junho/17	75	<1	Planejamentos 1 e 2
3	Julho/17	64	<1	Trabalho do ENEMP Repetição melhores pontos Planejamento 2 Repetição melhores pontos Planejamento 1
4	Novembro/17	72	<1	Planejamento 3
5	Janeiro/18	44	1,0	Repetição melhores pontos Planejamento 3
6	Fevereiro/18	62	<1	Testes de precipitação com aumento de escala

As principais características do efluente bruto do processo de anodização são o pH ácido, as altas concentrações de sulfato, existência de ferro, alumínio e alguns metais tóxicos (em baixas concentrações).

Os parâmetros dos efluentes brutos coletados variavam de acordo com a coleta, a qual era realizada somente quando os banhos de lavagens eram descartados. Esses descartes ocorriam de acordo com a saturação do banho, a qual era constatada visualmente e pelo tempo de uso do banho. A Tabela 8 apresenta as faixas de variação dos principais parâmetros dos efluentes bruto utilizados na pesquisa.

Tabela 8 – Características do efluente bruto objeto desta pesquisa

Parâmetros	Faixa de variação
pH	<1
[SO ₄ ²⁻] (g L ⁻¹)	44 - 78
DQO (mg L ⁻¹)	279 - 555
DBO (mg L ⁻¹)	90 - 230
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	67 - 360
[Al ³⁺] (g L ⁻¹)	3,8 - 5,9
[Fe ²⁺] (g L ⁻¹)	24 - 40

5.3 TESTES PRELIMINARES DE PRECIPITAÇÃO

O hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e o cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são frequentemente reportados na literatura como potenciais reagentes precipitantes de sulfato. Contudo, dificilmente é explícita a informação da forma que os mesmos são adicionados ao efluente. Dos trabalhos levantados na literatura, o trabalho desenvolvido por Yu, Lu e Kang (2018) é um dos poucos que deixa claro que o agente precipitante utilizado (Ca(OH)_2) foi adicionado em sua forma sólida diretamente ao efluente.

Na Tabela 9 são apresentados os dados do efluente bruto (coleta n. 1, Tabela 7) e dos efluentes tratados com hidróxido de cálcio e com cloreto de bário dihidratado, adicionados nas formas sólidas e solubilizadas.

Tabela 9 – Resultados dos testes preliminares (1º experimento do 1º teste)

Parâmetro	Efluente Bruto	Efluente Tratado com Ca(OH)_2		Efluente Tratado com BaCl_2	
		Em solução	Sólido	Em solução	Sólido
pH	1,1	1,1	2,1	0,6	0,5
[SO₄²⁻] (g L⁻¹)	78	78	32	40	0
Remoção (%)	-	0	59	49	>99

O hidróxido de cálcio não solubilizou de forma satisfatória em água destilada, o que condiz com seu valor da constante de solubilidade, $K_{ps} = 6,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . Dessa forma, a solução saturada não continha cátions de cálcio suficientes para formação do precipitado insolúvel e, conseqüentemente, não removeu sulfato do efluente. Quando adicionado diretamente na forma sólida, na quantidade necessária para reagir estequiometricamente com o sulfato presente em solução, o hidróxido de cálcio atingiu uma remoção de 59% de sulfato, levando, portanto, à formação de um precipitado.

Quanto ao cloreto de bário dihidratado, quando adicionado em sua forma solubilizada ao efluente, removeu 49% do sulfato presente em solução. Esperava-se que seu desempenho fosse melhor que o obtido pela precipitação com hidróxido de cálcio, por ser um sal solúvel, sendo sua solução, portanto, apta a fornecer os íons de bário para formação do precipitado. Ademais, de forma análoga ao hidróxido de cálcio, quando adicionado diretamente na forma sólida, na quantidade estequiométrica, seu desempenho foi melhor, removendo totalmente o sulfato da solução.

No segundo experimento foram utilizados como agentes precipitantes o cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em suas formas sólida e solubilizadas. As quantidades de reagentes adicionados ao efluente foram exatamente as mesmas, sendo a única diferença a forma como eram adicionados: solubilizados ou diretamente na forma sólida.

A fim de garantir que a quantidade adicionada na forma sólida fosse exatamente a mesma quantidade adicionada na forma solubilizada, análises de absorção atômica nas soluções saturadas de cada sal foram realizadas.

A concentração da solução de cloreto de bário dihidratado dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi de $417,4 \text{ g L}^{-1}$, de forma que ao adicionar 75 mL dessa solução saturada, 31,3 g de cloreto de bário dihidratado dihidratado estariam sendo adicionados ao efluente. Essa mesma quantidade foi adicionada ao experimento que recebeu o sal na forma sólida.

De forma análoga, a análise de absorção atômica na solução saturada de cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) confirmou sua concentração de $803,6 \text{ g L}^{-1}$. Ao adicionar 75 mL dessa solução ao efluente, 60,28 g de cloreto de cálcio dihidratado estariam sendo adicionados ao sistema, sendo exatamente esta quantidade adicionada ao efluente no experimento que recebeu o sal na forma sólida. A Tabela 10 apresenta os resultados desses experimentos.

Tabela 10 - Resultados dos testes preliminares (2º experimento do 1º teste)

Parâmetro	Cloreto de bário dihidratado		Cloreto de cálcio dihidratado	
	Em Solução	Sólido	Em solução	Sólido
pH_{final}	< 1	< 1	< 1	< 1
Lodo (% v/v)	$13,0 \pm 0,4$	$20,0 \pm 0,0$	$52,6 \pm 1,3$	$65,0 \pm 0,5$
[SO₄²⁻]_{final} (g L⁻¹)	$36,7 \pm 0,7$	$44,4 \pm 5,6$	$10,5 \pm 1,2$	$4,1 \pm 0,6$
Remoção (%)	43,1	31,2	83,6	93,6

É possível observar pela Tabela 10 que as eficiências dos agentes precipitantes adicionados na forma solúvel e na forma sólida foram diferentes para cada sal. Para o cloreto de bário dihidratado a melhor eficiência alcançada foi o adicionando na forma solubilizada, enquanto para o cloreto de cálcio dihidratado, na forma sólida.

Uma vez que a diferença da eficiência de remoção do sulfato quando aplicado o cloreto de bário dihidratado solubilizado e na forma sólida foi menor que 12%, tornou-se importante

ponderar a necessidade de adicionar ao processo de tratamento a etapa de solubilização do agente precipitante, uma vez que o intuito é aplicação industrial.

Tendo isso em vista e o fato de reagentes com baixo valor de K_{ps} , como o hidróxido de cálcio, não se solubilizarem de maneira satisfatória em água para que ocorra a remoção do sulfato por precipitação, optou-se, a partir desses testes, por prosseguir os experimentos adicionando ao efluente bruto os agentes precipitantes diretamente em sua forma sólida.

Para finalizar os ensaios preliminares foram testados quatro reagentes contendo cálcio em sua formulação, os quais teriam potencial como agentes precipitantes. Isso porque, ao adicionar um sal que forneça íons de cálcio em um meio concentrado com sulfato, espera-se que haja a formação do sulfato de cálcio e suas variações hidratadas, como a gipsita (Equações de 3 a 7, seção 3.4.1). Uma vez que o sulfato de cálcio possui uma baixa constante de solubilidade ($K_{ps} = 5,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C), espera-se que a formação do mesmo resulte em uma remoção satisfatória de sulfato. Os compostos à base de cálcio utilizados foram: hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio, óxido de cálcio e o cloreto de cálcio dihidratado.

O cloreto de bário dihidratado permaneceu como um dos compostos escolhidos para ser testado devido à característica do precipitado que forma ao reagir com o sulfato, o sulfato de bário, o qual possui constante de solubilidade ainda menor que a do sulfato de cálcio ($K_{ps} = 1,14 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C).

Por último, testou-se a precipitação do sulfoaluminato de cálcio, também chamado de etringita, o qual é resultante da ação conjunta do hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio com o sulfato. A etringita por apresentar o K_{ps} em torno de $10^{-44,9} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C (PERKINS; PALMER, 1999) também possui capacidade de remoção de sulfato.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados desses testes, realizados com o efluente bruto n. 1 (Tabela 7).

Tabela 11 - Resultados dos testes preliminares: Remoção de Sulfato

Sal/Agente Precipitante	Remoção (%)	pH final	Lodo (%)
Cloreto de bário dihidratado	93	0,5	40
Cloreto de cálcio dihidratado	80	0,5	67
Hidróxido de Cálcio	59	3,0	33
Carbonato de Cálcio	90	4,0	69
Óxido de Cálcio	48	1,8	30
Hidróxido de Cálcio + Hidróxido de alumínio	97	10	80

Como se pode observar na Tabela 11, a remoção de sulfato utilizando como agente precipitante o cloreto de bário dihidratado foi maior que 90%, confirmando a ideia inicial de que esse agente precipitante seria eficiente devido à constante de solubilidade do precipitado formado, o sulfato de bário.

O cloreto de cálcio dihidratado também se mostrou um bom agente precipitante, removendo até 80% do sulfato presente. O Carbonato de cálcio alcançou uma remoção ainda melhor, de 90%, com o diferencial de alta liberação de gás durante o tratamento, possivelmente CO_2 , e foi capaz de elevar o pH para 4. O Hidróxido de cálcio removeu mais da metade do sulfato em solução, elevando o pH para 3. Dentre os compostos de cálcio, o óxido de cálcio foi o que resultou na menor remoção de sulfato a partir do efluente, aproximadamente 50%, e elevou o pH da solução para 1,8. E, por fim, a combinação entre hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio, para remoção de sulfato na forma de etringita, foi o teste que alcançou maior remoção de sulfato, concomitante ao maior valor de pH final do sobrenadante e produção de lodo.

Apesar do hidróxido de cálcio e do óxido de cálcio apresentarem eficiências bem menores que a dos demais agentes precipitantes, os mesmos não apresentam toxicidade ao meio. Além disso, possuem baixo valor comercial e são de fácil aquisição, uma vez que podem ser encontrados no calcário comercial, utilizado na construção civil.

Os testes preliminares evidenciaram que todos os compostos testados apresentam potencial para remoção de sulfato de um efluente real com baixo pH, sendo, então, interessante analisar a eficiência dos reagentes na remoção do sulfato variando a quantidade adicionada ao efluente e suas ações em diferentes valores de pH.

5.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 1

A fim de analisar a interferência das principais variáveis na remoção do sulfato, realizou-se um planejamento experimental fatorial em blocos. Foram analisados cinco blocos, correspondentes ao tipo de agente precipitante (AP), e, em cada bloco, duas variáveis foram analisadas: quantidade de agente precipitante adicionada (QAP) avaliada em três níveis, e o pH inicial do efluente, avaliado em dois níveis, resultando em um planejamento experimental fatorial do tipo $5 \times 3 \times 2$.

Como é possível observar no Quadro 4, os agentes precipitantes, avaliados em blocos, foram: cloreto de bário dihidratado, cloreto de cálcio dihidratado, hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

Quanto aos níveis da variável quantidade de agente precipitante (QAP), os valores utilizados partiram da quantidade de sal necessária para reagir estequiometricamente com o sulfato presente em solução. Esta quantidade estequiométrica foi calculada com base na reação de formação do precipitado insolúvel (Equações 3 a 6 e Equação 11). A partir das quantidades estequiométricas necessárias para cada caso, os outros níveis estudados variaram em torno desse valor: 50% abaixo da quantidade estequiométrica e 50% acima da quantidade estequiométrica.

Os níveis avaliados para a variável pH foram apenas dois. O nível 1 consistiu no pH natural do efluente, isto é, sem correção alguma, o qual permanecia sempre em torno de 1, conforme apresentado anteriormente na Tabela 7. Já o nível 2 consistiu no pH neutro, em que o pH inicial do efluente foi corrigido para próximo de 7 com solução de hidróxido de sódio $14,4 \text{ mol L}^{-1}$. A correção do pH por si só já remove certa quantidade de sulfato, uma vez que um precipitado é formado, e assim, o sobrenadante resultante possui uma concentração menor de sulfato, como é possível observar nos resultados da Tabela 12, onde o efluente utilizado continha inicialmente 75 g L^{-1} de sulfato, e pH inicial menor que 1.

Tabela 12 - Dados da correção do pH do efluente bruto

pH_{Final}	[SO₄²⁻] final (g L⁻¹)	% lodo (v/v)	V_{NaOH-14,4N} (mL)
7,5	39	65	75
7,7	39	64	65
7,1	39	64	62

A correção do pH dos experimentos do planejamento 1 foi realizada da seguinte forma: com o béquer já posicionado no equipamento Jar Test e sob agitação, a solução de hidróxido de sódio foi adicionada, e, após a mistura, em que a solução passava de translúcida para um branco turvo, foram adicionados, então, os agentes precipitantes. Ou seja, nesse caso, a correção do pH não removeu certa quantidade de sulfato, uma vez que não ocorria a correção do pH e após isso o tratamento era realizado no sobrenadante, e sim, a correção era realizada concomitantemente à adição do agente precipitante.

Além da variável resposta remoção de sulfato, o Quadro 4 apresenta também a concentração final de sulfato no efluente após o tratamento. O efluente bruto utilizado nesse planejamento corresponde ao da coleta n. 2 (Tabela 7), com concentração inicial de sulfato de 75 g L^{-1} e pH inicial <1 .

Quadro 4 – Resultados do planejamento experimental fatorial 1: 5x3x2

(continua)

Exp.	Fatores			Variáveis respostas			
	AP	QAP	pH _{INICIAL}	pH _{FINAL}	% lodo	Remoção (%)	[SO ₄ ²⁻] ^(*) g L ⁻¹
1	1	1	1	0,7	20,00	43,14	42,81
2	1	2	1	0,9	40,91	93,07	5,22
3	1	3	1	0,5	29,91	99,99	0,00
4	1	1	2	6,7	75,00	48,99	38,41
5	1	2	2	7,6	79,17	66,82	24,98
6	1	3	2	5,6	72,31	99,82	0,14
7	2	1	1	0,7	36,19	40,26	44,98
8	2	2	1	0,2	71,43	79,16	15,70
9	2	3	1	0,5	80,95	96,29	2,79
10	2	1	2	7,8	80,00	47,07	39,86
11	2	2	2	7,2	76,27	69,00	23,34
12	2	3	2	6,7	80,00	98,13	1,41
13	3	1	1	1,3	47,06	32,71	50,67
14	3	2	1	3,7	68,95	96,21	2,85
15	3	3	1	6,8	80,00	98,50	1,13
16	3	1	2	8,0	71,67	11,11	66,93
17	3	2	2	8,3	73,83	10,92	67,08
18	3	3	2	8,3	78,33	12,65	65,77
19	4	1	1	1,5	9,71	31,37	51,68
20	4	2	1	3,2	30,00	49,21	38,25
21	4	3	1	4,1	72,73	85,87	10,64
22	4	1	2	11,9	36,21	15,51	63,62
23	4	2	2	12,3	45,61	14,32	64,51
24	4	3	2	12,0	58,33	21,70	58,96
25	5	1	1	0,9	13,64	19,38	60,71
26	5	2	1	2,9	28,30	58,58	31,19
27	5	3	1	3,6	70,48	75,62	18,36
28	5	1	2	12,4	38,60	21,50	54,95
29	5	2	2	12,3	85,45	21,67	58,98
30	5	3	2	12,6	5,67	19,12	56,62

Nota: (*) Concentração final de sulfato no efluente após o tratamento.

Quadro 4 – Resultados do planejamento experimental fatorial 1: 5x3x2

Exp.	Fatores			Variáveis respostas			
	AP	QAP	pH _{INICIAL}	pH _{FINAL}	% lodo	Remoção (%)	[SO ₄ ²⁻] ^(*) g L ⁻¹
31	1	1	1	0,2	20,00	28,08	54,15
32	1	2	1	0,9	40,91	92,44	5,69
33	1	3	1	0,5	28,03	99,99	0,0
34	1	1	2	6,8	73,33	47,08	39,85
35	1	2	2	7,4	80,00	73,15	20,22
36	1	3	2	5,4	76,92	99,91	0,06
37	2	1	1	1,1	28,57	32,83	50,58
38	2	2	1	0,5	72,38	80,26	14,86
39	2	3	1	0,5	85,71	95,08	3,70
40	2	1	2	5,9	74,58	34,86	49,05
41	2	2	2	7,3	81,67	89,51	7,90
42	2	3	2	6,5	79,17	95,65	3,28
43	3	1	1	1,6	39,22	37,07	47,39
44	3	2	1	4,1	61,90	91,85	6,14
45	3	3	1	6,6	76,00	98,17	1,37
46	3	1	2	8,5	68,18	15,47	63,65
47	3	2	2	8,4	73,83	14,50	64,38
48	3	3	2	8,6	81,67	4,78	71,70
49	4	1	1	1,2	14,56	33,19	50,31
50	4	2	1	3,9	30,48	68,56	23,67
51	4	3	1	3,7	76,00	88,10	8,96
52	4	1	2	11,7	39,66	14,38	64,47
53	4	2	2	12,3	43,48	29,80	52,86
54	4	3	2	12,4	56,67	27,36	54,69
55	5	1	1	0,9	10,00	33,89	49,78
56	5	2	1	1,8	28,30	54,78	34,05
57	5	3	1	3,7	85,71	70,95	21,87
58	5	1	2	10,7	83,33	8,37	68,99
59	5	2	2	11,9	72,73	19,57	60,56
60	5	3	2	12,2	71,67	20,58	59,80

Nota: (*) Concentração final de sulfato no efluente após o tratamento.

Segundo metodologia 8051 do manual da HACH, para análises de concentração de sulfato com o do kit SulfaVer 4, a presença de bário na solução interfere nos resultados, podendo resultar em valores até 20% abaixo da concentração real da amostra. Sendo assim, os experimentos em que o agente precipitante 1, o cloreto de bário dihidratado, foi utilizado, podem apresentar um erro de até 20%.

Os experimentos 1 e 31 correspondem aos experimentos em que o cloreto de bário dihidratado (Agente Precipitante 1 - AP1) foi adicionado na quantidade 50% abaixo da requerida para reagir estequiometricamente (Quantidade de Agente Precipitante 1 – QAP1) com o sulfato presente no efluente, em pH ácido (pH1). Esta quantidade corresponde a uma razão molar $[Ba^{2+}]:[SO_4^{2-}] = 0,5$, e as eficiências de remoção de sulfato nestes experimentos foram 43,14% e 28,08%, respectivamente. Já os experimentos 4 e 34, também realizados com esta razão, no entanto em pH neutro, resultaram eficiências de remoção de 48,99% e 47,08%, respectivamente.

Apesar desses experimentos resultarem em concentrações finais de sulfato no sobrenadante acima de 38 g L^{-1} , são resultados importantes quando se analisa as vantagens e desvantagens desse processo. As vantagens são a baixa produção de lodo e a baixa solubilidade do precipitado formado, enquanto as desvantagens são a toxicidade do elemento bário ao ambiente, além do alto custo dos sais que provém desse metal tóxico.

É relevante considerar a possibilidade da combinação desse tipo de precipitação química, em que o sal de bário é utilizado em baixa dosagem, com algum outro processo ou agente precipitante que não ofereça toxicidade ao ambiente.

Ao adicionar o cloreto de bário dihidratado na quantidade necessária para reagir estequiometricamente com o sulfato presente no efluente (experimentos 2 e 32), isto é, na razão molar $[Ba^{2+}]:[SO_4^{2-}] = 1,0$, foram obtidas remoções de 93,07% e 92,44%, respectivamente, e, isso significa que, para um experimento realizado em meio litro de efluente bruto, mais de 30 g de sulfato foi transferido do líquido para o precipitado.

Nestas mesmas condições experimentais, entretanto, com pH inicial neutro (experimentos 5 e 35) as eficiências de remoção de sulfato foram menores, 66,82% e 73,15%, respectivamente, indicando a influência do pH na remoção do sulfato, quando o cloreto de bário dihidratado é adicionado ao efluente na quantidade estequiométrica.

E, por fim, ao adicionar o sal com 50% de excesso (experimentos 3 e 33), razão molar $[Ba^{2+}]:[SO_4^{2-}] = 1,5$, a remoção de sulfato foi maior que 99%, tanto para pH inicial ácido quanto neutro.

Apenas os resultados dos experimentos conduzidos com a razão molar $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 0,5$ se mostraram abaixo dos valores encontrados na literatura. No trabalho de Swanepoel (2011) para uma razão $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ também igual a 0,5, houve uma remoção de 68%, para uma concentração inicial de sulfato igual a $1,6 \text{ g L}^{-1}$ e pH neutro. No trabalho de Benatti, Tavares e Lenzi (2009) em que esta razão foi igual a 0,39, a remoção alcançada foi de 61,4%, para uma concentração inicial de sulfato igual a 263 g L^{-1} , e pH igual a 4.

Os resultados dos experimentos conduzidos com razão molar $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 1$, em pH ácido, condizem com os resultados encontrados na literatura, como no trabalho de Swanepoel (2011), em que a remoção alcançada utilizando esta razão foi de 98% para um efluente contendo inicialmente $1,6 \text{ g L}^{-1}$ de sulfato, e no trabalho de Kabdasli, Tunay E Orhon (1995) em que a remoção alcançada, utilizando esta razão foi de 93%, para uma concentração inicial de sulfato igual a $6,87 \text{ g L}^{-1}$.

Os resultados na remoção de sulfato para os experimentos em que foi utilizada a razão $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 1,5 também foram comparáveis a resultados encontrados no trabalho de Swanepoel (2011) em que a eficiência alcançada na remoção utilizando essa razão foi de 98,1%, também para um efluente contendo $1,6 \text{ g L}^{-1}$ de sulfato.

Quanto ao pH, os experimentos 1, 2 e 3, e suas réplicas, os experimentos 31, 32 e 33, realizados com pH natural do efluente, ou seja, $\text{pH} < 1$, verificou-se que, ao final dos experimentos, valores de pH também ficaram abaixo de 1. Isto pode ser explicado pelo caráter neutro do sal, o qual provém de uma base forte, o hidróxido de bário, e um ácido forte, o ácido clorídrico, logo, ao se dissociar, o pH do meio não sofre alteração.

De forma análoga, os experimentos 4, 5 e 6, e suas réplicas, os experimentos 34, 35 e 36, como foram conduzidos com pH inicial neutro, tiveram como resultados valores finais de pH também próximos a neutralidade.

E em relação ao volume de lodo, todos os experimentos conduzidos com o agente precipitante cloreto de bário dihidratado em pH ácido, geraram baixos volumes de lodo. Já para os experimentos conduzidos com correção inicial do pH, a geração de lodo foi maior, com volumes de lodo acima de 70%, possivelmente devido a precipitação dos metais em solução, na forma de hidróxidos, como detalhado no item “5.3.1 Considerações sobre a produção de lodo”.

As eficiências na remoção de sulfato para os experimentos em que o agente precipitante 2 (AP2), o cloreto de cálcio dihidratado, foi adicionado 50% abaixo da quantidade requerida para reagir estequiometricamente, ou seja, na razão $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 0,5$, variaram de 32,8% a 47,1%, para os níveis 1 e 2 da variável pH. Como esperado, estas eficiências aumentaram com

o aumento na razão $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$, sendo elas 79,2% e 80,3% quando esta razão foi igual a 1, e 98,1% e 95,6% para razão igual a 1,5. Esse fenômeno já foi reportado por Madzivire *et al.* (2009), que utilizou o princípio de Le Chatelier, para explicar o aumento da eficiência na remoção do sulfato por meio da adição de mais cálcio ao sistema, fazendo com que a Equação 15 tenha o equilíbrio deslocado para a direita, na direção da formação do precipitado.

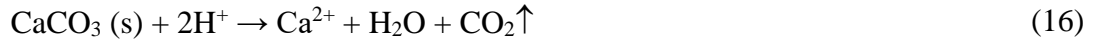


Estes resultados estão compatíveis com aqueles de Benatti, Tavares e Lenzi (2009), que utilizaram cloreto de cálcio anidro, na razão $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ igual a 1,35, e obtiveram eficiência na remoção de sulfato de 99%. Já no trabalho de Kabdasli, Tunay e Orhon (1995), no qual foi utilizado cloreto de cálcio anidro para precipitar sulfato a partir de um efluente real da indústria têxtil, a eficiência alcançada foi de 16% para uma razão $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ igual a 3. Embora essa razão fosse mais alta que a utilizada nesta pesquisa, a eficiência foi bem mais baixa, logo, os resultados obtidos na remoção de sulfato na presente pesquisa foram melhores quando comparados aos resultados obtidos na pesquisa de Kabdasli, Tunay e Orhon (1995).

Nos experimentos 7, 8 e 9 e suas réplicas, os experimentos 37, 38 e 39, realizados com pH natural do efluente, isto é, $pH < 1$, verificou-se, ao final dos experimentos, valores de pH também menores que um. Isto pode ser novamente explicado pelo caráter neutro do sal, que ao se dissociar não altera o pH do meio. De forma análoga, os experimentos 10, 11 e 12, e suas réplicas, os experimentos 40, 41 e 42, como foram conduzidos com pH inicial neutro, tiveram como resultados valores finais de pH também próximos à neutralidade.

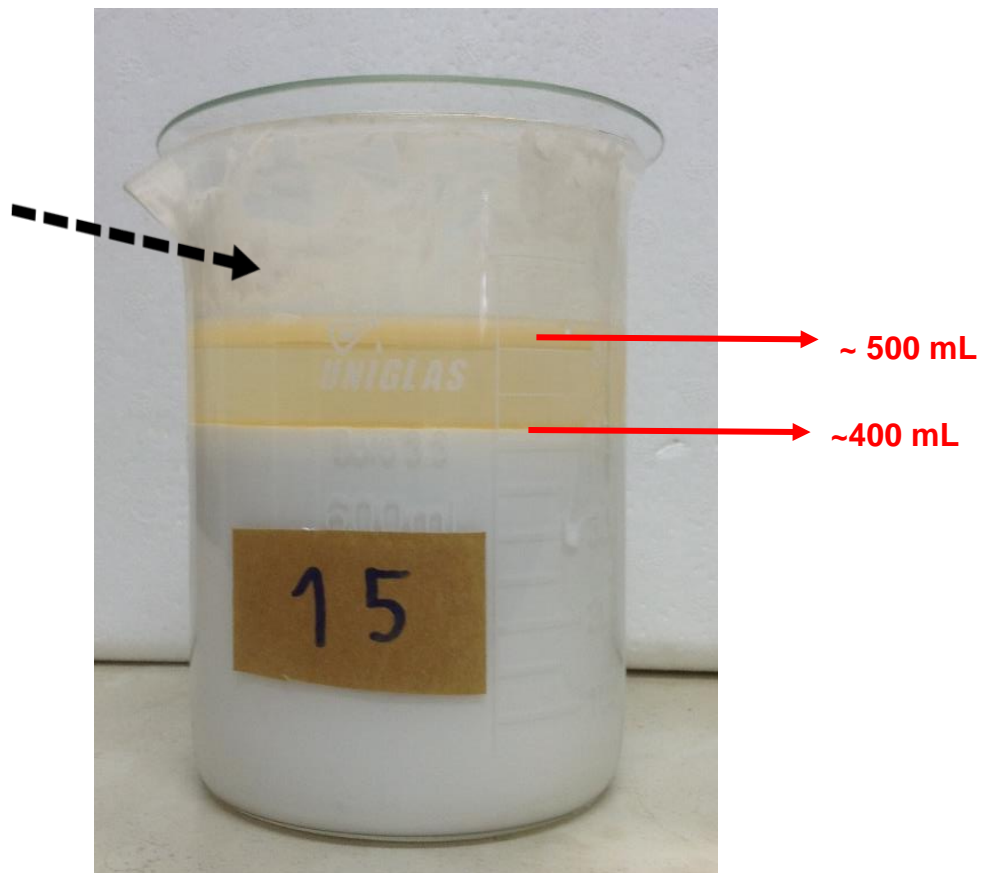
A produção de lodo nos experimentos com o agente precipitante cloreto de cálcio dihidratado aumentou conforme houve o aumento na quantidade de agente precipitante adicionado ao sistema. Ainda, os experimentos conduzidos em pH neutro geraram maior volume de lodo que os conduzidos no pH natural do efluente. Isso se deve possivelmente a precipitação de metais antes presentes em solução, na forma de hidróxidos, como explicado no item “5.3.1 Considerações sobre a produção de lodo”.

Durante a realização dos experimentos em que o carbonato de cálcio foi utilizado como agente precipitante (AP3), houve grande liberação de gás carbônico. Segundo Vogel (1981) o carbonato de cálcio é solúvel em meio ácido, levando a ocorrência da reação química apresentada na Equação 16:



Esta reação ocorre de forma imediata, e conforme há a adição do sal, maior quantidade de gás carbônico é liberado. Isto faz com que haja a necessidade da adição do sal ao efluente de forma lenta, para que o meio não transborde. Isto pode ser confirmado pela Figura 5 (foto do experimento 15) por meio da qual é possível observar a mancha na parede do béquer (indicada pela seta pontilhada), ocasionada pela liberação do gás. Interessante notar que após finalizada a liberação de gás, o volume final é menor que o volume inicial, o que pode ser explicado pela grande quantidade de gás carbônico liberado para a atmosfera, levando então a uma diminuição do volume final.

Figura 5 - Experimento 15 do planejamento experimental 1: agente precipitante carbonato de cálcio



Outro ponto importante a ser destacado nesse experimento, é a coloração final do sobrenadante (Figura 5). É sabido que ferro solúvel na forma Fe^{3+} possui uma coloração laranja (AVILA; MATOS, 2017). O efluente utilizado nessa pesquisa continha inicialmente $39,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} (análise realizada por um laboratório terceirizado com a metodologia 3030 e 3111B

Standart Methods) e Maree *et al.* (1999; 2004) mostraram que é possível oxidar Fe^{2+} a Fe^{3+} utilizando carbonato de cálcio em pH igual a 6.

Segundo Luther *et al.* (1992) os cátions Fe^{2+} na presença de íons carbonato formam complexos do tipo Fe(II)-CO_3 os quais favorecem a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} pelo oxigênio dissolvido. O íon Fe^{3+} , quando em pH menor que 8 continua em solução e acima desse valor precipita na forma de Fe(OH)_3 . Uma vez que no experimento n. 15 o pH do sobrenadante foi de 6,8, o Fe^{3+} permaneceu em solução, conferindo coloração ao sobrenadante. Já no experimento no qual houve a correção do pH, o pH final do sobrenadante foi 8, o que possivelmente precipitou todo, ou quase todo, ferro em solução, deixando o sobrenadante sem a coloração laranja, como no experimento n. 15.

As eficiências de remoção de sulfato nos experimentos em que o carbonato de cálcio foi adicionado nas proporções $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 1,0 e igual a 1,5, em pH ácido, foram superiores a 90%. Esse resultado é compatível com os resultados apresentados por Maree *et al.* (2004), no qual a eficiência obtida na remoção de sulfato foi de 86,7%, a partir da adição de carbonato de cálcio em efluente ácido de mineração, contendo inicialmente 15 g L^{-1} de sulfato. Nessa pesquisa a quantidade de carbonato de cálcio adicionada foi a necessária para elevar o pH de 2,2 a 7,0.

Nos experimentos em que a razão $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ utilizada foi igual a 0,5 a eficiência na remoção ficou em torno de 30%. Isso ocorreu, provavelmente, em função da baixa quantidade de íons de cálcio disponíveis para a precipitação, o que remete, novamente, ao princípio de Le Chatelier: o equilíbrio da reação química não foi favorável na direção da formação dos produtos por conta da quantidade de íons de cálcio fornecida ao sistema.

Nos experimentos em que o carbonato de cálcio foi adicionado ao efluente em pH ácido, houve o aumento no pH final da solução, o que está diretamente relacionado à quantidade de carbonato adicionado ao sistema. Segundo Caldeira, Ciminelli e Osseo-Asare (2010), o ânion carbonato é capaz de neutralizar prótons em solução aquosa, por meio da reação apresentada na Equação 17.



Para os experimentos em que o carbonato de cálcio foi adicionado ao efluente no pH neutro, o pH final do sobrenadante variou de 8,0 a 8,6, ou seja, o meio ficou ainda mais alcalino após a precipitação, o que confirma o caráter básico do sal. Destaca-se ainda que, independentemente da quantidade adicionada ao efluente, com pH neutro, o pH final resultou,

para todos os experimentos, em torno de 8, o que confirma a capacidade de tamponamento do carbonato de cálcio, como afirmaram Caldeira; Ciminelli; Osseo-Asare (2010).

A produção de lodo nos experimentos em que o carbonato de cálcio foi o agente precipitante, aumentou conforme houve o aumento da quantidade adicionada ao sistema. Sendo os experimentos realizados no nível 2 da variável pH (pH neutro), sempre com produção de lodo maior que os experimentos realizados no nível 1 da variável pH (pH natural).

O hidróxido de cálcio (AP4) quando adicionado ao efluente, no nível 1 do pH, na quantidade estequiométrica, razão $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ igual a 1, removeu aproximadamente metade do sulfato que se encontrava na parte líquida, transferindo-o para a parte sólida (experimento 20, remoção de 49,2% e experimento 50, remoção de 68,6%). Quando adicionado ao efluente na razão $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ igual a 0,5, esta eficiência foi reduzida para 31,4 e 33,2%, experimentos 19 e 49, respectivamente. Por fim, se adicionado na razão $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ igual a 1,5 ao efluente, o hidróxido de cálcio foi capaz de remover mais de 85% do sulfato presente na solução (85,9% experimento 21, 88,1% experimento 51).

Pode-se dizer que estes resultados são consideravelmente melhores quando comparados à literatura. Kabdasli, Tunay e Orhon (1995) obtiveram uma eficiência na remoção de sulfato em efluente têxtil, com a adição de hidróxido de cálcio na razão $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ igual a 1, de 33%. Já Tolonen, Ramo e Lassi (2015) e Feng, Aldrich e Tan (2000) não informaram em seus trabalhos a quantidade exata de hidróxido de cálcio adicionada ao efluente real de mineração, somente relataram em suas pesquisas que a quantidade adicionada de agente precipitante foi a necessária para elevar o pH do meio. No trabalho de Tolonen, Ramo e Lassi (2015) o valor do pH inicial não foi mencionado e o hidróxido de cálcio foi adicionado ao efluente de mineração na quantidade necessária para elevar o pH até 12,5, resultando na remoção de 84% sulfato. No trabalho de Feng, Aldrich e Tan (2000) a quantidade adicionada foi a necessária para elevar o pH de 1,65 a 11,15, levando a uma remoção de 49,9% de sulfato.

Pode-se perceber pelos resultados no Quadro 4 que quando adicionado o hidróxido de cálcio ao efluente com pH corrigido a eficiência na remoção de sulfato diminuiu consideravelmente. Isto se deveu ao fato que, com a correção do pH, a partir da adição de hidróxido de sódio, o efluente passa a apresentar alta concentração de íons hidroxila. Uma vez que o meio se encontra concentrado em hidroxila, a dissolução do hidróxido de cálcio não mais será favorecida, conforme mostrado na Equação 18.



Sendo assim, a remoção de sulfato por meio da precipitação possui melhor desempenho quando o hidróxido de cálcio é adicionado ao efluente com pH ácido, uma vez que nessa condição há o favorecimento de sua dissolução e, assim, mais íons de cálcio são fornecidos para a formação do precipitado.

A produção de lodo aumentou conforme houve um aumento na quantidade de agente precipitante adicionado ao sistema, tanto para nível 1 da variável pH quanto para o nível 2. Interessante notar que o volume de lodo produzido, quando o agente precipitante foi adicionado ao sistema na razão $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 1,5, foi maior para o experimento realizado em pH ácido, nível 1 da variável pH, diferentemente dos experimentos realizados com as proporções $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ iguais 0,5 e 1,0, em que a produção de lodo foi maior para as reações que ocorreram em meio neutro (nível 2 da variável pH).

Em relação aos experimentos, em que o agente precipitante utilizado foi o óxido de cálcio (AP5), realizados no nível 1 da variável pH, apenas o experimento no qual o agente precipitante foi adicionado com 50% de excesso, razão $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 1,5, obtiveram-se boas remoções de sulfato, 75,6% no experimento 27 e 70,9% no experimento 57. Os experimentos realizados no nível 1 da variável pH, nas proporções $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 0,5 e igual a 1,0, resultaram em eficiências na remoção de sulfato iguais a 19,4% para o experimento 25 e 33,9% para o experimento 55; 58,6% para o experimento 26 e 54,8% para o experimento 56. Se analisados do ponto de vista da concentração final de sulfato no sobrenadante, estas eficiências na remoção de sulfato não foram satisfatórias, visto que a concentração final de sulfato no efluente tratado permaneceu acima de 30 g L^{-1} .

As eficiências na remoção de sulfato nos experimentos realizados com pH corrigido foram consideravelmente menores, variando de 8 a 21%, nos experimentos 28, 29 e 30, e suas replicas, os experimentos 58, 59 e 60. Isso pode ser atribuído ao caráter básico do óxido, que desfavorece sua dissociação em meio básico.

Tolonen *et al.* (2014) também utilizaram o óxido de cálcio em sua pesquisa para remoção de sulfato de efluente ácido de mineração. No entanto, diferentemente dos experimentos desta pesquisa, em que se utilizou óxido de cálcio P.A., os autores utilizaram o óxido de cálcio em sua forma comercial. Tolonen *et al.* (2014) não explicitaram em seu trabalho a quantidade exata de óxido de cálcio que foi adicionado ao sistema. Contudo, mencionaram que o mesmo foi adicionado ao efluente na forma dissolvida, 10% em massa, de maneira a elevar o pH de 2,6 para 9,5, atingindo uma remoção de 60% de sulfato.

Em relação aos experimentos realizados com pH igual a 1, nota-se o aumento no pH final, com o aumento na quantidade de agente precipitante, o que confirma o caráter básico do

óxido. Em todos os experimentos, nos quais o óxido de cálcio foi adicionado ao efluente com pH neutro, foram obtidos baixos valores para a remoção de sulfato. O óxido de cálcio é considerado um óxido básico, sendo assim, de acordo com Madzivire *et al.* (2009), sua dissolução é favorecida em meio ácido, o que também favorece a formação de sulfato de cálcio, conforme as reações químicas apresentadas nas Equações 9 e 10.



Assim como em todos os outros experimentos, a produção de lodo aumentou conforme a quantidade de agente precipitante adicionado ao sistema era aumentada, tanto para nível 1 da variável pH quanto para o nível 2. O volume de lodo produzido quando o agente precipitante foi adicionado ao sistema na razão $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 1,5, foi maior para o experimento realizado em pH ácido, nível 1 da variável pH, diferentemente dos experimentos realizados com as proporções $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 0,5 e 1,0, em que a produção de lodo foi maior para quando o agente precipitante foi adicionado ao efluente com pH neutro, nível 2 da variável pH.

5.4.1 Considerações sobre a produção de lodo

É interessante notar, em relação à produção de lodo, que para os experimentos realizados com pH neutro, nível 2 da variável pH, a produção de lodo foi maior que para os experimentos realizados com pH ácido, no nível 1 da variável pH. Isso com exceção dos experimentos 21, 24, e suas réplicas, os experimentos 51 e 54, nos quais o agente precipitante foi o hidróxido de cálcio, e os experimentos 27 e 30, e suas réplicas, os experimentos 57 e 60, cujo agente precipitante foi o óxido de cálcio.

A maioria dos íons metálicos precipita na forma de hidróxidos ou óxidos em valores altos de pH (Tabela 13). Para a remoção de íons metálicos os agentes precipitantes mais utilizados são o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou hidróxido de sódio (NaOH), como abordado por Benatti, Tavares e Lenzi (2009). Sendo assim, mesmo que de forma indireta, pode-se dizer que o óxido de cálcio também age como agente precipitante de metais, uma vez que quando em solução aquosa, sua dissociação ocorre de acordo com o mostrado na Equação 19.

Pode-se relacionar o fato dos experimentos em que o hidróxido de cálcio e o óxido de cálcio foram adicionados ao sistema, na razão $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 1,5, em pH ácido, terem gerado mais lodo do que quando adicionados ao sistema com pH neutro, à quantidade de íons

hidroxila fornecidos ao sistema. Provavelmente, nos experimentos em que a formação de lodo foi maior, a quantidade de hidroxila livre no sistema para reagir também tenha sido maior, levando a um aumento na quantidade de lodo precipitado.

De forma mais detalhada: nos experimentos 21, 27 e suas réplicas, em que o agente precipitante (hidróxido ou óxido de cálcio) foi adicionado em pH ácido, sua dissociação foi favorecida pelo pH do meio. Ademais, a quantidade de agente precipitante adicionada forneceu ao sistema 1,16 mols de íons hidroxila, no caso do hidróxido de cálcio, e mais de 1,6 mols de íons hidroxila, no caso do óxido de cálcio, considerando que a reação química 4 foi obedecida. Para os experimentos 24, 30 e suas réplicas, em que já existia aproximadamente 1,0 mol de íons hidroxila no meio, fornecida pela correção do pH do efluente com solução de hidróxido de sódio, a dissociação dos agentes precipitantes foi desfavorecida, provavelmente resultando em uma quantidade final menor de íons hidroxilas livres em solução para reagir.

A Tabela 13 mostra a faixa de pH recomendada para a precipitação de alguns cátions nos seus estados mais comuns de oxidação, visto que muitos precipitados podem solubilizar novamente em meios altamente alcalinos (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1995). A notação “1 N” na última coluna da direita indica que o precipitado não será dissolvido em hidróxido de sódio 1 N (pH 14).

Tabela 13 - Faixa de pH para precipitação de hidróxidos e óxidos metálicos

	pH									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al ³⁺								—————		
Co ²⁺									—————	1N
Cr ³⁺									—————	1N
Cu ¹⁺									—————	1N
Cu ²⁺									—————	1N
Fe ²⁺									—————	1N
Fe ³⁺									—————	1N
Mg ²⁺									—————	1N
Zn ²⁺									—————	1N

Fonte: National Research Council (1995).

Em suma, a Tabela 13 deixa claro o porquê da maioria dos experimentos terem gerado mais lodo quando o mesmo foi realizado posterior à correção do pH do efluente. Exceção feita aos experimentos 21, 27, 51 e 57, nos quais os agentes precipitantes foram adicionados ao efluente com pH ácido, sobre dosados, o que possivelmente forneceu mais íons hidroxila livres para reagir.

5.4.2 Análise estatística

A Tabela 14 apresenta a análise de variância dos resultados de remoção de sulfato pela precipitação, provenientes da combinação dos níveis dos fatores: agente precipitante (AP), quantidade de agente precipitante (QAP) e pH inicial (pH) do planejamento fatorial 5x3x2.

Considerando um nível de significância de 5% tem-se que o modelo estatístico, representa de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, pois $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$.

Tabela 14 - Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P > F
Modelo	7	45405,6	6486,51951	19,22	<0,0001
Erro	52	17546,3	337,42960		
Total corrigido	59	62951,9			

Nota: $R^2 = 0,7212$; % média de remoção de sulfato = 52,96.

Como pode ser observado na Tabela 15, $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$ para os três fatores avaliados no planejamento. Isto significa que os seus efeitos de interação afetaram de maneira significativa ($P\text{-valor} < \alpha = 0,05$) a remoção de sulfato, com um nível de significância de 5%. Logo, existe interação entre os fatores e estes não afetaram independentemente a resposta. Dentre os três fatores estudados, o pH inicial foi o que mais influenciou na variável resposta remoção, o que pode ser confirmado pelo valor de “F”, o maior dentre os três. Em seguida, o fator QAP tem maior influência sobre a variável resposta remoção, e por último o fator AP.

Tabela 15 - Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato

Fator	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P > F
pH	1	11517,66150	34,13	<0,0001
AP	4	4107,07665	12,17	<0,0001
QAP	2	8729,83424	25,87	<0,0001

O teste de Tukey (MONTGOMERY, 2001) foi utilizado com o objetivo de verificar se as diferenças entre os níveis dos fatores eram estatisticamente significantes e para determinar aqueles que produziam um efeito mais pronunciado na resposta. De acordo com o teste de Tukey (Tabela 16), a um nível de significância de 5%, existe diferença entre as médias dos dois níveis do fator pH. Assim, há diferença entre a remoção de sulfato utilizando o pH 1, referente ao efluente bruto sem qualquer correção no pH, e o pH 2, referente ao efluente bruto com pH corrigido. Além disso, o teste de Tukey ainda demonstrou que o nível 1 do fator pH produziu um efeito mais pronunciado na variável resposta remoção de sulfato, pois sua média na remoção de sulfato foi maior, e por isso chamado de Grupamento de Tukey A. Esta análise é válida para os fatores agente precipitante (AP) e quantidade de agente precipitante (QAP).

O comportamento dos agentes precipitantes 1 e 2 foram considerados estatisticamente iguais de acordo com o teste de Tukey, e diferentes do comportamento dos agentes precipitantes 3, 4 e 5, os quais também foram considerados estatisticamente iguais de acordo com o teste de Tukey. Ademais, os agentes precipitantes 1 e 2 apresentaram melhor média na remoção de sulfato (Grupamento de Tukey A) que os agentes precipitantes 3, 4 e 5 (Grupamento de Tukey B). E por fim, o fator QAP teve um melhor desempenho nos níveis 2 e 3 (Grupamento de Tukey A), os quais foram considerados estatisticamente iguais de acordo com o teste de Tukey, porém diferente do nível 1 (Grupamento de Tukey B), o qual apresentou a menor média na remoção de sulfato.

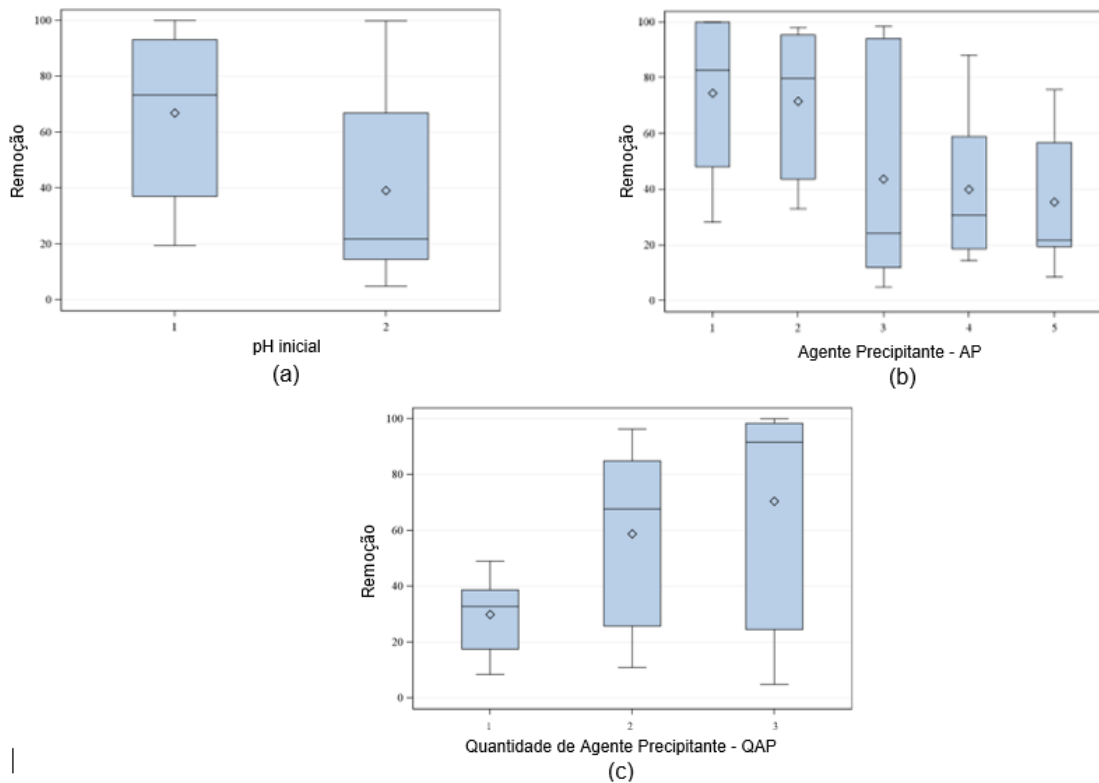
Tabela 16 - Teste de Tukey: Análise considerando variável resposta Remoção de sulfato

Fator	Nível do fator	Número de observações	Média	Desvio Padrão	Grupamento de Tukey
pH	1	30	66,8	27,6	A
	2	30	39,1	31,7	B
AP	1	12	74,4	26,7	A
	2	12	71,5	25,8	A
	3	12	43,7	39,8	B
	4	12	39,9	26,9	B
	5	12	35,3	23,2	B
QAP	1	20	29,8	12,6	A
	2	20	58,7	30,1	A
	3	20	70,4	36,5	B

Na Figura 6(a) é possível observar o quanto variaram os valores para a remoção de sulfato dentro de um mesmo nível de pH. Isto se deveu às diferenças entre as eficiências de cada AP, além da diferença entre as eficiências de cada QAP. Ou seja, para o nível 1 da variável de entrada pH, tem-se desde o AP 5 que resultou em baixos valores para a remoção de sulfato, até o AP 1, que resultou em valores para a remoção de sulfato de até 99%.

De forma análoga, os resultados na remoção de sulfato dentro de um mesmo nível do fator AP, estão representados em um largo intervalo de valores, especialmente para o nível 3, em que a remoção de sulfato atingida ficou entre 5% e 98% (Figura 6(b)). O traço dentro do bloco de distribuição de valores significa o valor em que se encontra a média em relação ao intervalo de valores. Por fim, a distribuição da variável resposta no nível -1 do fator QAP, foi a que apresentou menor variação, porém a menor média na remoção.

Figura 6 - Distribuição dos resultados da variável resposta remoção de remoção, para cada nível dos três fatores estudados



Nota: (a) Distribuição da Remoção de sulfato dentro nos níveis do fator pH inicial, (b) Distribuição da Remoção de sulfato nos níveis do fator Agente Precipitante, (c) Distribuição da Remoção de nos níveis do fator pH inicial

A análise estatística também foi realizada considerando como variável resposta o valor do pH final do efluente tratado, e o volume de lodo produzido pela precipitação. Em relação à análise estatística realizada considerando como variável resposta o valor final do pH da solução, o modelo estatístico representa de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, uma vez que se obteve um R^2 igual a 0,89 no ajuste experimental.

Dentre as três variáveis estudadas, tem-se que o valor do pH inicial foi a variável que mais influenciou no valor final do pH da solução, enquanto que a variável quantidade de agente precipitante não influenciou nessa variável resposta.

Em relação à variável resposta volume de lodo produzido, o modelo estatístico também representou de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, entretanto com um R^2 menor que das demais análises estatísticas, igual a 0,63. O pH inicial mais uma vez foi a variável que mais teve influência na variável resposta, nesse caso no resultado da produção de lodo, enquanto que a variável agente precipitante não influenciou nessa variável resposta.

Todas as figuras e gráficos relacionados a estas análises estatísticas estão apresentadas nos apêndices.

Portanto, os experimentos que resultaram nos melhores resultados de remoção de sulfato foram, os experimentos 2, 3, 00209 e 12, e suas réplicas, os experimentos 32, 33, 39 e 42 (quadro 4). As condições nas quais esses experimentos foram realizados foram, portanto, consideradas as melhores condições de remoção de sulfato, reproduzidas na repetição dos experimentos nas melhores condições operacionais de remoção de sulfato.

5.4.3 Repetição dos experimentos nas melhores condições operacionais de remoção de sulfato

Com base na análise estatística, as condições consideradas como as melhores para a remoção de sulfato por meio da precipitação foram as condições dos experimentos 2, 3, 9, 12, 32, 33, 39 e 42 (Quadro 4).

Para facilitar o entendimento, os experimentos que foram realizados novamente, utilizando um efluente bruto de uma nova coleta (coleta n. 3, Tabela 7), foram renomeados, conforme apresentado na Tabela 17.

Tabela 17 - Nova nomenclatura na repetição dos experimentos do planejamento 1

Experimento do Planejamento 1	Condições	Nova nomenclatura
Experimento 2 e 32	AP 1 (BaCl ₂ .2H ₂ O); pH 1; QAP 2	Experimento 1
Experimento 3 e 33	AP 1 (BaCl ₂ .2H ₂ O); pH 1; QAP 3	Experimento 2
Experimento 9 e 39	AP 2 (CaCl ₂ .2H ₂ O); pH 1; QAP 3	Experimento 3
Experimento 12 e 42	AP 2 (CaCl ₂ .2H ₂ O); pH 2; QAP 3	Experimento 4

Como pode ser visto na Tabela 17, apenas o experimento 4 foi realizado no nível 2 da variável pH, e, por isso, foi o único que produziu um sobrandante com pH mais alto, nesse caso igual a 6, como pode ser visto na Tabela 18, a qual mostra os resultados dos experimentos nas melhores condições do planejamento 1.

Tabela 18 - Resultados dos experimentos nas melhores condições do planejamento 1

Parâmetros	Amostras							
	B	1	1C	2	2C	3	3C	4
pH	<1	<1	8	<1	6,8	<1	6,7	6
Sulfato (g L ⁻¹)	64,55	3,8	2,7	1	1	4,2	2,1	1,6
Sólidos totais (g L ⁻¹)	81,9	-	71,9	-	103,9	-	109,9	118,2
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	363,3	-	678	-	945	-	709	365
Sólidos dissolvidos (g L ⁻¹)	81,6	-	71,2	-	103,0	-	109,2	117,8

Nota: (B) efluente bruto; (1) sobrenadante do experimento 1; (1C) sobrenadante do experimento 1 com pH corrigido; (2) sobrenadante do experimento 2; (2C) sobrenadante do experimento 2 com pH corrigido; (3) sobrenadante do experimento 3; (3C) sobrenadante do experimento 3 com pH corrigido; (4) sobrenadante do experimento 4.

Os experimentos 1, 2 e 3, ao final do tratamento mantiveram o pH final ainda menor que 1, e por isso, houve a correção nesse tratado, originando as amostras “1C”, “2C” e “3C”. A Figura 7 mostra o que ocorre com o sobrenadante dos experimentos 1, 2 e 3, quando o mesmo tem o pH corrigido para próximo da neutralidade. Uma considerável quantidade de precipitado é novamente formada, possivelmente devido à precipitação de metais, pois, como já mencionado, em valores de pH em torno de 7, diversos metais precipitam na forma de hidróxidos (Tabela 13). Diferente do precipitado que se formou durante o tratamento de precipitação do sulfato, esse precipitado apresentou uma grande fluidez, o que dificultou a separação completa do líquido translúcido do precipitado turvo esbranquiçado. Devido a isto, o que ocorreu foi a retirada do líquido translúcido da parte de cima do béquer, com o auxílio de uma pipeta, para então serem realizadas as análises.

Figura 7 - Sobrenadantes dos experimentos 1, 2 e 3, com correção do pH

Com relação aos resultados representados na Tabela 18 algo importante a salientar é que houve reprodutibilidade nos resultados. Isto é, os resultados das repetições dos experimentos referentes as melhores condições foram valores próximos aos valores alcançados nos experimentos do planejamento 1, aplicando exatamente as mesmas condições. O efluente bruto utilizado nestes experimentos refere-se à coleta n. 3 (Tabela 7), contendo inicialmente 64 g L^{-1} de sulfato e $\text{pH} < 1$.

Como é possível observar na Tabela 18, após finalizada a precipitação nos experimentos 1, 2 e 3, a alta acidez do meio se manteve, reproduzindo os resultados dos experimentos do planejamento 1, confirmando o caráter neutro do sal. Apenas o experimento 4, por ter seu pH corrigido antes da adição do agente precipitante, resultou em um sobrenadante com pH mais alto, reproduzindo novamente o resultado obtido no experimento respectivo do planejamento 1.

Ainda na Tabela 18, em relação aos sólidos totais, é possível observar que houve um aumento nesse parâmetro nos experimentos 2, 3 e 4. Isso condiz com o nível QAP, que para os experimentos 2, 3 e 4 representa o nível 3, em que o agente precipitante foi adicionado ao efluente com 50% de excesso. Apenas no experimento 1 a concentração de sólidos totais ao final do tratamento foi menor que a concentração de sólidos totais no efluente bruto, no qual o agente precipitante foi adicionado na quantidade estequiométrica. O que ocorreu também para os sólidos suspensos e dissolvidos, exceto para o experimento 1, em que a concentração de sólidos suspensos totais aumentou após o tratamento.

Na Tabela 19, para fins de comparação, estão descritos os parâmetros de lançamento especificados pela legislação nacional COMANA n. 430/2011 e, os parâmetros de lançamento especificados pelo licenciamento da atividade industrial, fornecido pelo Instituto Ambiental do Paraná e pela outorga de lançamento em corpos hídricos de classe II, fornecido pelo Instituto das Águas do Paraná.

Tabela 19- Limites estabelecidos pelos órgãos ambientais, quando do licenciamento e outorga emitidos para a empresa em estudo, e parâmetros de lançamentos impostos pela Resolução n. 430/2011 do CONAMA

Parâmetros	Limites estabelecidos pelos órgãos ambientais	Resolução CONAMA n. 430/2011
		Limites
Vazão (m ³ h ⁻¹)	12,00	1,5 x Vazao média diária
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	50,00	Remoção mínima de 60%
DQO (mg L ⁻¹)	200,00	-
pH	5-9	5-9
Materiais sedimentáveis (mg L ⁻¹)	1,00	1,00
Sólidos suspensos (mg L ⁻¹)	50,00	-
Temperatura (°C)	40,00	40,00
Cádmio total (mg L ⁻¹)	0,20	0,20
Cianeto total (mg L ⁻¹)	0,20	1,00
Cobre dissolvido (mg L ⁻¹)	1,00	1,00
Cromo total (mg L ⁻¹)	0,50	Cr ⁶⁺ = 0,10 Cr ³⁺ = 1,00
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹)	15,00	15,00
Níquel total (mg L ⁻¹)	2,00	2,00
Zinco total (mg L ⁻¹)	5,00	5,00
Óleos minerais (mg L ⁻¹)	20,00	20,00
Óleos vegetais e gorduras animais (mg L ⁻¹)	50,00	50,00
Sulfeto (mg S L ⁻¹)	-	1,0
Toxicidade aguda / ftbl para <i>Vibrio Fischeri</i>	8,00	-
Toxicidade aguda / ftd para <i>Daphnia Magna</i>	16,00	-

Fonte: Limites estabelecidos pelos órgãos ambientais, quando do licenciamento e outorga, emitidos para a empresa em estudo, e Resolução n. 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011).

Para o parâmetro pH, o descarte líquido deve apresentar um valor entre 5 e 9, e, apenas o experimento 4 alcançou um valor dentro desse intervalo após o tratamento. Nos experimentos 1, 2 e 3 foi necessário corrigir o pH final do sobrenadante para que se enquadrassem nesses limites. Ainda, para todos os experimentos, o sobrenadante resultante continha valores superiores aos limites de lançamento para o parâmetro sólidos suspensos, especificado em 50 mg L⁻¹, nesse caso pelo Instituto das Águas do Paraná. Por fim, os parâmetros DQO e DBO não foram possíveis de serem analisados, isso porque considerando que todo cloro adicionado ao sistema por meio do cloreto de bário ou de cálcio, dihidratado, permaneceu em solução no sobrenadante, tem-se que a concentração real de cloro no tratado pode alcançar valores superiores à 40 g L⁻¹. Sendo assim, sabendo que o cloro é um interferente nessas análises, seria necessário um novo tratamento objetivando sua remoção. Dessa forma o efluente tratado nesses experimentos não se enquadrou aos parâmetros de lançamento estabelecidos pelo licenciamento ambiental fornecido pelo Instituto Ambiental do Paraná e pela outorga fornecida pelo Instituto das Águas do Paraná.

Dessa etapa conclui-se que a remoção de sulfato foi satisfatória. Entretanto, ao remover o sulfato utilizando sais contendo cloro, nas quantidades estequiométricas e com 50% em excesso, passou-se a inserir no efluente um novo poluente, o cloro, que permaneceu no sobrenadante, após a precipitação, na forma de cloreto.

5.4.4 Caracterização dos precipitados

Para fim de constatação da composição do sólido proveniente da precipitação dos experimentos 1, 2, 3 e 4, os sólidos gerados foram submetidos à análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de energia dispersiva de raio-x (EDS), espectroscopia vibracional na região do infravermelho via transformada de fourier (FTIR) e difratometria de raio X (DRX). Estas análises serão discutidas a seguir.

5.4.4.1 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de energia dispersiva de raio-x (EDS)*

Nas Figuras 8 a 11 são apresentadas as imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos sólidos precipitados nos experimentos 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Figura 8 – Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento 01 de magnitude de 5000 X

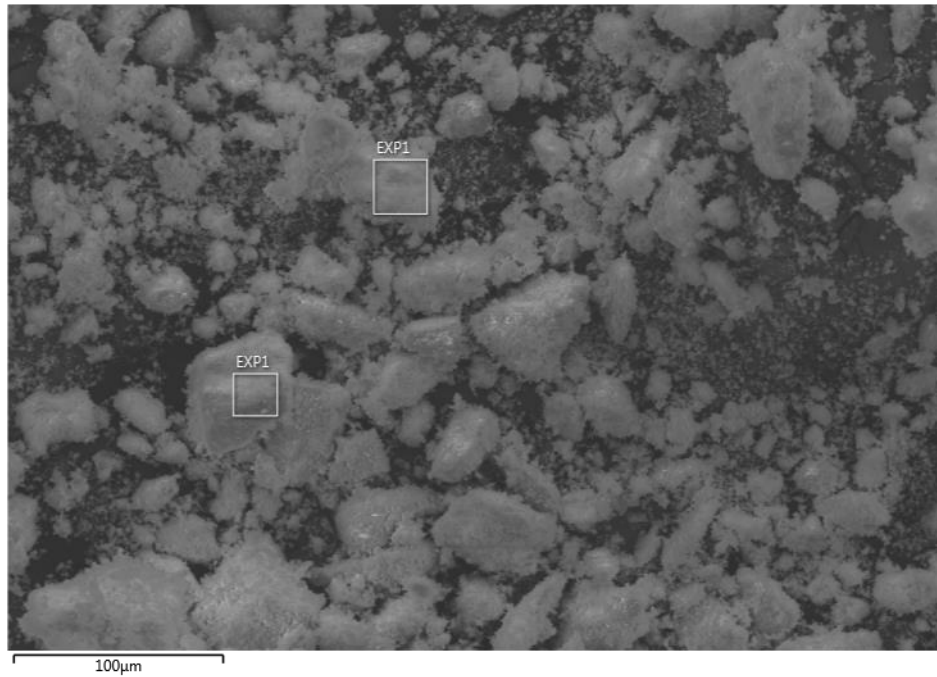


Figura 9 – Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento 02 de magnitude de 5000 X

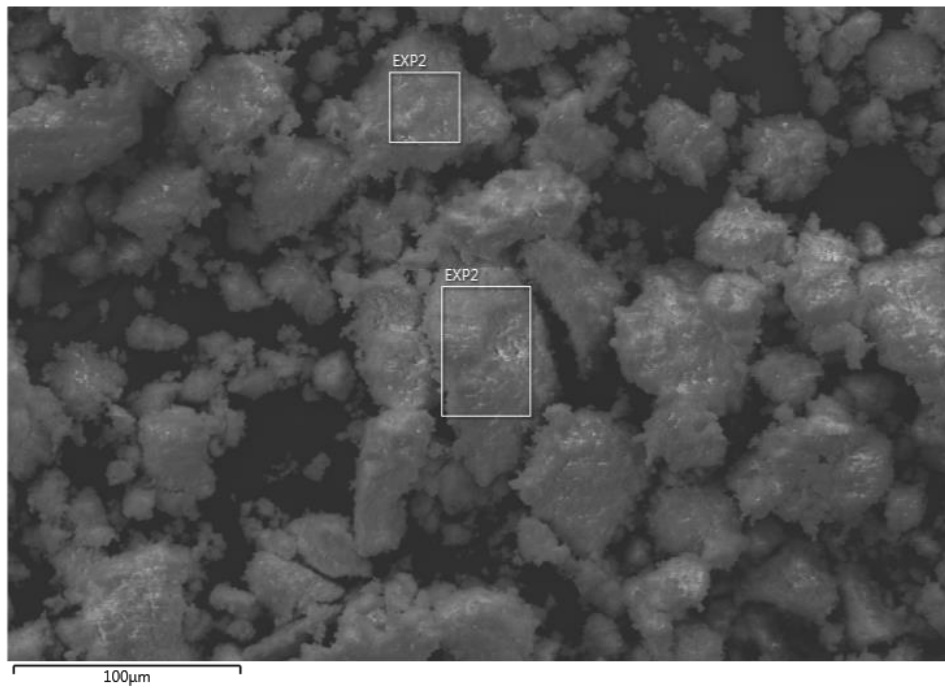


Figura 10 – Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento 03 de magnitude de 5000 X

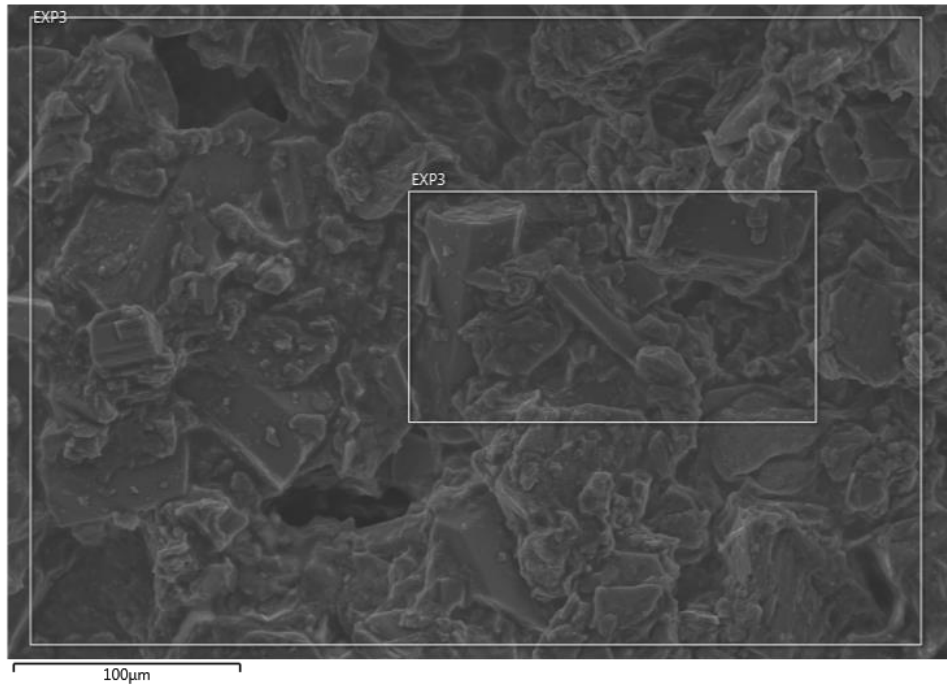


Figura 11 - Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento 04 de magnitude de 5000 X



Os sólidos gerados nos experimentos 1 e 2, Figuras 8 e 9, em que o agente precipitante utilizado foi o cloreto de bário dihidratado, demonstraram heterogeneidade no formato e no tamanho das partículas, devido, possivelmente, à complexidade da composição do efluente bruto, e à cristalização não controlada do sólido.

A composição aproximada do precipitado do experimento 1, fornecida pela análise elementar de EDS confirmou que o bário é um elemento predominante no sólido, seguido pelo oxigênio e enxofre, aproximadamente 59% de Ba; 27% de O e 13% de S. Já o precipitado do experimento 2 apresentou a seguinte composição aproximada: 51% de Ba; 23% de O e 12% de S.

Em ambos os casos, essa análise aproximada da composição do sólido confirma a maior probabilidade de haver sulfato de bário no mesmo, considerando que a porcentagem mássica desses elementos na molécula BaSO_4 é: 56% de Ba, 26% de O e 13% de S.

A Figura 10 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura proveniente dos sólidos do experimento 3, em que o cloreto de cálcio dihidratado foi adicionado ao efluente com $\text{pH} < 1$, na razão CaSO_4 igual a 1,5. Pela imagem é possível perceber que os sólidos precipitados apresentam formato e tamanho irregular, com superfície lisa.

A Figura 11 apresenta a imagem proveniente dos sólidos do experimento 4, em que o cloreto de cálcio dihidratado foi adicionado ao efluente, com pH neutro, na razão CaSO_4 igual a 1,5. Nesse caso, os sólidos gerados apresentam formato e tamanho também irregular, porém, superfície rugosa. Isto se deve, possivelmente, ao fato desse experimento ter sido realizado com pH corrigido, o que provavelmente resultou em um precipitado com maior diversidade de elementos, uma vez que em pH neutro certos metais precipitam na forma de hidróxidos.

Em relação à análise elementar de EDS a composição aproximada do precipitado do experimento 3 foi: 16,6% de Ca, 27,3% de O e 7,7% de S, e do experimento 4 foi: 23% de Ca, 32% de O e 19% de S. Considerando que a porcentagem mássica desses elementos na molécula $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é: 23% de Ca, 37% de O e 19% de S, corrobora com a maior probabilidade de o composto precipitado em ambos experimentos ser o sulfato de cálcio.

5.4.4.2 *Espectroscopia vibracional na região do infravermelho via transformada de fourier (FTIR)*

As Figuras 12 a 15 apresentam os espectros de infravermelho referentes às amostras dos precipitados dos experimentos 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Verifica-se que, em todos estes espectros existem picos de absorção próximos a números de onda de 3300 a 3600 cm^{-1} . De

acordo com Silverstein, Bassler e Morrill (1979) bandas formadas em comprimentos de onda entre 3200 e 3600 cm^{-1} podem ser atribuídas à grupos OH^- , provenientes de moléculas de água.

Figura 12 – Espectro de infravermelho do precipitado do experimento 1

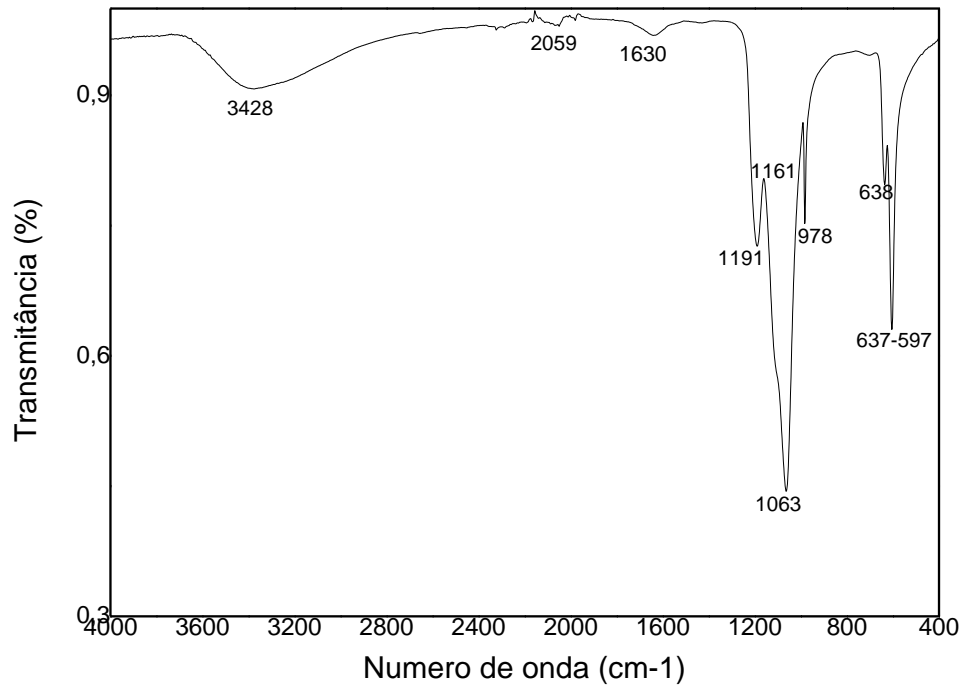


Figura 13 – Espectro de infravermelho do precipitado proveniente do experimento 2

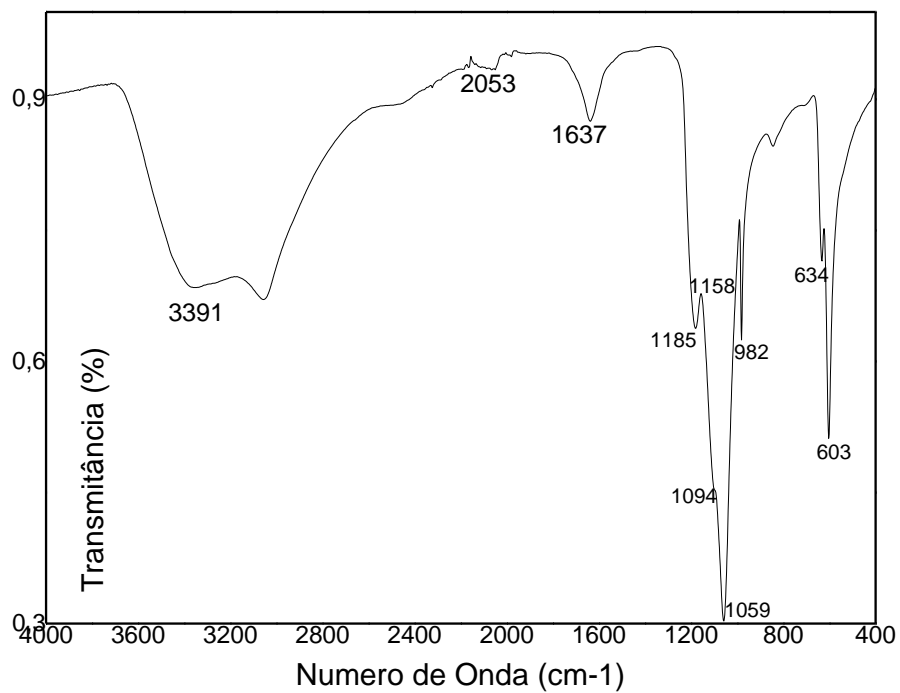
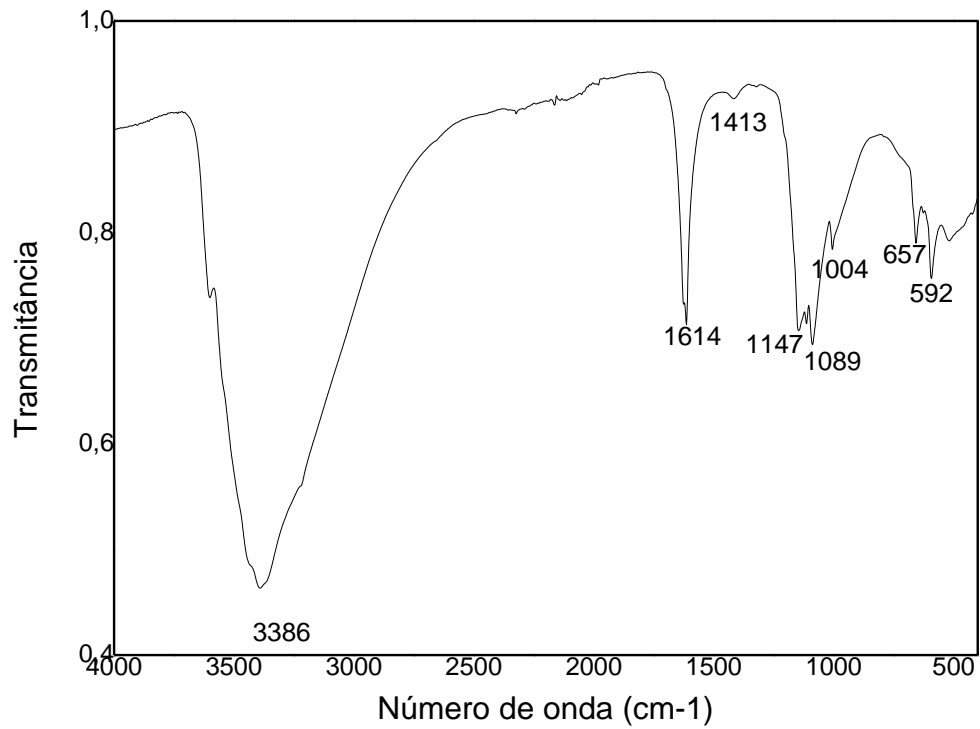
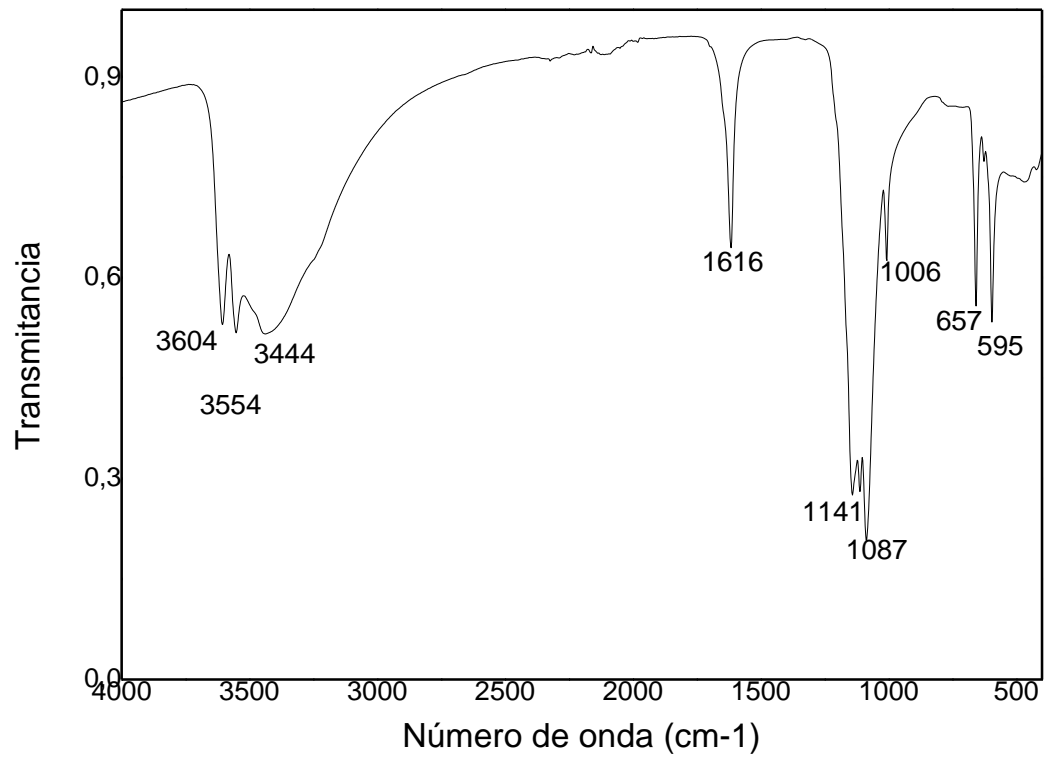


Figura 14 – Espectro de infravermelho do precipitado proveniente do experimento 3**Figura 15** – Espectro de infravermelho do precipitado proveniente do experimento 4

As Figuras 12 e 13 referem-se às análises realizadas nos sólidos provenientes dos experimentos realizados com cloreto de bário dihidratado, sendo assim, esperava-se que o sólido formado contivesse sulfato de bário. Em ambas as figuras se percebe a grande similaridade dos espectros formados, com o espectro da pesquisa de Bala *et al.* (2005), o qual sintetizou nanopartículas de sulfato de bário, e confirmou sua natureza por meio das seguintes análises: FTIR, difratometria de raio-x, termogravimetria, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de correlação de fótons. As bandas formadas nos espectros das Figuras 12 e 13, que também se encontram no trabalho de Bala *et al.* (2005), localizam-se próximos aos seguintes comprimentos de onda: 3428/3391 cm^{-1} ; 2059/2053 cm^{-1} ; 1630/1637 cm^{-1} ; 1191/1185 cm^{-1} ; 1161/1158 cm^{-1} 1063/1059 cm^{-1} , 978/982 cm^{-1} , 638/634 cm^{-1} e entre 597 e 637 cm^{-1} .

Em relação ao espectro apresentado na Figura 12, existe um pico expressivo no comprimento de onda 1637 cm^{-1} , o qual, no espectro da Figura 13, apresenta-se de forma bem sutil, próximo ao comprimento de onda 1630 cm^{-1} . Segundo Zhang *et al.* (2011) esse pico pode ser atribuído à vibração da molécula COO-, o que indica que houve complexação de íons de bário, com algum composto orgânico. Nesse sentido, é razoável supor que estes complexos realmente foram formados, uma vez que esse espectro se refere ao experimento 2, em que a quantidade de íons bário adicionados ao sistema foi 50% acima do requerido para reagir estequiometricamente com o sulfato presente em solução.

Com relação aos sólidos precipitados nos experimentos 3 e 4, pode-se perceber pelos espectros mostrados nas Figuras 14 e 15 que os picos mais expressivos ocorrem nos comprimentos de onda: 3604 a 3444 cm^{-1} , 1616 e 1614 cm^{-1} , 1147 a 1087 cm^{-1} , e 657 a 595 cm^{-1} . De acordo com Zhao *et al.* (2016) as bandas características de cristais de sulfato de cálcio estão no intervalo de comprimento de onda: 3616 a 3550 cm^{-1} e 661 a 598 cm^{-1} , intervalos presentes em ambos os espectros. Além disso, Shen *et al.* (2007) afirmaram que bandas no intervalo de comprimento de onda de 1192 a 1073 cm^{-1} correspondem à vibração simétrica da molécula de sulfato, e ainda, constantes em intervalos de 1144 a 1115 cm^{-1} são característicos do estiramento da ligação S-O, e 668 a 604 cm^{-1} são característicos da contração/dobra da ligação S-O, conforme demonstrado no trabalho de Salvadori *et al.* (2006).

5.4.4.3 Difractometria de raio-x (DRX)

As Figuras 16 a 19 mostram os difratogramas de raio-x realizados nos precipitados dos experimentos 1 ao 4. Em todas as figuras estão apresentadas o difratograma padrão utilizado para identificar os picos dos difratogramas gerados.

Figura 16 – Difratomogramas de raio-x do precipitado proveniente do experimento 1

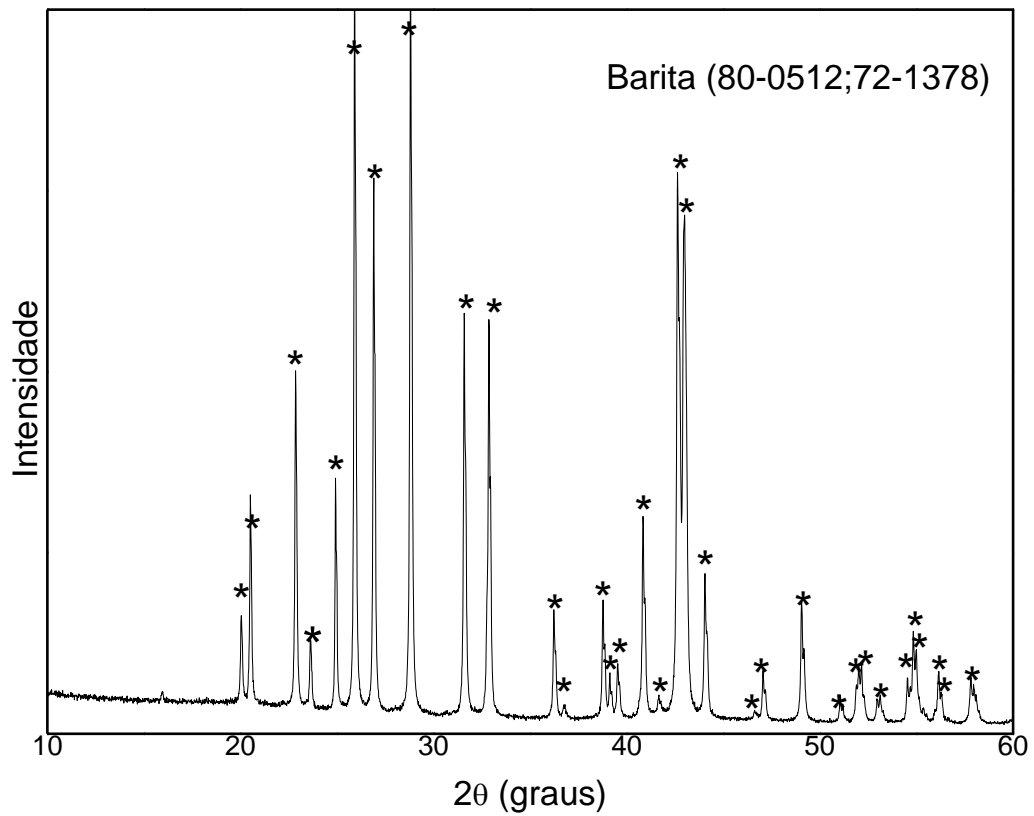


Figura 17 – Difratomogramas de raio-x do precipitado proveniente do experimento 2

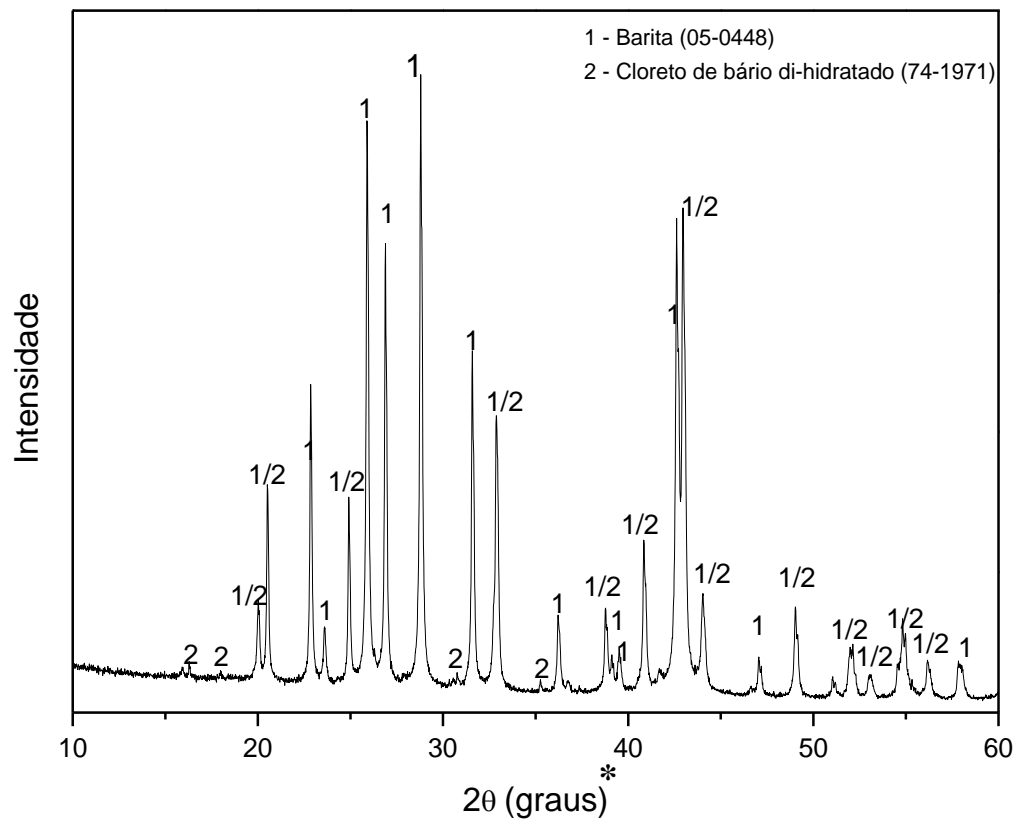


Figura 18 – Difratomogramas de raio-x do precipitado proveniente do experimento 3

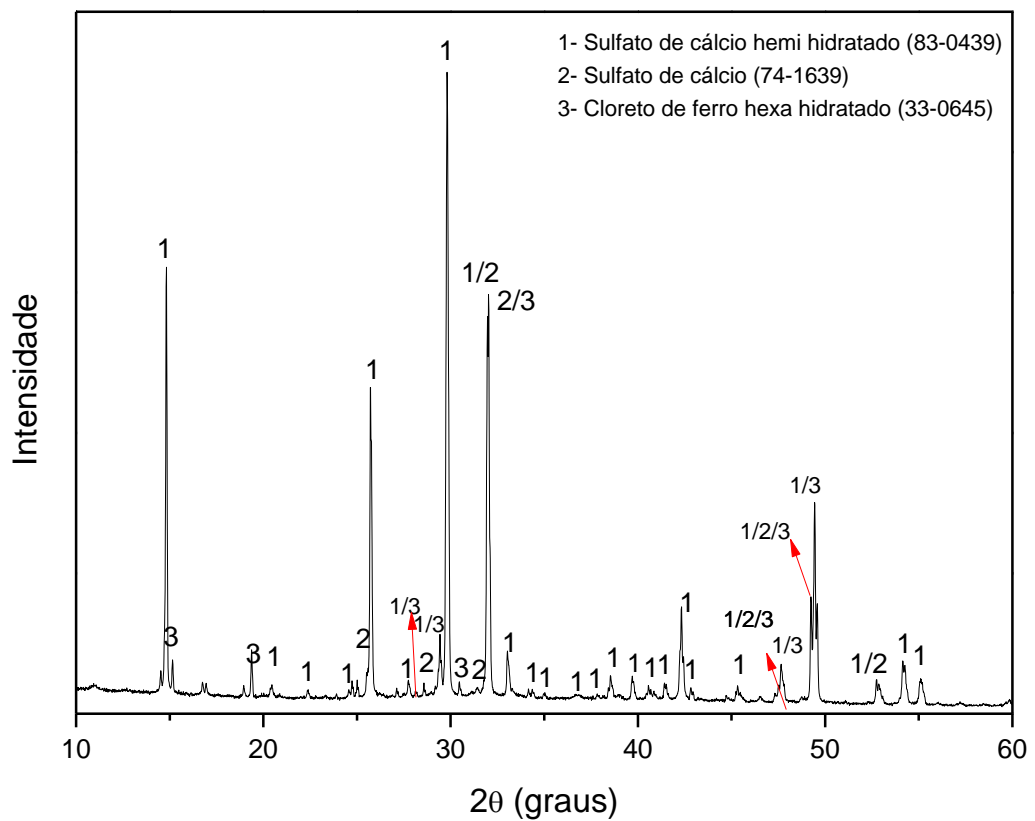
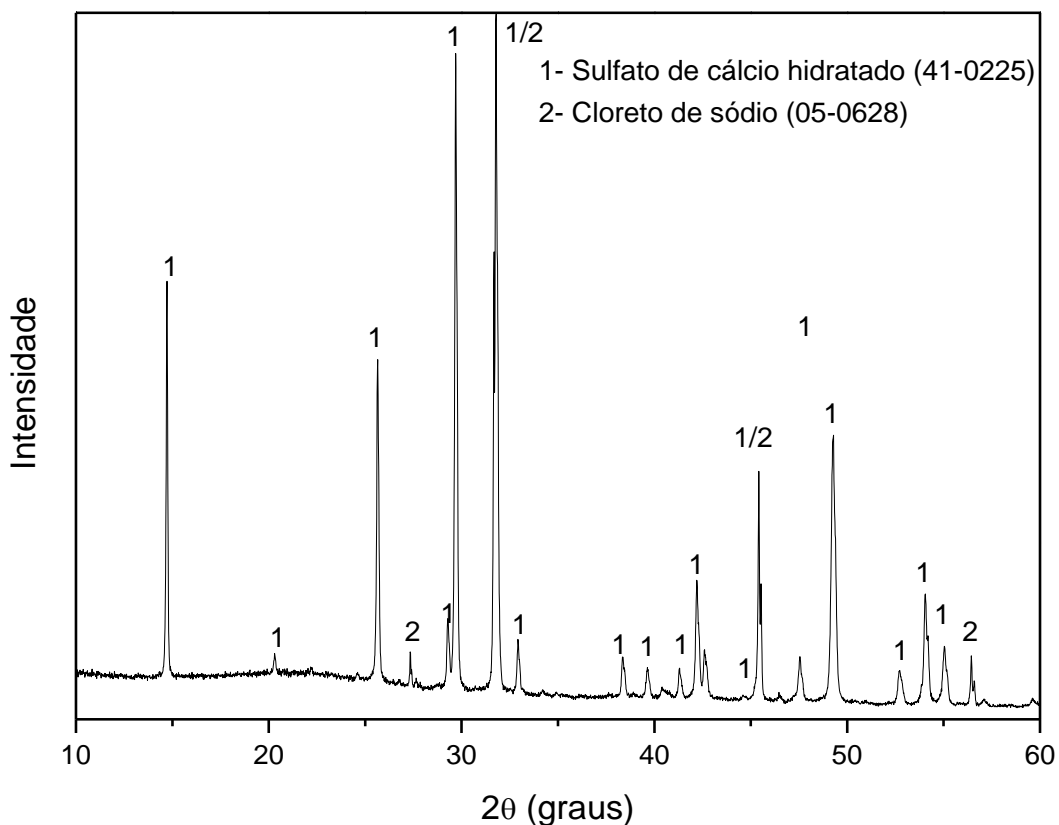


Figura 19 – Difratogramas de raio-x do precipitado proveniente do experimento 4



No difratograma apresentado na Figura 16, referente ao precipitado do experimento 1, a barita foi identificada em 74,3% dos picos, assinalados pelo símbolo “*”, o restante possivelmente refere-se às impurezas que precipitaram junto.

No difratograma apresentado na Figura 17 os picos identificados pelo número 1, correspondem à barita, e os picos identificados pelo número 2 correspondem ao cloreto de bário dihidratado. A presença de cloreto de bário dihidratado no sólido precipitado, era esperada, uma vez que nesse experimento o cloreto de bário dihidratado foi adicionado ao sistema com 50% de excesso. Na Figura 18, os picos identificados com o número 1 correspondem ao sulfato de cálcio hemi hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), os picos identificados com o número 2 correspondem ao sulfato de cálcio anidro e nos picos assinalados com o número 3, foi identificado o cloreto de ferro hexa hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

E, por fim, no difratograma apresentado na Figura 19, os picos identificados pelo número 1 correspondem ao sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$) e os picos identificados pelo número 2 correspondem ao cloreto de sódio, confirmando o que foi realizado na prática, pois somente nesse experimento o efluente teve seu pH corrigido para próximo da neutralidade com hidróxido de sódio.

5.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 2

A precipitação da etringita, de acordo com Yu, Lu e Kang (2018) ocorre quando cálcio e alumínio dissolvidos reagem com sulfato em solução, em condições alcalinas. Devido a esta condição especial, pode ocorrer também a remoção do sulfato por meio da precipitação do sulfato de cálcio e co precipitação do hidróxido de alumínio, como exposto por Silva, Cadorin e Rubio (2016).

O efluente real, objeto de estudo desta pesquisa, continha quantidades consideráveis de sulfato e alumínio, além de certos metais tóxicos, como cobre, cádmio, zinco, níquel, entre outros. Esses íons, segundo Cody *et al.* (2004), podem influenciar na estabilidade do mineral etringita, podendo inclusive modificar sua estrutura pois, como já mencionado anteriormente, a etringita pode se comportar como hospedeiro de metais poluentes.

Sabendo dessa condição promissora para formação da etringita a partir de efluente real de indústria de anodização, decidiu-se testar a remoção de sulfato a partir do efluente de anodização, utilizando para tanto hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio como agentes precipitantes.

Na Tabela 20 encontram-se os resultados desse planejamento, cujo efluente utilizado corresponde ao da coleta n. 2 (Tabela 7), com concentração inicial de sulfato de 75g L^{-1} e pH inicial <1 .

Tabela 20 - Resultados planejamento experimental fatorial 02: 3x2

Experimento	Fatores		Variáveis Respostas		Resultados finais	
	pH	QAP	pH _{final}	Remoção (%)	[SO ₄ ²⁻] (g L ⁻¹)	Lodo (% v/v)
1	1	1	3,1	62,96	27,89	27,36
2	1	2	9,4	99,05	0,72	77,27
3	1	3	12	98,58	1,07	90,91
4	2	1	12,2	37,66	46,94	43,33
5	2	2	12,3	33,12	50,36	68,33
6	2	3	12,3	26,06	55,68	69,92
7	1	1	3,2	55,00	33,89	22,64
8	1	2	9,6	97,90	1,58	75,45
9	1	3	11,6	98,66	1,01	85,45
10	2	1	11,9	27,82	54,35	45,83
11	2	2	12,3	21,94	58,78	70,83
12	2	3	12,4	40,07	45,13	97,56

É perceptível a grande diferença que há entre a remoção de sulfato a partir do efluente ácido, nível 1 da variável pH, e a remoção de sulfato realizada a partir do efluente com pH corrigido. Estes resultados podem ser associados aos experimentos do planejamento 1, em que o agente precipitante hidróxido de cálcio (AP4), também teve sua eficiência reduzida nos experimentos realizados com o efluente com pH corrigido.

5.5.1 Análise estatística

A Tabela 21 apresenta a análise de variância dos resultados de remoção de sulfato pela precipitação, provenientes da combinação dos níveis dos fatores pH inicial e quantidade de agente precipitante. Considerando um nível de significância de 5% tem-se que o modelo estatístico representa de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, pois $P\text{-valor} > \alpha = 0,05$.

Tabela 21 - Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P > F
Modelo	3	9738,6	3246,2	18,1	0,0006
Erro	8	1434,4	179,3		
Total corrigido	11	11173,0			

Nota: $R^2 = 0,8716$; % média de remoção de sulfato = 58,29.

Por meio da Tabela 22 verifica-se que apenas a variável pH inicial influenciou de forma significativa na variável resposta remoção a um nível de significância de 5%, pois $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$, enquanto que P-valor para a variável quantidade de agente precipitante resultou em 0,1322. Sendo assim, apenas a variável pH inicial influenciou na variável resposta remoção, afetando-a de forma independente.

Tabela 22 - Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato

Fator	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P > F
pH	1	8794	49,0	0,0001
QAP	2	472,3	2,63	0,1322

De acordo com o teste de Tukey (Tabela 23), a um nível de significância de 5%, existe diferença entre as médias dos dois níveis do fator pH, sendo o nível 1, referente ao pH inicial sem correção alguma, melhor para remoção de sulfato, uma vez que a média na remoção de sulfato foi 85% enquanto para o nível 2 a média na remoção de sulfato foi 31%. O Grupamento de Tukey se refere justamente a esses valores, sendo o grupo A sempre referente à maior média da variável resposta, e, em seguida, o grupo B refere-se a segunda maior média. Já os níveis estudados da variável quantidade de agente precipitante apresentaram médias na remoção de sulfato consideradas iguais de acordo com o teste de Tukey, o que condiz com a análise de variância, em que o P-valor confirmou que a quantidade de agente precipitante não influencia na variável resposta remoção de sulfato.

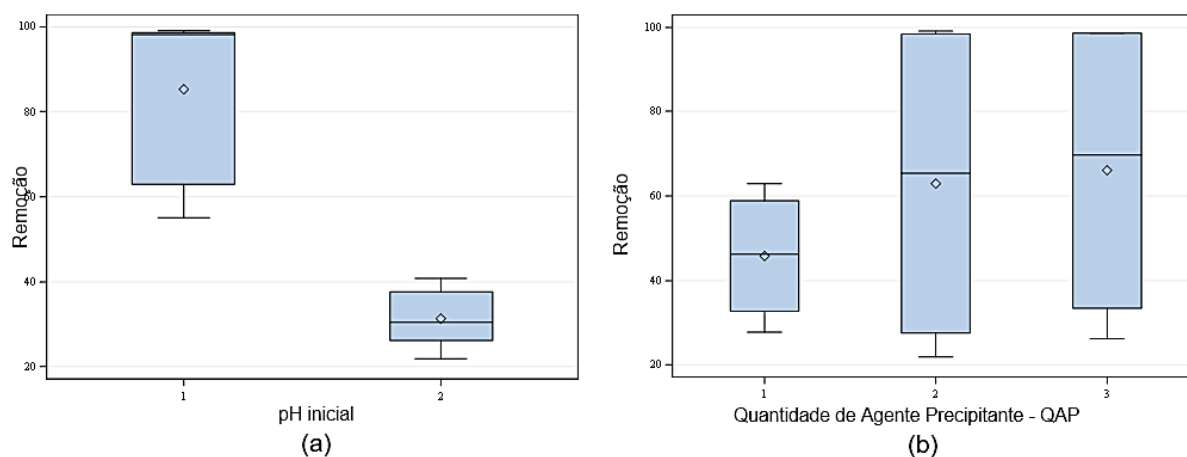
Tabela 23 - Teste de Tukey: Análise considerando a variável resposta remoção de sulfato

Fator	Nível do fator	Número de observações	Média	Desvio Padrão	Grupamento de Tukey
pH	1	6	85,36	27,6	A
	2	6	31,22	31,7	B
QAP	1	4	45,86	12,6	A
	2	4	63,0	30,1	A
	3	4	66,0	36,5	A

A Figura 20(a) mostra a distribuição dos resultados na remoção de sulfato para o fator pH inicial. O intervalo de valores para o nível 1 é maior que o intervalo para o nível 2 do fator pH inicial, o que condiz com os resultados mostrados na Tabela 20, em que a remoção de sulfato realizada no nível 1 da variável pH variou de 55% à 99%, com uma remoção média de 85%, enquanto para o nível 2 variou de 22% a 40%, com uma média na remoção de 31%.

Na Figura 20(b), estão as distribuições de valores para remoção de sulfato dentro de cada nível da variável QAP. É possível observar que para os níveis 2 e 3 da variável QAP, os intervalos são largos, o que se esperava uma vez que, para o nível 2, por exemplo, os resultados na remoção de sulfato vão desde 22% até 98%, dentro desse mesmo nível foram avaliados os experimentos realizados tanto no nível 1 da variável pH quanto no nível 2. O mesmo ocorre com o nível 3 da variável QAP, e, apenas o nível 1 dessa variável resultou em intervalo curto de valores, pois os valores para a remoção de sulfato variaram entre 28% e 63%.

Figura 20 - Distribuição dos resultados da variável resposta remoção para cada nível dos dois fatores estudados



Nota: (a) Distribuição da Remoção de sulfato dentro nos níveis do fator pH inicial, (b) Distribuição da Remoção de sulfato nos níveis do fator Quantidade de Agente Precipitante.

Esta análise estatística também foi realizada considerando como variável resposta o valor do pH final do tratado. Em relação a esta análise, o modelo estatístico representou de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, uma vez que se obteve um R^2 igual a 0,71 no ajuste experimental. Em relação a análise de variância para os dois fatores, a um nível de 5% de significância, verificou-se que o fator pH inicial exerceu maior influência na variável resposta do que o fator quantidade de agente precipitante, verificada pelos valores do P-valor. Esta análise estatística está apresentada de forma mais detalhada no Apêndice.

5.5.2 Repetição do experimento na melhor condição operacional de remoção de sulfato

O experimento 2 da Tabela 20 em comparação ao restante dos experimentos, foi o que apresentou a melhor condição, uma vez que combinou valores satisfatórios na remoção de sulfato e quantidade de agente precipitante utilizada.

O efluente utilizado na repetição desse experimento corresponde ao da coleta n. 2 (Tabela 7), com concentração inicial de sulfato de $64,5 \text{ g L}^{-1}$ e pH inicial <1 . Aplicando as condições de precipitação do experimento 2 apresentado na Tabela 20 (ou sua réplica, o experimento 8): hidróxido de cálcio na quantidade para reagir estequiometricamente com o sulfato em solução, e 2% de alumínio, em massa em relação a massa de sulfato presente em solução, na forma de hidróxido de alumínio, verificou-se remoção de 95% de sulfato, deixando uma concentração final do mesmo em solução de $3,1 \text{ g L}^{-1}$, e pH final de 9,3. Isso confirmou a reprodutibilidade do experimento, uma vez que, as eficiências na remoção de sulfato alcançadas

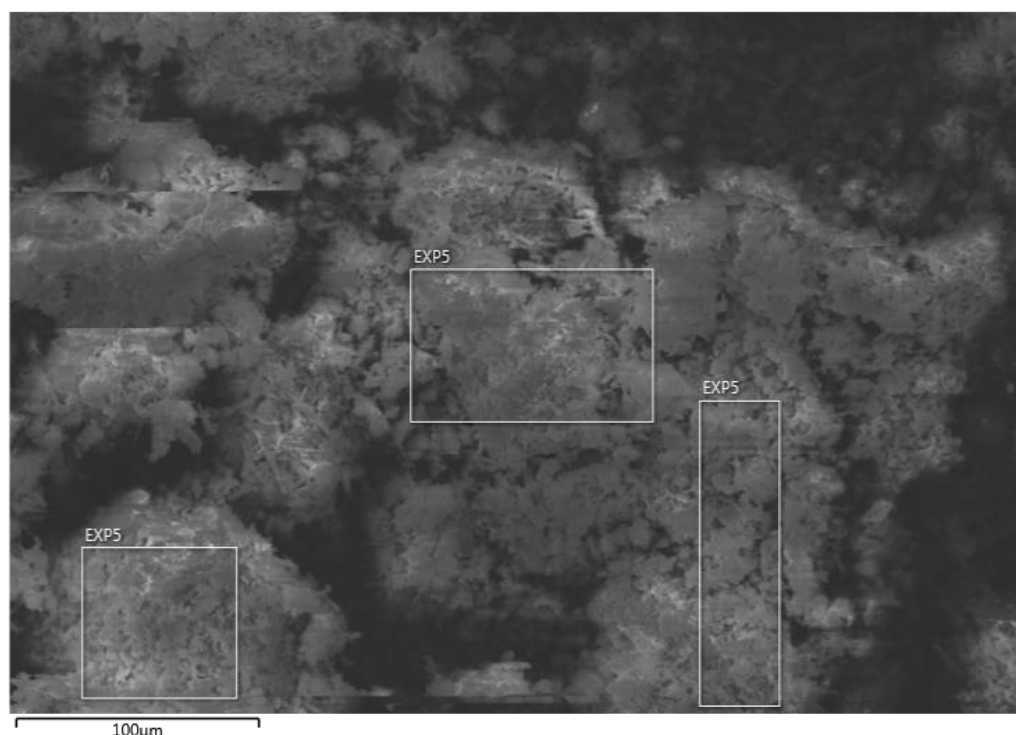
nos experimentos n. 2 e n. 8 no planejamento 2, realizados nas mesmas condições, atingiram 99,05% e 97,90%, respectivamente.

5.5.3 Caracterização do precipitado

Com o intuito conhecer melhor a natureza do sólido precipitado, realizou-se análises de caracterizações no precipitado desse experimento, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS, Espectroscopia vibracional na região do infravermelho via transformada de fourier (FTIR) e Difratoimetria de raio-x (DRX).

A Figura 21 refere-se à imagem de microscopia eletrônica de varredura do precipitado, é possível perceber que não há uma homogeneidade no formato, o que indica a presença de contaminantes, o que condiz com o efluente real de composição complexa.

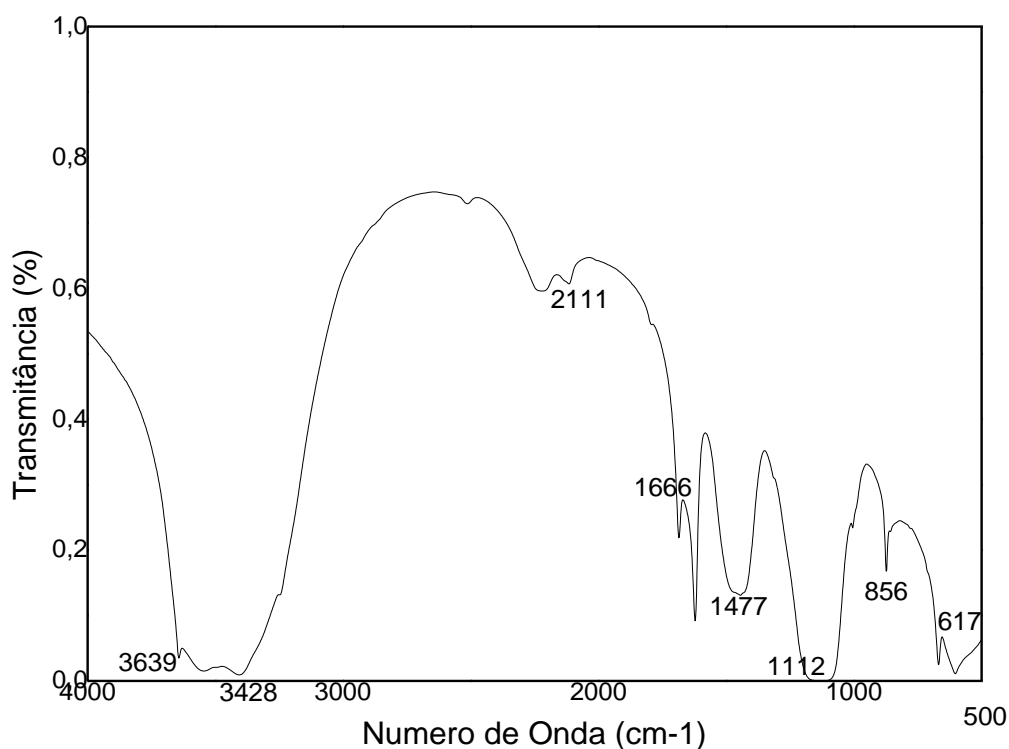
Figura 21 - Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado de magnitude de 5000 X



A composição aproximada do precipitado fornecida pela análise elementar de EDS resultou em: 43,3% de O; 24,9% de Ca, 14,2% de S e 2,3% de Al, e, considerando que a porcentagem mássica desses elementos na molécula $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ é: 63% de O; 19% de Ca, 8% de S e 4% de Al, tem-se que estes resultado corroboram a maior probabilidade do sólido precipitado conter o mineral etringita.

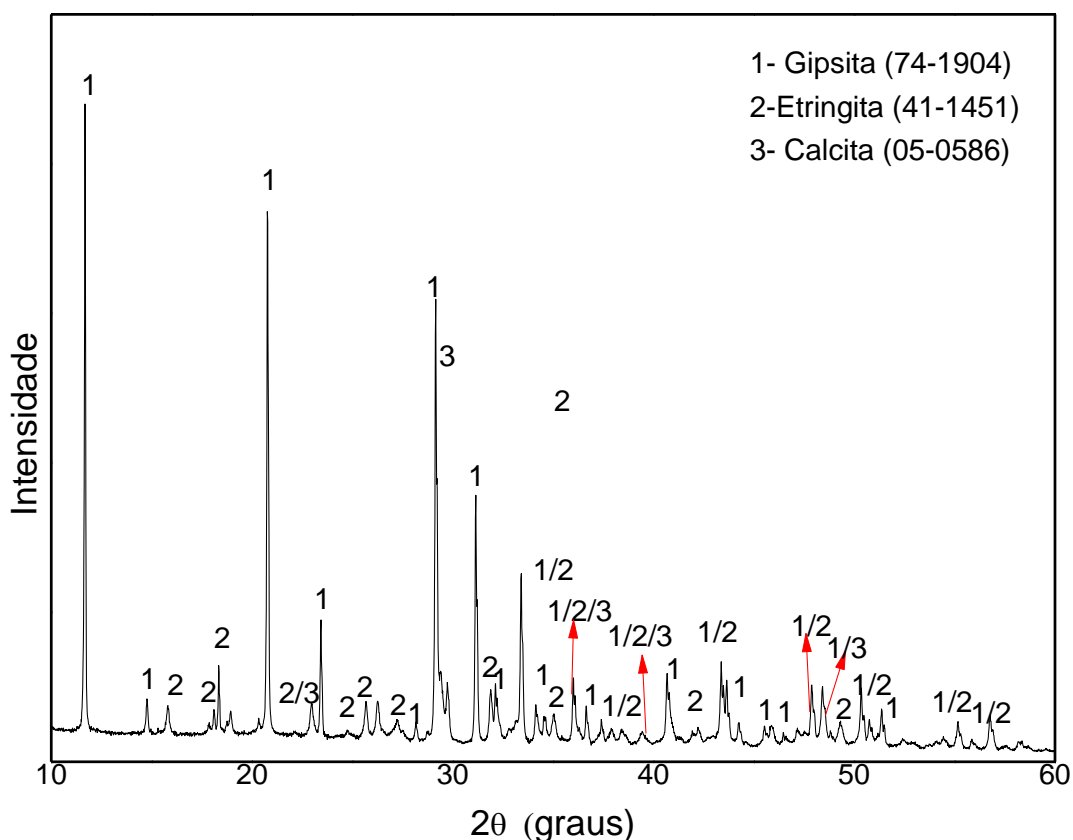
A análise de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho via transformada de Fourier mostrada na Figura 22, está em acordo com o espectro mostrado no trabalho de Bensted e Varma (1971) e Perkins e Palmer (1999), em que as bandas: 3639 cm^{-1} corresponde ao estiramento de hidroxilas livres, 3428 e 1666 cm^{-1} correspondem à moléculas de água, 1112 cm^{-1} corresponde a molécula de sulfato e as bandas formadas entre 860 e 600 cm^{-1} correspondem a vibração da ligação Al-O-H.

Figura 22 - Espectro de infravermelho do precipitado



A Figura 23 apresenta o difratograma referente ao precipitado nesse experimento. Os picos identificados pelo número 1 referem-se à gipsita, os picos identificados pelo número 2, referem-se à etringita, e os picos identificados pelo número 3 referem-se à calcita. Os picos que não foram identificados podem ser atribuídos às impurezas, que precipitaram junto com os minerais identificados.

Figura 23 - Difratomogramas de raio-x do precipitado



5.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 3

Em virtude dos resultados satisfatórios obtidos no planejamento 2, decidiu-se investigar melhor a remoção de sulfato a partir de efluente de anodização, por meio da precipitação da etringita, com uma atenção especial à formação de tal mineral, e sua relação com as proporções molares dos cátions fornecidos ao meio e a remoção de sulfato.

Diversos autores testaram a precipitação da etringita utilizando para tanto a razão estequiométrica $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 2, e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 0,7 (ALVAREZ-AYUSO; NUGTEREN, 2005), FERREIRA; LIMA; LEÃO, 2011; TERAÍ; MIKUNI; IKEDA, 2007).

No entanto, outras proporções molares para $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ já foram reportadas na literatura, com resultados igualmente satisfatórios, como nos trabalhos de Dou *et al.* (2017) e Terai, Mikuni e Ikeda (2007), em que a razão molar utilizada foi igual 3 e Cadorin (2008), que afirma que a melhor condição de remoção de sulfato a partir da precipitação da etringita é utilizando 100% de excesso de Ca em relação ao sulfato, razão molar $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]=4$, além da razão molar estequiométrica de alumínio.

No planejamento experimental fatorial 3, foram analisadas duas variáveis consideradas importantes na formação da etringita: razão molar entre cálcio e sulfato e razão molar entre alumínio e sulfato, variáveis analisadas ambas em três níveis cada, como mostrado na Tabela 24. Os experimentos foram todos realizadas no efluente sem correção do pH, visto que esta foi a melhor condição observada no planejamento 2.

Para a realização desses experimentos foi necessário realizar análise de alumínio no efluente, para então calcular a quantidade de hidróxido de alumínio necessária para atingir a razão molar de cada experimento. O efluente utilizado nesse planejamento corresponde ao da coleta n. 4 (Tabela 7), com concentração inicial de sulfato de 72 g L^{-1} , de alumínio de $6,12 \text{ g L}^{-1}$ e pH inicial < 1 .

Tabela 24 - Resultados planejamento experimental fatorial 03: 3x3

Exp.	Fatores		Variáveis Repostas		Resultados finais			
	[Ca ²⁺]:[SO ₄ ²⁻]	[Al ³⁺]:[SO ₄ ²⁻]	Remoção (%)	pH _F	Lodo (v/v%)	[SO ₄ ²⁻] _F (g L ⁻¹)	[Ca ²⁺] _F (mg L ⁻¹)	[Al ³⁺] _F (mg L ⁻¹)
1	2	0,4	96,5	9,5	99,0	1,9	768,5	17,6
2	2	0,5	95,9	8,5	85,7	2,3	744,7	36,0
3	2	0,7	95,5	9,0	99,0	2,5	727,9	28,1
4	3	0,4	97,9	11,7	81,8	1,2	1227,3	2,1
5	3	0,5	97,2	11,6	99,0	1,6	1272,3	0,3
6	3	0,7	97,8	11,6	99,0	1,2	1049,8	2,0
7	4	0,4	97,5	11,7	90,9	1,4	1239,0	1,9
8	4	0,5	97,0	11,7	99,0	1,7	991,6	0,8
9	4	0,7	97,4	11,6	99,0	1,5	692,5	0,6
10	2	0,4	96,0	7,1	63,6	2,2	687,0	1,6
11	2	0,5	95,8	8,7	90,9	2,3	677,7	43,5
12	2	0,7	95,9	8,6	81,8	2,3	656,8	61,1
13	3	0,4	97,9	11,7	90,9	1,2	1070,2	2,3
14	3	0,5	97,2	11,6	99,0	1,5	987,7	2,3
15	3	0,7	97,5	11,5	99,0	1,4	1056,2	0,8
16	4	0,4	97,8	11,8	90,9	1,2	1465,8	7,5
17	4	0,5	97,2	11,7	99,0	1,6	1540,8	0,5
18	4	0,7	98,1	11,7	99,0	1,1	445,1	2,3

Após o tratamento, além da análise de sulfato, realizou-se ainda análises de cálcio e alumínio (duas últimas colunas da Tabela 24) no sobrenadante, para posterior realização do balanço de massa no sistema, para os elementos cálcio, alumínio e sulfato.

Na Tabela 24 é ainda possível observar que todos os experimentos atingiram uma remoção de sulfato maior que 95%, resultando em concentrações residuais de sulfato, em solução, menores que $2,5 \text{ g L}^{-1}$. Ainda, em todos os experimentos a produção de lodo foi maior que 85% e o pH final da solução maior que 8,5, mais especificamente nos experimentos em que o hidróxido de cálcio foi adicionado nas proporções molares 3 e 4, o pH final foi maior que 11,5. Apenas o experimento 10 foi uma exceção, no qual o pH final da solução foi 7 e o volume de lodo produzido 63,6% (v/v).

Ferreira, Lima e Leão (2011) ao testarem em sua pesquisa a remoção de sulfato a partir de efluente sintético contendo 1480 mg L^{-1} do íon, concluíram que para quaisquer concentrações de cálcio, alumínio e sulfato em solução, acima dos valores estequiométricos a eficiência na remoção pode atingir valores acima de 93%, sendo que os melhores resultados obtidos na remoção de sulfato por meio da precipitação da etringita foi para pH igual a 11,5.

Nunes et al (2004) ao testarem a remoção de sulfato a partir da precipitação da etringita, obtiveram remoção máxima de sulfato de 98%, para as proporções molares $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 4 e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual a 0,67, a partir de efluente de mineração contendo inicialmente 1700 mg L^{-1} .

Comparados aos resultados encontrados na literatura, os resultados obtidos pelo presente estudo foram promissores, apresentando uma remoção eficiente a partir de uma condição inicial superior aos trabalhos reportados na literatura (72 g L^{-1} de sulfato).

Alvarez-Ayuso e Nugteren (2005) afirmam que em seus experimentos mais de 90% do alumínio inicialmente presente em solução foi removido. Em relação à remoção de alumínio dissolvido no efluente, a presente pesquisa obteve valores maiores que 99%, com concentração inicial de alumínio de 6120 mg L^{-1} e final de 61 mg L^{-1} .

5.6.1 Análise estatística

A Tabela 25 apresenta a análise de variância dos resultados de remoção de sulfato pela precipitação, provenientes da combinação entre os níveis dos fatores $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$.

Considerando um nível de significância de 5% verifica-se que o modelo estatístico, representa de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, pois $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$.

Tabela 25 - Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P > F
Modelo	4	11,28	2,82	37,91	<0,0001
Erro	13	0,98	0,07		
Total corrigido	17	12,25			

Nota: $R^2 = 0,9210$; % média de remoção de sulfato = 97,00.

A Tabela 26 mostra $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$ para as variáveis $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$, o que significa que os seus efeitos de interação afetaram de maneira significativa a remoção de sulfato, com um nível de significância de 5%. Logo, existe interação entre os fatores e esses não afetaram independentemente a variável resposta.

Tabela 26 - Análise de variância dos resultados de remoção de sulfato

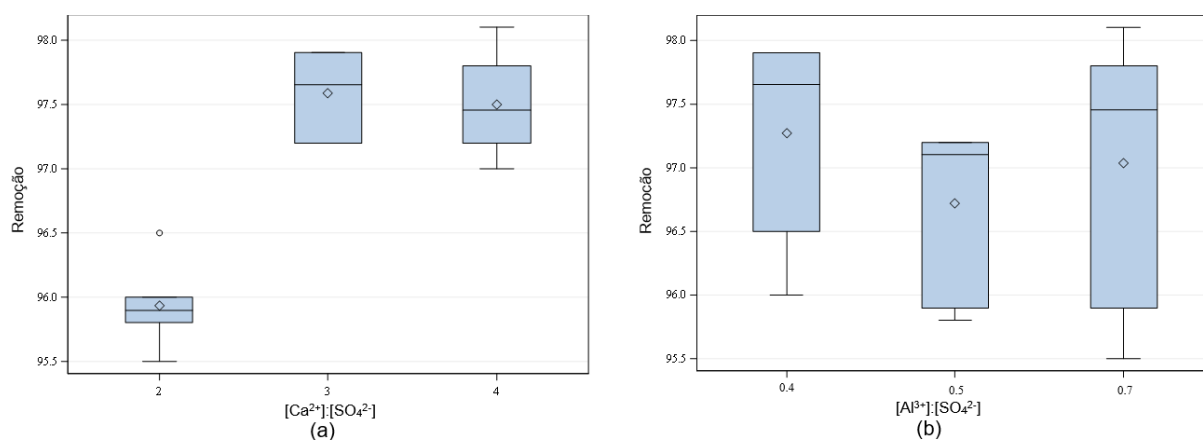
Fator	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P > F
$[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$	2	5,18	69,67	<0,0001
$[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$	2	0,46	6,15	0,0132

O teste de Tukey (Tabela 27) revelou, em um nível de significância de 5%, que há diferença entre a média do nível 2 e as médias dos níveis 3 e 4 do fator $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$, sendo a média da remoção de sulfato desses dois últimos níveis, consideradas iguais de acordo com o teste de Tukey. Assim, há diferença entre a remoção de sulfato utilizando a razão molar igual a 2, e utilizando as proporções molares iguais a 3 e 4, sendo essas duas últimas proporções as que promoveram maior remoção de sulfato, e por isso denominadas no Grupamento de Tukey como grupo A, e a menor média foi denominada grupo B. Em relação ao fator $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$, segundo o teste de Tukey, os níveis estudados nessa pesquisa não apresentaram diferença, a um nível de significância de 5%, na remoção de sulfato. Dessa forma, verifica-se-se que não houve diferença entre os níveis da variável $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$.

Tabela 27 - Teste de Tukey: Análise considerando variável resposta Remoção de sulfato

Fator	Nível do fator	Número de observações	Média	Desvio Padrão	Grupamento de Tukey
$[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$	2	6	95,93	0,33	B
	3	6	97,58	0,33	A
	4	6	97,50	0,40	A
$[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$	0,4	6	97,27	0,82	A
	0,5	6	96,72	0,68	A
	0,7	6	97,03	1,07	A

A Figura 24 mostra a distribuição de valores da variável resposta remoção de sulfato, dentro de cada nível estudado dos fatores: razão molar cálcio sulfato, $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ (Figura 24(a)) e razão molar alumínio sulfato, $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ (Figura 24 (b)).

Figura 24 - Distribuição dos resultados da variável resposta Remoção para cada nível dos dois fatores estudados

Nota: (a) Distribuição da Remoção de sulfato dentro nos níveis do fator $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$, (b) Distribuição da Remoção de sulfato nos níveis do fator $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$.

A distribuição dos valores da remoção de sulfato para o fator $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ se deu em pequenos intervalos, para os três níveis analisados (Figura 24 (a)). Isto significa que os experimentos realizados nos níveis 0,4, 0,5 e 0,7 da variável $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ levaram a resultados próximos de remoção de sulfato. O intervalo de valores para variável resposta remoção de sulfato considerando o fator $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ é mais amplo (Figura 24 (b)), quando comparado a distribuição dos resultados para a variável $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$, indicando a maior influência da razão molar entre cálcio e sulfato na remoção de sulfato, o que pode ser confirmado pelo F valor da

variável $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$, igual a 69,67, enquanto para a variável $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ o F valor é igual a 6,15 (Tabela 26).

A distribuição de valores da variável resposta remoção de sulfato apresentado na Figura 24 também corrobora com os resultados do teste de Tukey. Na Figura 24(a) por exemplo, é possível perceber que os intervalos para os níveis 3 e 4 do fator $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ são similares, com os valores da média próximos, o que explica o resultado do teste de Tukey que considerou as medias iguais para esses dois níveis.

Esta análise estatística também foi realizada considerando como variável resposta o valor do pH final do tratado. Em relação a esta análise, o modelo estatístico representa de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, uma vez que se obteve um R^2 igual a 0,92 no ajuste experimental. Em relação a análise de variância para os dois fatores, mais uma vez o fator $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ não exerceu influência na variável resposta, sendo que fator $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ afetou a variável resposta pH final de forma independente. Esta análise estatística está apresentada de forma mais detalhada no apêndice.

5.6.2 Repetição dos experimentos nas melhores condições operacionais de remoção de sulfato

De acordo com a análise estatística, a remoção de sulfato foi maior quando a razão molar $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ utilizada era igual a 3 ou 4. No entanto, na prática, a razão molar cálcio sulfato igual a 2 também resultou em valores satisfatórios, deixando uma concentração final no tratado de até $1,9 \text{ g L}^{-1}$. Sendo assim, as condições escolhidas como melhores condições para remoção de sulfato foram os experimentos 1 e 4, em que a razão molar $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ era 2 e 3, respectivamente, e a razão molar $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ era 0,4, pois, segundo a análise estatística não houve diferença na remoção de sulfato entre os níveis da razão molar alumínio e sulfato, sendo assim, a menor razão foi a escolhida.

Na Tabela 28 encontram-se os parâmetros analisados no efluente bruto, e nos sobrenadantes resultantes da repetição dos experimentos 1 e 4, chamados na tabela de T1 (Tratado 1) e T4 (Tratado 4), os quais alcançaram 95% e 97% de remoção de sulfato, respectivamente.

Tabela 28 - Caracterização completa do sobrenadante após precipitação da etringita

Parâmetros	Bruto	T1	T4
pH	1	10,7	11,6
Sulfato (g L ⁻¹)	44,2	2,1	1,4
DBO (mg L ⁻¹)	108,5	22	44
DQO (mg L ⁻¹)	205,8	34	81
Sólidos Totais (g L ⁻¹)	56,6	52,4	68,5
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	67,3	23,1	51,8
Sólidos dissolvidos (g L ⁻¹)	56,5	52,1	68
Al ³⁺ (mg L ⁻¹)	3820,25	4,6	0,86
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	3	805,9	1253
Cd ²⁺ (mg L ⁻¹)	<0,1	<0,1	<0,1
Cu ²⁺ (mg L ⁻¹)	0,87	0	0
Cr ³⁺ (mg L ⁻¹)	0,94	0	0
Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	24,5	0,1	0,1
Ni ²⁺ (mg L ⁻¹)	3,2	0,1	0,13
Zn ²⁺ (mg L ⁻¹)	1,3	0	0
Toxicidade aguda / ftbl para <i>Vibrio Fischeri</i>	4096	1	1
Toxicidade aguda / ftd para <i>Daphnia Magna</i>	2048	1	1

Nota: (T1) Tratado 1. (T4) Tratado 4.

Com relação aos valores de pH nos efluentes tratados, T1 e T4, verifica-se que também houve reprodutibilidade no resultado. Entretanto, foi necessário corrigir o pH do sobrenadante para 8, logo após a retirada do lodo, e, antes da realização das análises dos parâmetros descritos na Tabela 28, em ambos os experimentos, para atingir os parâmetros de lançamento. Além do mais, para realização de análises de DBO o efluente tratado deve ter pH entre 5 e 8.

Análises de toxicidade para os microorganismos *Vibrio Fischeri* (Metodologia da norma ABNT 15411-3 (2012)) e *Daphnia Magna* (Metodologia da norma ABNT 12713 (2016)) foram realizadas nos tratados por um laboratório terceirizado, e, como pode ser observado na Tabela 28, o efeito tóxico agudo causado pelo efluente bruto nos microorganismos *Vibrio Fischeri* e *Daphnia Magna* diminuiu drasticamente após o tratamento. De acordo com a Tabela 19, o tratado deve apresentar um valor máximo na toxicidade aguda de 8 ftbl para o microrganismo *Vibrio Fischeri* e 16 ftd para *Daphnia Magna*, e estes parâmetros foram obedecidos, alcançando 1 fator de toxicidade para ambos os microorganismos, em ambos os tratamentos.

É possível perceber que, não só houve reprodutibilidade nos resultados, mas como também os efluentes tratados apresentaram características em acordo com as legislações específicas (licenciamento fornecido pelo Instituto Ambiental do Paraná e outorga fornecida pelo Instituto das Águas do Paraná), com exceção apenas do pH, que teve que ser corrigido ao

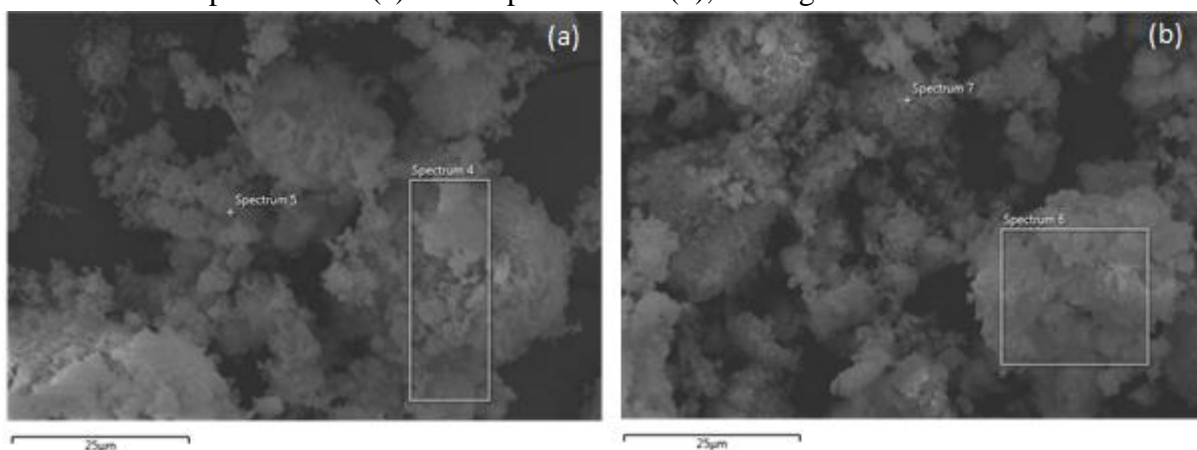
final do tratamento. Os efluentes tratados T1 e T4 são, portanto, passíveis de descarte em corpos d'água classe II.

5.6.3 Caracterização dos precipitados

Análises de caracterização nos sólidos precipitados em ambos experimentos confirmaram a presença do mineral etringita, além de outras fases como a gipsita e calcita. A Figura 25 apresenta imagens dos precipitados provenientes dos experimentos 1 (Figura 25(a)), e 4 (Figura 25(b)), capturadas por microscopia eletrônica de varredura do precipitado.

Segundo Cody et al (2004) cristais de etringita apresentam aspecto acircular, o que pode ser um indicativo da existência desse mineral. Sobretudo, é possível perceber que não há uma homogeneidade no formato, o que indica a presença de contaminantes, o que condiz com o efluente real de composição complexa.

Figura 25 - Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento 1 (a) e do experimento 4 (b), de magnitude de 5000 X



A composição aproximada do precipitado do experimento 1 fornecida pela análise elementar de EDS resultou em: 53,6% de O; 22,3% de Ca, 11,9% de S e 3,6% de Al. Já a composição aproximada do sólido precipitado no experimento 4 foi: 52,3% de O; 29,4% de Ca, 6,9% de S e 2,5% de Al. Considerando que a porcentagem mássica desses elementos na molécula de etringita: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ é: 63,74% de O; 19,16% de Ca, 7,66% de S e 4,30% de Al, considera-se que os sólidos precipitados em ambos os experimentos apresentam composição próxima a da molécula da etringita.

Quanto à análise de espectroscopia na região do infravermelho, apresentada nas Figuras 26 e 27, verifica-se que ambos os espectros estão de acordo com os espectros apresentados nos

trabalhos de Bensted e Varma (1971), e Perkins e Palmer (1999). Os autores, Dou *et al.* (2017) e Alvarez-Ayuso e Nugteren (2005, também se basearam nestes trabalhos para analisar seus espectros de etringita, e estes espectros também apresentaram bandas em comprimentos de onda próximos ao do presente trabalho.

Figura 26 - Espectro de infravermelho do precipitado do experimento 1

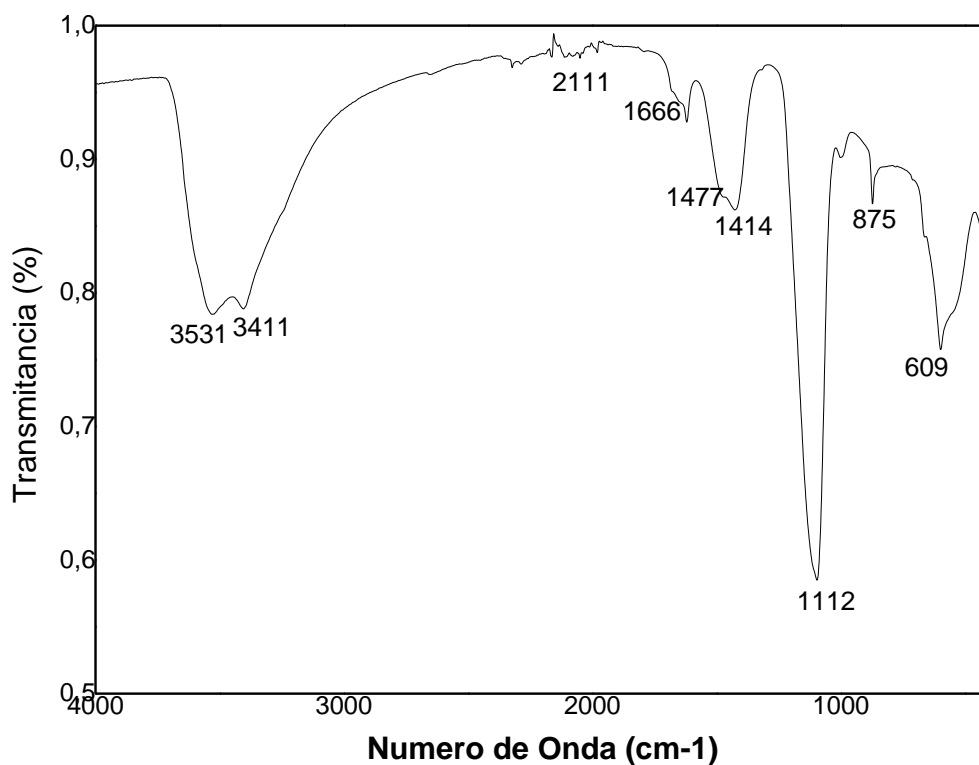
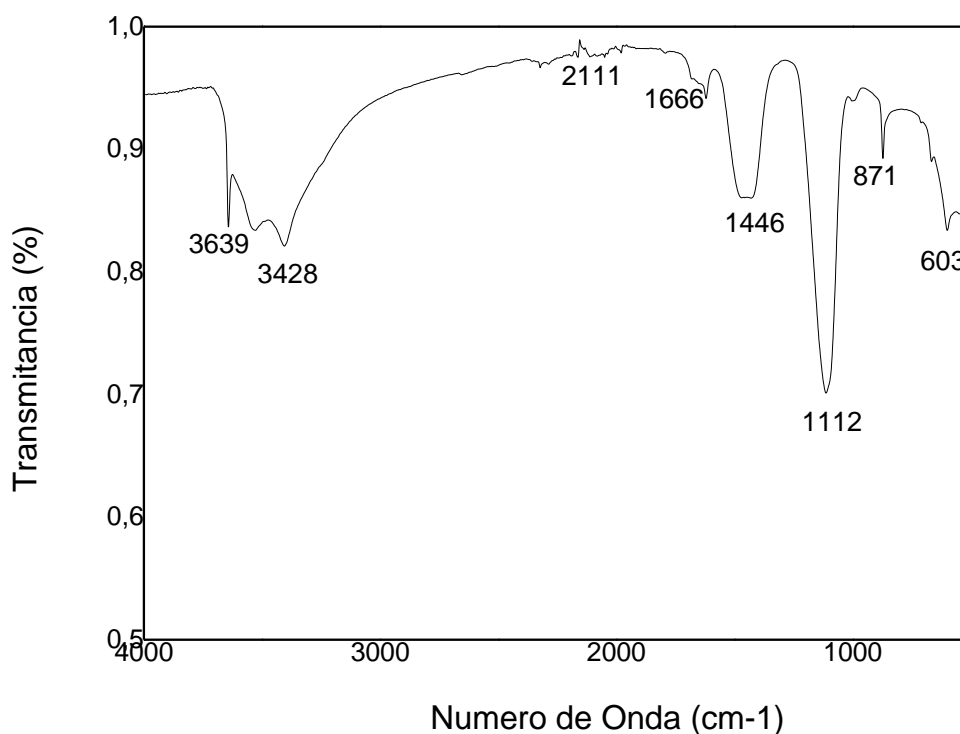


Figura 27 - Espectro de infravermelho do precipitado do experimento 4

Em ambos os difratogramas apresentados, a maioria dos picos foram identificados como sendo gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em seguida etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), e por fim, calcita (CaCO_3). Quanto ao difratograma da Figura 28, referente ao precipitado do experimento 1, a gipsita foi identificada nos picos assinalados com o número 1, a etringita nos picos assinalados com o número 2, e a calcita nos picos assinalados com o número 3. No difratograma apresentado na Figura 29, referente ao precipitado do experimento 4, a identificação das fases se deu da mesma forma: a gipsita: picos identificados por “1”, a etringita: picos identificados por “2”, e a calcita: picos identificados por “3”. Importante ressaltar que em ambos os espectros, existem picos nos quais mais de uma fase foi identificada.

Figura 28 - Difratograma de raio-x experimento 1

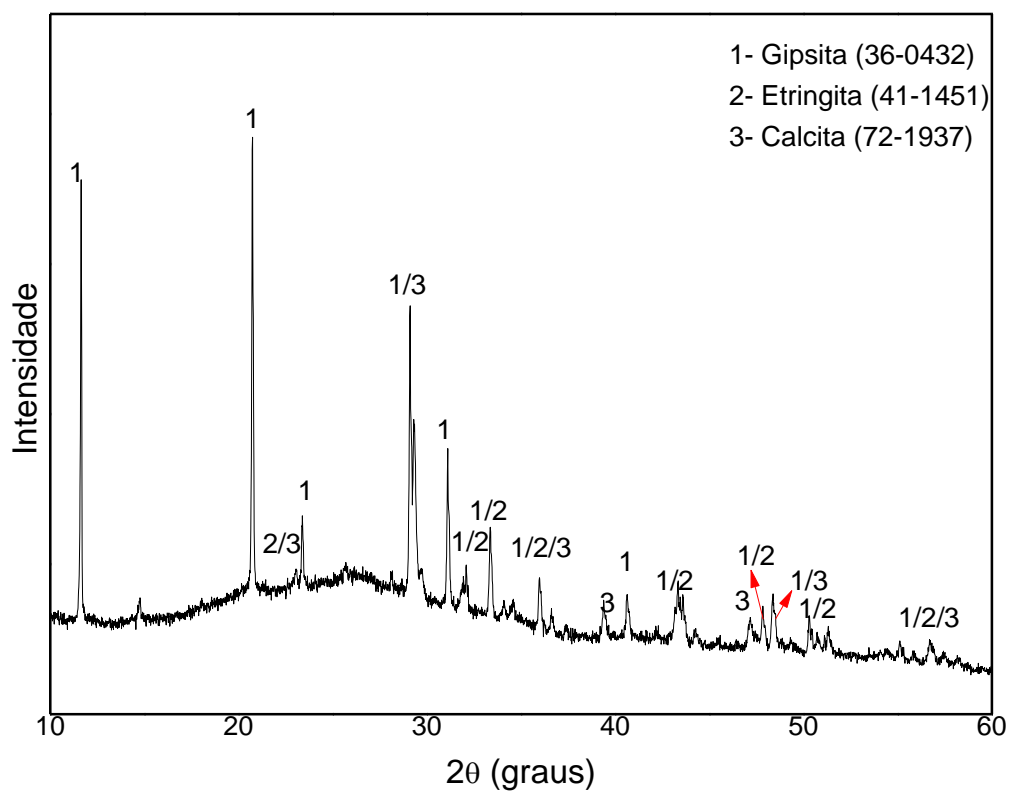
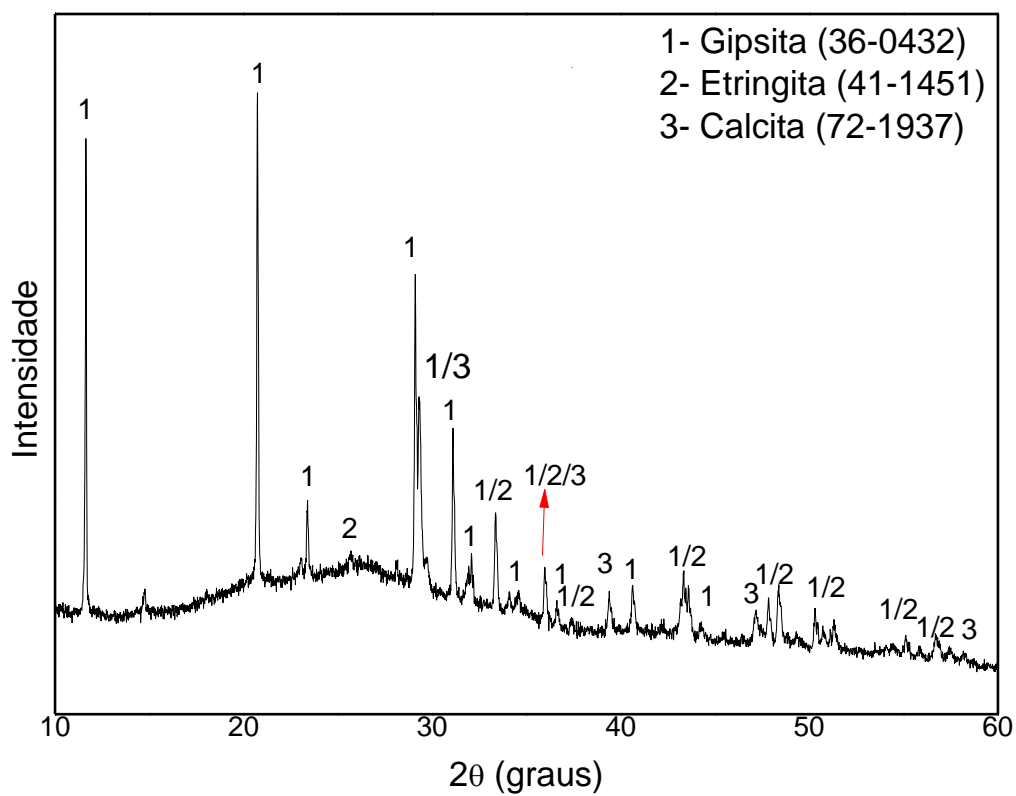


Figura 29 - Difratograma de raio-x experimento 4



No trabalho de Alvarez-Ayuso e Nugteren (2005) o autor afirma que a gipsita é a fase cristalina predominante em meios onde o pH se encontra próximo a 10 ou 10,4. A etringita foi a fase cristalina predominante quando o pH alcançou 12,0 a 12,2.

Terai, Mikuni e Ikeda (2007) conseguiram precipitar apenas a etringita nas proporções molares $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 2,67$ e 3, e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 0,67$, pH 12,7. Mas, para proporções molares $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 1$ e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 0,67$ os pesquisadores também obtiveram um precipitado composto pelas 3 fases cristalinas: calcita, gipsita e etringita, em pH igual a 9,93, o que também ocorreu no presente trabalho, no entanto, para as proporções molares $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 2$ e 3 e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 0,4$, e pH igual a 10,7 e 11,6, respectivamente.

Guimarães (2016), Dou *et al.* (2017) e Yu, Lu e Kang (2018) conseguiram a remoção de sulfato satisfatória a partir da precipitação da etringita, todos utilizando proporções molares $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual à estequiométrica ou acima dessa, e valores de pH acima de 10. Nestes três trabalhos além da etringita, as fases cristalinas da calcita e gipsita também foram encontradas no precipitado.

Segundo Myneni (1995) os ions Ca^{2+} e CO_3^{2-} são altamente reativos entre si, e por isso, é difícil evitar a contaminação por carbonato de cálcio em processos de síntese de etringita realizados em sistema aberto, sendo isto exatamente o que aconteceu na presente pesquisa, uma vez que não foram adicionados íons carbonato ao sistema.

De todos os trabalhos analisados, apenas no trabalho de Tolonen *et al.* (2016) foi alcançada remoção de sulfato satisfatória, utilizando para tanto proporções molares abaixo da estequiométrica: $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 1,4$ e $[\text{Al}^{3+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ igual 0,4. A remoção máxima de sulfato alcançada foi 90%, sendo as concentrações residuais de alumínio e cálcio no sobrenadante de 11 mg L^{-1} e 312 mg L^{-1} respectivamente. A caracterização do sólido por meio da análise de DRX confirmou que o precipitado se constituía principalmente de etringita, 89 a 91%, contendo também entre 9 a 11% de calcita. No que diz respeito à precipitação de etringita, os pesquisadores Tolonen *et al.* (2016) obtiveram melhores resultados, uma vez que a porcentagem máxima de etringita sintetizada na presente pesquisa foi de 47%. Entretanto, a concentração residual de alumínio no efluente tratado, do presente trabalho, foi de 4,6 mg L^{-1} . As concentrações de cálcio no efluente tratado foram superiores a 800 mg L^{-1} .

5.6.4 Balanço de massa

Ao repetir os experimentos 1 e 4, nas condições $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}] = 2$ e $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}] = 0,4$ e $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}] = 3$ e $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}] = 0,4$, respectivamente, decidiu-se realizar um balanço de massa no sistema reacional constituído pelo efluente bruto e os agentes precipitantes.

Para tanto, foi necessário averiguar o peso do sobrenadante e do sólido gerado após a precipitação. O sólido precipitado continha grande quantidade de água, e por isso foi necessário desidratá-lo para posteriormente calcular a porcentagem de água retida no sólido, e assim, utilizar a massa de lodo gerado, no cálculo do balanço de massa. O processo de desidratação ocorreu em temperatura até $80^{\circ}C$, e foi realizado em porções pequenas de lodo e em triplicata.

Para repetição do experimento 1, como seria realizada caracterização completa do efluente tratado, a fim de se obter quantidade suficiente de sobrenadante, foram tratados 6 litros de efluente bruto, em béqueres de 600 mL, sendo que, em cada béquer, 0,5 litro de efluente bruto era tratado. Já na repetição do experimento 4, 3 litros de efluente bruto foram suficientes para gerar quantidade de sobrenadante necessária para realização de todas as análises.

A Tabela 29 apresenta os principais dados referentes ao balanço de massa. Informações complementares, como a concentração de alumínio no efluente bruto, utilizadas nos cálculos apresentados da Tabela 30, encontram-se na Tabela 28.

Tabela 29 - Dados coletados para a realização do balanço de massa para os elementos cálcio, alumínio e sulfato, na repetição dos experimentos 1 e 4

Variável	Experimento 1	Experimento 4
$V_{\text{efluente bruto}} \text{ (L)}$	6	3
$V_{\text{sobrenadante}} \text{ (L)}$	3,1	1,6
$M_{\text{lodo, úmido}} \text{ (g)}$	3271,6	1502,6
Umidade do lodo (%)	76,8	71,3
$M_{\text{lodo, seco}} \text{ (g)}$	757,8	431,3
$[Al^{3+}]_{\text{sobrenadante}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	4,6	0,8
$[Ca^{2+}]_{\text{sobrenadante}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	805	1253
$[SO_4^{2-}]_{\text{sobrenadante}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	2100	1400
$[Al^{3+}]_{\text{lodo seco}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	42,6	35,08
$[Ca^{2+}]_{\text{lodo seco}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	270,53	304,97
$[SO_4^{2-}]_{\text{lodo seco}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	308,3	237,5
$m_{Al^{3+}, \text{add}} \text{ (mg)}$	23240	11622
$m_{Ca^{2+}, \text{add}} \text{ (mg)}$	220540	165405

A Equação 21, mostra, de forma genérica, como o balanço de massa foi realizado para cada íon: alumínio, cálcio e sulfato, na repetição dos experimentos 1 e 4.

$$[\text{íon}]_{\text{sobrenadante}} (\text{mg L}^{-1}) \times V_{\text{sobrenadante}} (\text{L}) + [\text{íon}]_{\text{lodo}} (\text{mg g}^{-1}) \times M_{\text{lodo}} (\text{g}) = \frac{\text{Quantidade do íon adicionado ao sistema (mg)} + \text{Quantidade do íon presente no efluente (mg)}}{\quad} \quad (21)$$

O lado direito da equação 21 é a quantidade do íon (alumínio, cálcio ou sulfato) no sobrenadante, somada a quantidade do íon (alumínio, cálcio ou sulfato) no lodo, após a precipitação. O lado esquerdo da equação é a quantidade desse íon (alumínio, cálcio ou sulfato) adicionada ao efluente, somada a quantidade desse íon (alumínio, cálcio ou sulfato) já existente no efluente. Considerando um sistema ideal, onde não há perdas durante o processo, a quantidade do íon no sobrenadante somada a quantidade do íon no lodo deverá ser igual a quantidade desse íon já presente no efluente somada a quantidade desse íon que foi adicionada ao efluente.

Na Tabela 30 estão apresentados os valores de cada termo da Equação 21, quando calculados considerando o balanço de massa para o alumínio, cálcio e para o sulfato, para os experimentos 1 e 4. Essa tabela ainda apresenta as perdas ocorridas ao longo do processo, sendo que esse valor foi calculado com base na diferença entre o total resultante do lado esquerdo da Equação 21, e o total resultante do lado direito da equação.

Tabela 30 - Valores de cada termo da Equação 21 do balanço de massa para o cálcio, alumínio e sulfato, dos experimentos 1 e 4

Exp	Quantidade							
	Sobrenadante (mg)	Lodo (mg)	Total (mg)	Adicionada ao sistema (mg)	Efluente bruto (mg)	Total (mg)	Perdas %	
1	Alumínio	14,3	32282,4	32296,6	23240	22921,5	46161,5	30,0
	Cálcio	2495,5	205008,1	207503,6	220540	18,0	220558,0	5,9
	Sulfato	6510,0	233630,3	240140,3	0	265200,0	265200,0	9,4
4	Alumínio	2,5	15130,1	15132,6	11622	11460,8	23082,8	34,4
	Cálcio	3884,3	131534,3	135418,6	165405	9,0	165414,0	18,1
	Sulfato	2240,0	102434,4	104674,4	0	132600,0	132600,0	21,1

É possível notar pelos resultados da Tabela 30, que o total de cada íon a partir do cálculo da quantidade do mesmo no sobrenadante e no lodo, ou seja, após o experimento da precipitação, é menor que a quantidade do íon adicionada ao sistema, por meio dos agentes precipitantes (hidróxido de alumínio e hidróxido de cálcio) somada a quantidade dos íons já

presente no efluente bruto. Isto significa que houve perdas durante a manipulação do sobrenadante e do lodo, para posteriores análises nos mesmos. Isto condiz com a prática, uma vez que, principalmente em relação ao lodo, quantidades consideráveis eram perdidas, pois devido à textura do mesmo, o lodo permanecia aderido aos utensílios/vidrarias, como béqueres, funil de buchner e papel filtro, utilizado para melhor separar o sobrenadante do precipitado, além de espátulas utilizadas para retirar o lodo do funil de buchner, e até mesmo nas pás do próprio equipamento Jar test.

5.7 TESTES ADICIONAIS

5.7.1 Experimento em escala de laboratório

Com o intuito de compreender se a melhor condição encontrada no planejamento 3 para remoção de sulfato por meio da precipitação da etringita poderia ser reproduzida em condições mais próximas das condições industriais, repetiu-se novamente o experimento, com aumento de escala, e, ao invés de fornecer ions de cálcio mediante adição de hidróxido de cálcio, utilizou-se calcário comercial contendo 29% de cálcio em sua formulação. No lugar do béquer de vidro de 600 mL utilizou-se um vaso de inox com capacidade para 30 L, e no lugar do jar test utilizou-se o equipamento da Figura 3. O efluente utilizado nestes experimentos corresponde ao da coleta n. 6 da Tabela 7.

Dentre as duas melhores condições encontradas no planejamento 3, decidiu-se aplicar as condições do experimento 1 nessa etapa, em que as proporções molares utilizadas foram: $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ igual a 2 e $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$ igual a 0,4. Foram tratados 20 L de efluente bruto, o qual corresponde ao efluente n. 6 da Tabela 7, contendo inicialmente 62 g L^{-1} de sulfato e $\text{pH} < 1$. Na Tabela 31 estão descritos os resultados da caracterização completa realizada tratado.

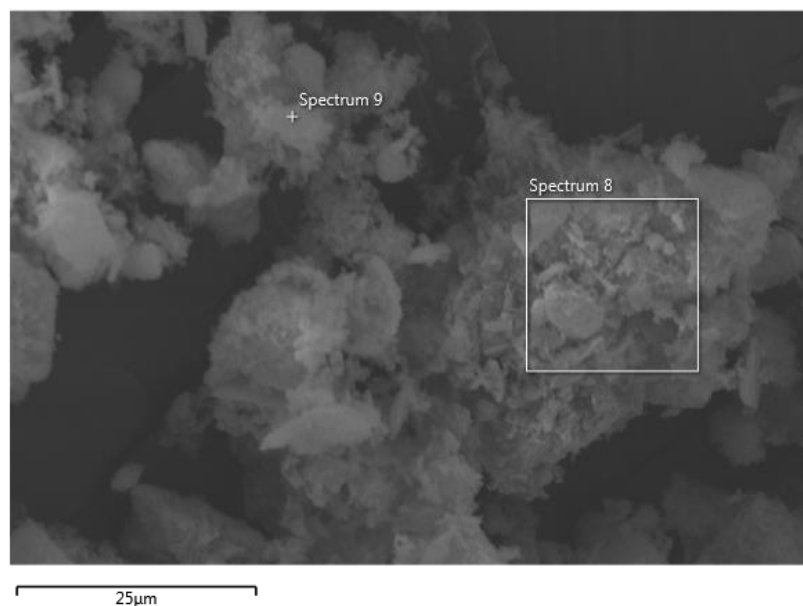
Tabela 31 - Resultados do experimento realizado com aumento de escala

Parâmetros	Bruto	Tratado
pH	<1	11,6
Sulfato (g L ⁻¹)	62	1,4
DBO (mg L ⁻¹)	98	24
DQO (mg L ⁻¹)	348,2	38,2
Sólidos Totais (g L ⁻¹)	81,738	4,72
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	15,5	36,7
Sólidos dissolvidos (g L ⁻¹)	81,7013	4,7045
Al ³⁺ (mg L ⁻¹)	4900	5,63
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	9,1	1193,5
Cd ²⁺ (mg L ⁻¹)	<1	<1
Cu ²⁺ (mg L ⁻¹)	0,789	0
Cr ³⁺ (mg L ⁻¹)	0,949	0,052
Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	29,46	0,226
Ni ²⁺ (mg L ⁻¹)	3,318	0,079
Zn ²⁺ (mg L ⁻¹)	1,62	0,088
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	3,312	29,9
Toxicidade aguda / ftbl para <i>Vibrio Fischeri</i>	2048	1
Toxicidade aguda / ftd para <i>Daphnia Magna</i>	2048	16

A partir dos resultados apresentados na Tabela 31 pode-se inferir que ao reproduzir o experimento 1 em condições similares às praticadas na indústria, verificou-se que, mais uma vez, houve reprodutibilidade, além dos parâmetros se enquadrarem aos limites de lançamento especificados pelo licenciamento fornecido pelo Instituto Ambiental do Paraná e pela outorga proveniente do Instituto das Águas do Paraná. De forma análoga, a repetição dos experimentos 1 e 4 do planejamento 3, análises de toxicidade para os microorganismos *Vibrio Fischeri* (Metodologia ABNT NBR 15411-3) e *Daphnia Magna* (Metodologia ABNT NBR 12713) também foram realizadas por um laboratório terceirizado, e os parâmetros de lançamento também foram alcançados.

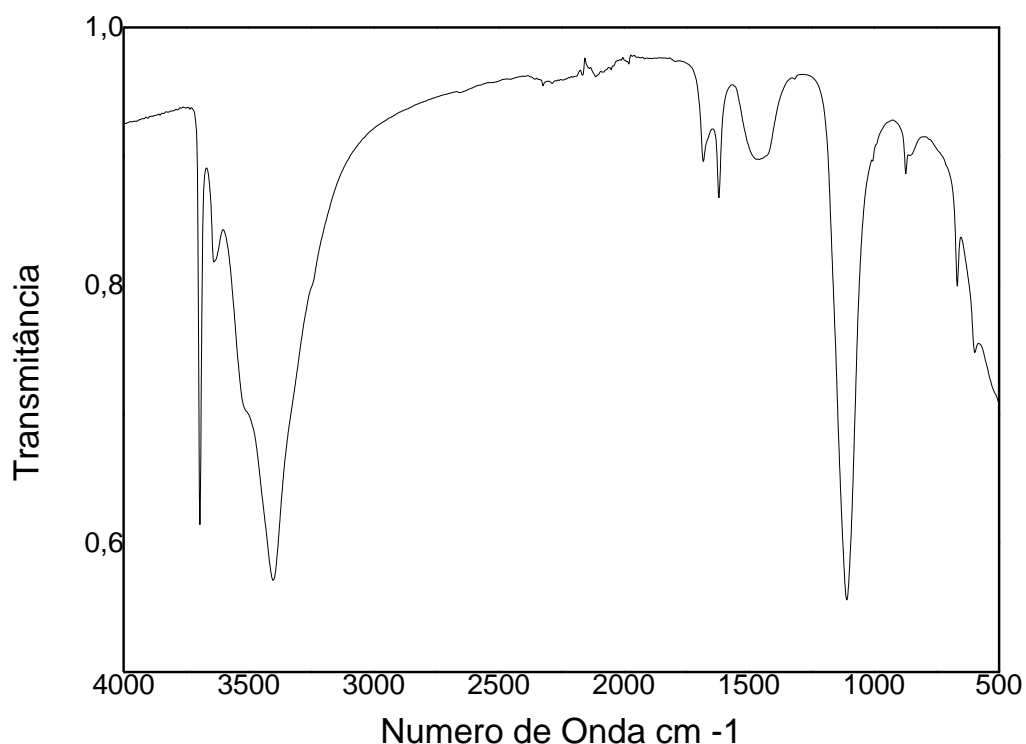
A Figura 30 apresenta a imagem do precipitado, capturada por microscopia eletrônica de varredura e a composição aproximada do precipitado fornecida pela análise elementar de EDS foi: 55,7% de O; 18,3% de Ca, 9,1 de Magnésio, 8,2% de S e 2,7% de Al.

Figura 30 - Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do precipitado do experimento com aumento de escala, de magnitude de 5000 X



O espectro apresentado na Figura 31 mostra picos semelhantes, e, em comprimentos de ondas próximos aos dos espectros apresentados nas Figuras 22, 26 e 27, nos quais o diferencial foi a utilização de hidróxido de cálcio P.A., no lugar de calcário comercial. Apesar desse calcário comercial apresentar outros elementos como silício e magnésio, pode-se dizer que provavelmente há etringita no precipitado, uma vez que esse espectro apresenta semelhança com os espectros apresentados nos trabalhos de Bensted e Varma (1971) e Perkins e Palmer (1999).

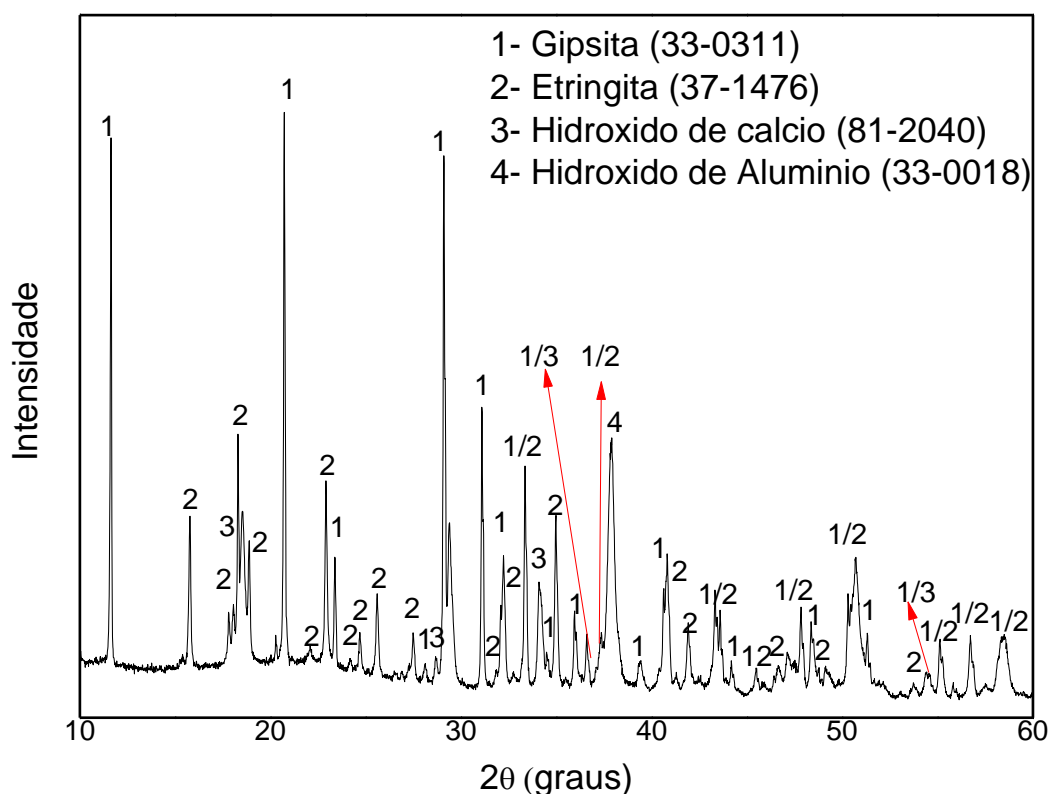
Figura 31 - Espectro de infravermelho do precipitado proveniente do experimento com aumento de escala



O difratograma apresentado na Figura 32, mostra que a maioria dos picos foram identificados como sendo gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), picos assinalados por “1”, em seguida a etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), picos assinalados por “2”, e o hidróxido de cálcio, picos assinalados por “3”, respectivamente. Por fim, o hidróxido de alumínio foi identificado em apenas um pico, assinalado na Figura 32 por “4”.

Esperava-se encontrar picos característicos de substâncias que contivessem magnésio, devido a composição do calcário comercial utilizado, entretanto, o Software utilizado para as identificações desses picos não localizou fases mineralógicas contendo esse elemento.

Figura 32 - Difratoograma de raio-x do precipitado proveniente do experimento com aumento de escala



5.7.2 Teste com efluente pré-tratado

As condições dos experimentos 1 e 4 do planejamento 3 foram novamente reproduzidas, utilizando para tanto um efluente pré tratado. Esse efluente pré tratado era proveniente da junção da corrente de efluente ácido, gerada a partir dos banhos do processo de anodização, com a corrente de efluente básico, gerada a partir dos banhos do processo de fosqueamento. Por esse motivo, o pH desse efluente pré-tratado era igual a 7,3 (Tabela 32).

Outras características desse efluente são: menores concentrações de sulfato, quando comparado ao efluente ácido proveniente da anodização, e isto condiz com os resultados mostrados na Tabela 12, em que comprovou-se que o aumento do pH por si só já remove certa quantidade de sulfato. Além disso, a DQO para esse efluente pré tratado era maior que do efluente ácido, o que pode ser atribuído aos aditivos adicionados ao banho do processo de fosqueamento.

Na Tabela 32 estão apresentados os resultados do experimento de precipitação, realizado em escala de bancada, e a caracterização do efluente pré tratado antes e após a precipitação.

Tabela 32 - Resultados do experimento realizado com o efluente pré tratado

Parâmetros	Bruto	Exp. 1	Exp. 4
pH	7,3	13	13
Sulfato (g L ⁻¹)	32	11,6	12,8
DQO (mg L ⁻¹)	711	616	447
[Ca ²⁺] (mg L ⁻¹)	245	-	-
[Al ³⁺] (mg L ⁻¹)	187	-	-

Estes resultados podem ser comparados àqueles dos experimentos realizados com hidróxido de cálcio do planejamento experimental 1, em que a remoção de sulfato também não foi eficiente quando hidróxido de cálcio foi adicionado ao efluente com pH corrigido.

Dada à ineficiência da remoção de sulfato, as demais caracterizações não foram realizadas, visto que, apenas com os parâmetros mostrados na Tabela 32, já foi possível concluir que o sobrenadamento proveniente desse experimento não atingiu os parâmetros de lançamento especificados na Tabela 19.

6 CONCLUSÕES

Um número limitado de pesquisas disserta a respeito da toxicidade do sulfato ao ambiente. Dessa forma, uma grande contribuição desta pesquisa ao estado da arte em relação à toxicidade do sulfato, foi o indicativo do efeito tóxico desse íon, quando em grandes quantidades, a microrganismos aquáticos como a *Daphnia Magna* e *Vibrio Ficheri*. Outra contribuição autêntica deste trabalho foi a comprovação da praticabilidade e da praticidade da remoção de sulfato presente em efluente de anodização, com elevada acidez e concentração de sulfato, por meio da precipitação química.

Todos os agentes precipitantes utilizados nesta pesquisa se mostraram efetivos na precipitação química do sulfato, claro, cada um com suas limitações. O cloreto de bário dihidratado e o cloreto de cálcio dihidratado alcançaram remoções de sulfato acima de 95%, ao passo que, o sobrenadante permaneceu com acidez elevada (para os casos em que não foi realizada a correção do pH concomitante à precipitação) e o cloro, proveniente dos sais, permaneceu no sobrenadante em concentrações acima de 40 g L⁻¹.

O hidróxido de cálcio e o óxido de cálcio, quando adicionados ao efluente sem correção de pH, removeram o sulfato e elevaram o pH do meio. Ambos são compostos considerados não tóxicos e possuem custo acessível. Contudo, devido à solubilidade do precipitado formado,

apresentaram a desvantagem de promover um sobrenadante com concentrações finais de sulfato superiores a 8 g L^{-1} .

Em relação ao carbonato de cálcio, o mesmo também resultou em remoção satisfatória de sulfato, quando adicionado ao efluente sem correção prévia do pH e com 50% de excesso em relação a quantidade estequiométrica. O tratamento a partir desse sal promoveu um efluente tratado cujo pH do sobrenadante foi próximo à neutralidade. Seu uso, entretanto, apresentou a desvantagem do vigoroso desprendimento de gás carbônico, o que dificultou o processo na prática, uma vez que foi necessário adicionar o carbonato de cálcio de forma muito lenta e com agitação branda para que não houvesse transbordo do meio.

A remoção de sulfato a partir da formação da etringita se mostrou, dentre todos, o método mais adequado para o tratamento do efluente em questão, visto que a formação da etringita é favorável em meios alcalinos e com altas concentrações de alumínio, sulfato e cálcio. O efluente *in natura*, por ter acidez elevada, favorece a dissolução de hidróxido de cálcio, o qual eleva o pH do meio concomitante ao fornecimento de íons de cálcio para a molécula de etringita. Além disso, o efluente contém altas concentrações de sulfato e quantidades consideráveis de alumínio dissolvido, sendo necessária apenas a complementação desse íon para que a reação se desloque no sentido dos produtos, isto é, no sentido da formação da etringita.

As análises de caracterização do precipitado dessa reação confirmaram que as fases mineralógicas predominantes no lodo formado eram etringita e gipsita, sendo esse sólido composto principalmente pelos elementos cálcio, sulfato e alumínio. Dessa forma, uma das alternativas que surge para a disposição desse lodo é o uso do mesmo para produção de sulfato de alumínio.

Em suma, o objetivo geral desta pesquisa foi atingido, assim como os objetivos específicos, que eram averiguar qual o melhor agente precipitante para remoção de sulfato a partir do efluente em questão e quais as melhores condições de ação do mesmo.

Ao reproduzir as melhores condições em escala de laboratório, resultados similares aos experimentos em escala de bancada foram obtidos, confirmando a maior probabilidade de haver sucesso quando esse experimento for desenvolvido em escala industrial.

Por fim, verificou-se que as melhores condições de remoção de sulfato não foram reprodutíveis quando aplicadas em um efluente pré tratado, inicialmente com pH neutro, confirmando a impraticabilidade desse experimento com prévia correção do pH do efluente bruto, com solução concentrada de hidróxido de sódio.

REFERÊNCIAS

ABNT, NBR 15411-3, 2012, Ecotoxicologia aquática. ABNT, São Paulo.

ABNT, NBR 12713, 2016, Ecotoxicologia aquática. ABNT, São Paulo.

ALVAREZ-AYUSO, E. Approaches for the treatment of waste streams of the aluminium anodising industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 409-414, 2009.

ALVAREZ-AYUSO, E.; NUGTEREN, H. W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. **Water Research**, v. 39, p. 65-72, 2005.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20ed. Washington. [S.l.]: [s.n.], 1998.

AVILA, S. G.; MATOS, J. R. Compostos coloridos do ferro: uma proposta de experimentação utilizando materiais de baixo custo. **Educación Química**, v. 28, p. 254-261, 2017.

BALA, H. *et al.* Preparation of BaSO₄ nanoparticles with self-dispersing properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 252, p. 129-134, 2005.

BAQUERIZO, L. G.; MATSCHEI, T.; SCRIVENER, K. L. Impact of water activity on the stability of ettringite. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 31- 44, 2016.

BARBARULO, R.; PEYCELON, H.; LECLERCQ, S. Chemical equilibria between C-S-H and ettringite, at 20 and 85 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1176-1181, 2007.

BAUR, I. *et al.* Dissolution-precipitation behavior of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 341-348, 2004.

BENATTI, C. T.; TAVARES, C. R. G.; LENZI, E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 504-511, 2009.

BENSTED, J.; VARMA, S. P. Studies of ettringite and its derivatives. **Cement Technology**, v. 3, p. 73-76, 1971.

BOWELL, R. J. A review of sulfate removal options for mine waters. In: JARVIS, A. P.; DUDGEON, B. A.; YOUNGER, P. L. **Mine Water 2004 - Proceedings of International Mine Water Association Symposium 2**. v. 2 Newcastle: University of Newcastle, 2004. p. 75-91.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU n. 053, 18 mar. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento

de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU n. 92, 16 maio 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente - CEMA. Resolução n. 70, de 01 de outubro de 2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, Poder Executivo, Curitiba, PR, DOEPR, 01 out. 2009.

CADORIN, L. M. **Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato de efluentes ácidos de inas por precipitação química e flotação por ar dissolvido**. 2008. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

CALDEIRA, C. L.; CIMINELLI, V. S. T.; OSSEO-ASARE, K. The role of carbonate ions pyrite oxidation in aqueous systems. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 1777-1789, 2010.

CHIMENOS, J. M. *et al.* Optimization of phosphate removal in anodizing aluminium wastewater. **Water Research**, v. 2006, p. 137-143, 2006.

CODY, A. M. *et al.* The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 869-881, 2004.

DAVIES, T. D. Sulphate toxicity to the aquatic moss, *Fontinalis antipyretica*. **Chemosphere**, v. 66, p. 444-451, 2007.

DOU, W. *et al.* Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation: Magnesium ion inhibition and process optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 196, p. 518-526, 2017.

FENG, D.; ALDRICH, C.; TAN, H. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. **Minerals Engineering**, v.13, n. 6, p. 623-642, 2000.

FERNANDO, W. A. M. *et al.* Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. **Minerals Engineering**, v. 117, p. 74-90, 2018.

FERREIRA, B. C. S.; LIMA, R. M. F.; LEÃO, V. A. Remoção de sulfato de efluentes industriais por precipitação. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 16, n. 4, p. 361-368, 2011.

GELDENHYUS, A. J. *et al.* An integrated limestone/lime process for partial sulfate removal. **The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 103, p. 345-354, 2003.

GOUGAR, M. L. D.; SCHEETZ, B. E.; ROY, D. M. Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: a review. **Waste Management**, v. 16, p. 295-303, 1996.

GUIMARÃES, D. **Remoção de sulfato por precipitação de hidróxidos duplos formados por Ca-Al-SO₄ ou Mg-Al-SO₄**. 2016. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

GUIMARÃES, D.; LEÃO, V. A. Fundamental aspects related to batch and fixed-bed sulfate sorption by the macroporous type 1 strong base ion exchange resin Purolite A500. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 106-112, 2014.

HEINLAAN, M. *et al.* Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio Fischeri* and Crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. **Chemosphere**, v. 71, p. 1308-1316, 2008.

INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION. Treatment of sulphate in mine effluents. **Lorax Environmental**. [S.l.]: [s.n.], 2003. 129 p.

JANNECK, E. *et al.* Ettringite Precipitation vs. Nano Filtration fo efficient Sulphate Removal from Mine Water. **International Mine Water Association, Annual Conference** , 2012.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. **Science of the Total Environment**, v. 338, p. 3-14, 2005.

KABDASLI, I.; BILGIN, A.; TUNAY, O. Sulphate Control by ettringite precipitation in textile industry wastewaters. **Environmental Technology**, v. 37, p. 446-451, 2016.

KABDASLI, I.; TUNAY, O.; ORHON, D. Sulfate removal from indigo dyeing textile wastewaters. **Water Science Technology**, v. 32, p. 21-27, 1995.

KUN, L. E. A report on the Reduction of the Sulphate Content of Acid Mine Drainage by Precipitation with Barium Carbonate. **Anglo American Research Laboratories**, Project n. D/3/W/1, 1972.

LAITANO, K. . D. S.; MATIAS, W. G. Testes de toxicidade com *Daphnia Magna*: Uma ferramenta para avaliação de um reator experimental UASB. **J. Barz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 1, p. 43-47, 2006.

LENS, P. N. L. *et al.* Biotechnological Treatment of Sulfate Rich Wastewaters. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.28, p. 41-88, 1998.

LUTHER, G. W. *et al.* Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe(II) and Fe(III) in the dissolution of Fe(III) minerals and pyrite, respectively. **Marine Chemistry**, v. 40, p. 81-103, 1992.

MADZIVIRE, G. *et al.* Role oh pH on sulphate removal from circumneutral mine water using coal fly ash. In: INTERNATIONAL MINE WATER CONFERENCE, 2009, Pretoria. **Proceedings..** Pretoria: Document Transformation Technologies, 2009. p. 462-471.

MAREE, J. P. *et al.* Neutralizing coal mine effluent with limestone to decrease metals and sulphate concentrations. **Mine Water and the Environment**, v.23, p. 81-86, 2004.

MAREE, J. P.; STRYDOM, W. F.; DE BEER, M. Integrated iron (II) oxidation and limestone neutralisation of acid mine water. **Water Science and Technology**, v. 39, p. 231-238, 1999.

MENDONÇA, E. *et al.* Ecotoxicological evaluation of cork-boiling wastewaters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 66, p. 384-390, 2007.

METCALF e EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. New York: Mc Graw-Hill, 1991.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiment**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

MORET, A.; RUBIO, J. Sulphate and molybdate ions uptake by chitin-based shrimp shells. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 715-722, 2003.

MOUNT, D. R. *et al.* Statistical models to predict the toxicity of major ions to Ceriodaphnia Dubia, Daphnia Magna and Pimephales Promelas (Fathead Minnows). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 16, p. 2009-2019, 1997.

MULINARI, D. R.; SILVA, M. L. C. P. D. Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 617-620, 2008.

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 298 K. **Chemical Geology**, v. 148, p. 1-19, 1998.

MYNENI, S. C. B. Oxyanion–mineral surface interactions in alkaline environments: AsO_4 and CrO_4 sorption and desorption in ettringite. 1995. 250 p. Dissertation (Master degree) - The Ohio State University. Columbus, Ohio, USA, 1995

NAMAASIVAYAM, C.; SANGEETHE, D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. **Desalination**, v. 219, p. 1-13, 2008.

NARIYAN, E.; WOLKERSDORFER, C.; SILLANPÄÄ, M. Electrocoagulation treatment of mine water from the deepest working European metal mine - performance, isotherm and kinetic studies. **Separation and Purification Technology**, v. 177, p. 363-373, 2017.

NARIYAN, E.; WOLKERSDORFER, C.; SILLANPÄÄ, M. Sulfate removal from acid mine water from the deepest active European mine by precipitation and various electrocoagulation configurations. **Journal of Environmental Management**, v. 227, p. 162-171, 2018.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Prudent Practices in the Laboratory Handling and Disposal of Chemicals**. Washington, D. C: National Academy Press, 1995.

NUNES, D. G. *et al.* Remoção de íons sulfato de águas de drenagem ácida de carvão por precipitação química. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 10, 2004, [s.l] . **Anais...**[s.l]: [s.n], 2004. p. 591-598.

OLIVEIRA, M. *et al.* Experimental Planning Factorial: A Brief Review. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, v. 5, p. 166-177, 2018.

- PARANÁ. Instituto Ambiental do Paraná. Portaria IAP n. 256, de 16 de setembro de 2013. Aprova e estabelece os critérios e exigências para a apresentação da DECLARAÇÃO DE CARGA POLUIDORA, por meio do SISTEMA DE AUTOMONITORAMENTO de atividades poluidoras no Paraná e determina o seu cumprimento. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, 23 set. 2013.
- 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.
- POTGIETER-VERMAAK, S. S. *et al.* Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v.19, p. 454-462, 2005.
- RUBIO, J.; TESSELE, F. Tratamento de Efluentes Líquidos no Setor Mineio-Metalúrgico. In: DA LUZ, A. B., *et al.* **Tratamento de Minérios**. 4. ed. [S.l.]: CETEM-MCT, 2004. Cap. 16, p. 639-699.
- SAIKIA, N.; KATO, S.; KOJIMA, T. Behavior of B, Cr, Se, As, Pb, Cd, and Mo present in waste leachates generated from combustion residues during the formation of ettringite. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, p. 1710-1719, 2006.
- SALVADORI, B. *et al.* A novel method to prepare inorganic water-soluble nanocrystals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 487-490, 2006.
- SARTOR, M. N. **Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos**. 2006. 59 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- SHEN, Y. *et al.* Study on the preparation and formation mechanism of barium sulphate nanoparticles modified by different organic acids. **Journal of Chemical Sciences**, v. 119, p. 319-324, 2007.
- SILVA, A. M.; LIMA, R. M. F.; LEÃO, V. A. Mine water treatment with limestone for sulfate removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 221-222, p. 45-55, 2012.
- SILVA, R.; CADORIN, L.; RUBIO, J. Sulphate ions removal from an aqueous solution: I. Co-precipitation with hydrolysed aluminum-bearing salts. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 1220-1226, 2010.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1979.
- SMIT, J. P. **The purification of polluted mine water**. Proceedings of the International Symposium on Mine Water & Environment for the 21st Century. Seville, Spain: [s.n.]. 1999.
- SWANEPOEL, H. **Sulphate removal from industrial effluents through barium sulphate precipitation**. 2011. 208 f. Dissertation (Master degree in Chemical Engineering) - North West University, Potchefstroom, 2011.

TAIT, S. *et al.* Removal of sulfate from high strength wastewater by crystallization. **Water Research**, v. 43, p. 762-772, 2009.

TERAI, T.; MIKUNI, A. N. Y.; IKEDA, K. Synthesis of Ettringite from Portlandite Suspensions at Various Ca/Al Ratios. **Inorganic Materials**, v. 43, n. 7, p. 786-792, 2007.

TOLONEN, E. *et al.* The removal of sulphate from mine water by precipitation as ettringite and the utilisation of the precipitate as a sorbent for arsenate removal. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 856-862, 2016.

TOLONEN, E. T. *et al.* Acid mine drainage treatment using by-products from quicklime manufacturing as neutralization chemicals. **Chemosphere**, v. 117, p. 419-429, 2014.

TOLONEN, E.-T.; RAMO, J.; LASSI, U. The effect of magnesium on partial sulfate removal from mine water as gypsum. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 143-146, 2015.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

WANG, L. W.; HUNG, Y. T.; NAZIH, K. S. **Physicochemical treatment processes**. Totowa, New Jersey: Humana Press, 2004.

WANG, N. *et al.* Acute and chronic toxicity of sodium sulfate to four freshwater organisms in water-only exposures. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, p. 115-127, 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Sulfate in Drinking Water: Background for development of WHO guidelines for drinking water quality**. [S.l.]: World Health Organization, 2004.

YU, J.; LU, J.; KANG, Y. Removal of sulfate from wet FGD wastewater by co-precipitation with calcium hydroxide and sodium aluminate. **Water Science Technology**, v. 77, p. 1336-1345, 2018.

ZHANG, M. *et al.* Synthesis and surface properties of submicron barium sulfate particles. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 24-29, 2011.

ZHAO, Y. *et al.* Inhibition of calcium sulfate scale by poly (citric acid). **Desalination**, v. 392, p. 1-7, 2016.

ZHOU, Q.; GLASSER, F. P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120°C. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1333-1339, 2001.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Aqui serão discutidas as análises estatísticas considerando como variável resposta pH final e volume de lodo gerado para o planejamento experimental fatorial 1.

A Tabela A1 apresenta a análise de variância considerando como variável resposta, nos experimentos de precipitação, o valor final do pH, provenientes da combinação dos níveis dos fatores: Agente Precipitante (AP), Quantidade de Agente Precipitante (QAP) e pH inicial (pH) do planejamento fatorial 2x3x5.

Considerando um nível de significância de 5% tem-se que o modelo estatístico, representa de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, pois $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$.

Tabela A1 – Análise de variância dos resultados de pH final

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P > F
Modelo	7	939,6	134,2	66,6	<0,0001
Erro	52	104,7	2,0		
Total corrigido	59	1044,3			

Nota: $R^2 = 0,8997$; % média do pH final = 5,63.

Como pode ser observado na Tabela A2, $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$ para os fatores pH inicial e AP. Isto significa que os seus efeitos de interação afetaram de maneira significativa ($P\text{-valor} < \alpha = 0,05$) a remoção de sulfato, com um nível de significância de 5%. Logo, existe interação entre estes fatores e estes não afetaram independentemente a resposta. Entretanto, como $P\text{-valor} > \alpha = 0,05$ para o fator QAP, significa que esse fator não teve interação com os demais fatores e o mesmo não influenciou na variável resposta pH final. O pH inicial foi o que mais influenciou na variável resposta pH final, o que pode ser confirmado pelo valor de “F”, igual a 377,2.

Tabela A2 – Análise de variância dos resultados do pH final.

Fator	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P > F
pH	1	759,7	377,2	<0,0001
AP	4	42,1	20,9	<0,0001
QAP	2	5,6	2,8	0.0697

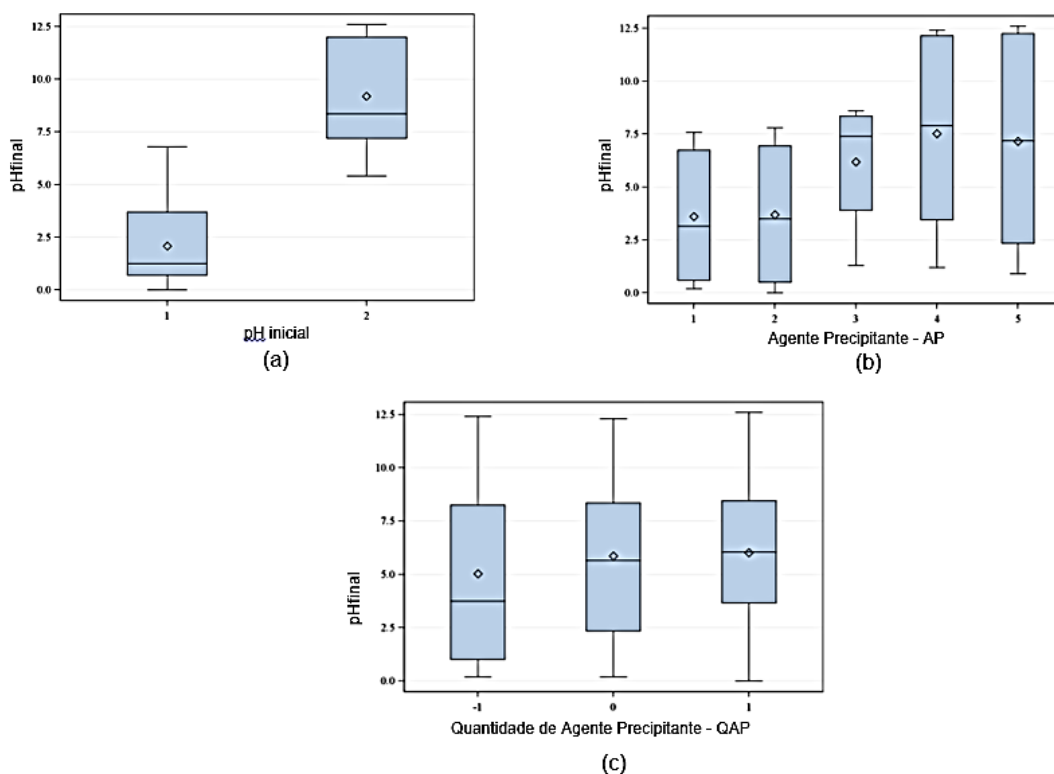
De acordo com o teste de Tukey para a variável resposta pH final (Tabela A3), a um nível de significância de 5%, existe diferença entre as médias dos dois níveis do fator pH, sendo que o nível 2 do fator pH inicial resulta em altos valores para o pH final. Em relação ao fator AP, os níveis 3, 4 e 5 foram considerados iguais perante o teste de Tukey, e possuem maior média dos valores do pH final quando comparados aos níveis 1 e 2, também considerados iguais de acordo com o teste de Tukey. E por fim, segundo o teste de Tukey, os níveis estudados do fator QAP são estatisticamente iguais.

Tabela A3 - Teste de Tukey: Análise considerando variável resposta pH final

Fator	Nível do fator	Número de observações	Média	Desvio Padrão	Grupamento de Tukey
pH	1	30	2,1	1,8	B
	2	30	9,2	2,5	A
AP	1	12	3,6	3,2	B
	2	12	3,7	3,4	B
	3	12	6,2	2,8	A
	4	12	7,5	4,9	A
	5	12	7,1	5,2	A
QAP	1	20	5,0	4,4	A
	2	20	5,8	4,2	A
	3	20	6,0	4,1	A

De forma análoga a análise da Figura A1 quanto maior o intervalo de distribuição da variável resposta pH final, maior a variação dos resultados para o pH final dentro de um mesmo nível. De todos os fatores, o fator pH inicial foi o que resultou em valores mais homogêneos para a variável resposta pH final, pois, como é possível observar na Figura 3(a) os resultados do pH final para o nível 1 d variável pH se concentraram na região de pH ácido, e no nível 2 da variável pH, os resultados para o pH final se concentraram na região de pH básico. Quanto ao fator AP, todos os níveis apresentaram larga distribuição nos valores de pH final, em especial o nível AP 5, o que condiz com os resultados, uma vez que os valores do pH final desse bloco vão desde 0,5 até 7,6. Quanto ao fator QAP, interessante notar que quanto maior a quantidade de agente precipitante adicionado, menor é o intervalo de distribuição da variável resposta pH final, e mais próximo fica o valor da média ao valor da mediana.

Figura A1 - Distribuição dos resultados da variável resposta pH final para cada nível dos três fatores estudados



Nota: (a) Distribuição do pH final nos níveis do fator pH inicial, (b) Distribuição do pH final nos níveis do fator Agente Precipitante, (c) Distribuição do pH final nos níveis do fator Quantidade de Agente Precipitante.

A Tabela A4 apresenta a análise de variância considerando como variável resposta, nos experimentos de precipitação, o volume de lodo produzido, provenientes da combinação dos níveis dos fatores: Agente Precipitante (AP), Quantidade de Agente Precipitante (QAP) e pH inicial (pH) do planejamento fatorial 2x3x5.

Considerando um nível de significância de 5% tem-se que o modelo estatístico, representa de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, pois $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$.

Tabela A4 - Análise de variância dos resultados de volume de lodo produzido

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P > F
Modelo	7	20653,1	2950,4	12,9	<.0001
Erro	52	11924,7	229,3		
Total corrigido	59	32577,8			

Nota: $R^2 = 0,6339$; % média do pH final = 57,71.

Como pode ser observado na Tabela A5, P-valor $\alpha=0,05$ para os fatores pH inicial, AP e QAP. Isto significa que os seus efeitos de interação afetaram de maneira significativa (P-valor $\alpha=0,05$) a remoção de sulfato, com um nível de significância de 5%. Logo, existe interação entre esses fatores e eles não afetaram independentemente a resposta. O pH inicial foi o que mais influenciou na variável resposta produção de lodo, o que pode ser confirmado pelo valor de “F”, igual a 32,3, e o fator AP, tipo de agente precipitante, foi o que influenciou menos, devido ao menor valor de “F” dentre os três fatores.

Tabela A5 - Análise de variância dos resultados de volume de lodo produzido

Fator	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P > F
pH	1	7399,5	32,3	<.0001
AP	4	1619,4	7,1	0.0001
QAP	2	3387,9	14,8	<.0001

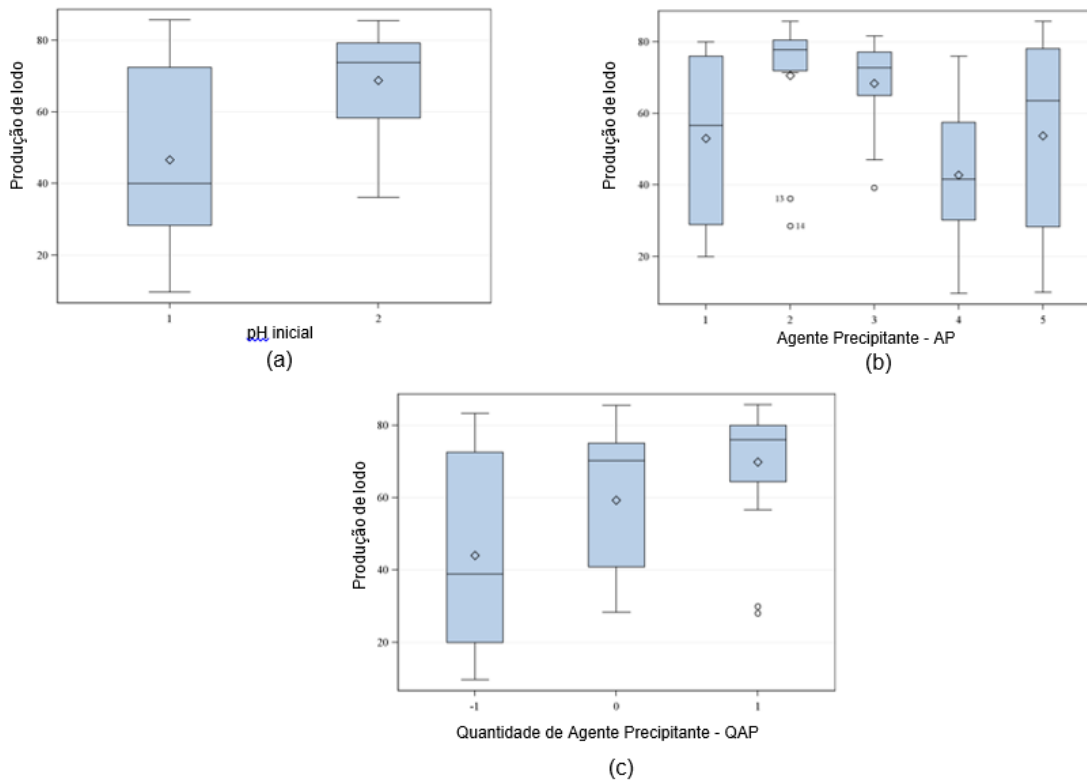
De acordo com o teste de Tukey para a variável resposta produção de lodo (Tabela A6), a um nível de significância de 5%, existe diferença entre as médias dos dois níveis do fator pH, sendo que os experimentos realizados no nível 2 do fator pH inicial produzem maior volume de lodo. Em relação ao fator AP, o teste de Tukey forneceu a informação que são estatisticamente iguais entre si: os níveis 2, 3 e 5; os níveis 1, 3 e 5 e os níveis 1, 4 e 5. Já para o fator QAP, segundo o teste de Tukey, os níveis 1 e 2 são estatisticamente iguais, e com média na produção de lodo menor que o nível 3, o que condiz com a prática, uma vez que o nível 3 do fator QAP corresponde a quantidade de reagente adicionado com 50% de excesso.

Tabela A6 - Teste de Tukey: Análise considerando variável resposta volume de lodo produzido

Fator	Nível do fator	Número de observações	Média	Desvio Padrão	Grupamento de Tukey		
pH	1	30	46,6	25,6	B		
	2	30	68,8	14,6	A		
AP	1	12	53,0	25,0	B	C	
	2	12	70,6	18,4	A		
	3	12	68,4	13,1	A	B	
	4	12	42,8	20,7	C		
	5	12	53,7	28,5	A	B	C
QAP	1	20	43,9	25,8	B		
	2	20	59,3	20,6	B		
	3	20	69,9	16,4	A		

A Figura A2 mostra o quanto a variável resposta produção de lodo dentro do nível 2 do fator pH inicial variou pouco, sendo um alto valor para a média dentro desse nível, o que confirma que a produção de lodo para os experimentos realizados no nível 2 da variável pH inicial, foi maior. Já no nível 1 da variável pH inicial houve maior distribuição dos valores da variável resposta produção de lodo, o que condiz com os resultados uma vez que a produção de lodo dentro do nível 1 do fator pH inicial vão desde de 10% até 85% de produção de lodo em volume. O gráfico de distribuição de valores para o fator agente precipitante possui um largo intervalo para os níveis 1, 4 e 5, e para os níveis 2 e 3, onde a distribuição de valores é bem menor, houveram valores que não se encaixaram no intervalo. Por fim, quanto ao fator QAP, quanto maior a quantidade de agente precipitante adicionado ao sistema, maior foi a produção de lodo, como já mencionado, e menor foi a distribuição de valores dentro do intervalo da variável resposta produção de lodo.

Figura A2 - Distribuição dos resultados da variável resposta Produção de lodo para cada nível dos três fatores estudados



Nota: (a) Distribuição da produção de lodo nos níveis do fator pH inicial, (b) Distribuição da produção de lodo nos níveis do fator Agente Precipitante, (c) Distribuição da produção de lodo de nos níveis do fator Quantidade de Agente Precipitante

APÊNDICE B

Será discutido aqui a análise estatística realizada para o planejamento experimental fatorial 2 considerando como variável resposta o pH final do sobrenadante.

A Tabela B1 apresenta a análise de variância considerando como variável resposta, nos experimentos de precipitação, o valor final do pH do sobrenadante, provenientes da combinação dos níveis dos fatores: Quantidade de Agente Precipitante (QAP) e pH inicial (pH) do planejamento fatorial 2x3.

Considerando um nível de significância de 5% tem-se que o modelo estatístico, representa de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, pois $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$.

Tabela B1 - Análise de variância dos resultados de pH final

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P > F
Modelo	3	93,1	31,0	6,6	0,0147
Erro	8	37,5	4,7		
Total corrigido	11	130,6			

Nota: $R^2 = 0,7129$; % média do pH final = 10,19.

Como pode ser observado na Tabela B2, $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$ para os fatores pH inicial e QAP. Isto significa que os seus efeitos de interação afetaram de maneira significativa ($P\text{-valor} < \alpha = 0,05$) a remoção de sulfato, com um nível de significância de 5%. Logo, existe interação entre estes fatores e estes não afetaram independentemente a resposta. O pH inicial foi o que mais influenciou na variável resposta pH final, pois o “F” é maior.

Tabela B2 - Análise de variância dos resultados do pH final

Fator	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P > F
pH	1	50,02	10,67	0,0114
QAP	2	21,53	4,59	0,0469

De acordo com o teste de Tukey para a variável resposta pH final (Tabela B3), a um nível de significância de 5%, existe diferença entre as médias dos dois níveis do fator pH, sendo

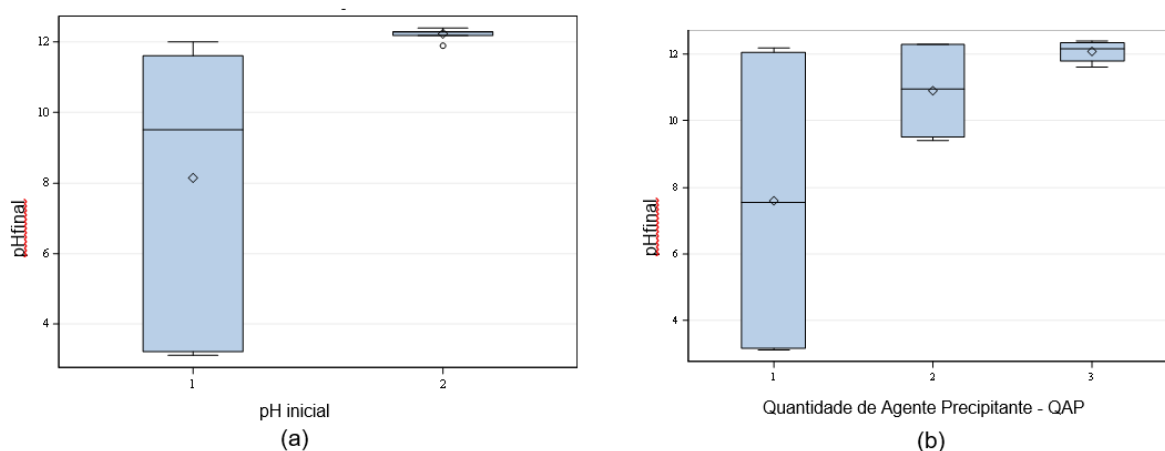
que o nível 2 do fator pH inicial resulta em altos valores para o pH final, e ainda, os níveis estudados do fator QAP são considerados estatisticamente iguais.

Tabela B3 - Teste de Tukey: Análise considerando variável resposta pH final

Fator	Nível do fator	Número de observações	Média	Desvio Padrão	Grupamento de Tukey
pH	1	6	12,2	8,1	A
	2	6	8,15	12,2	B
QAP	1	4	7,6	5,1	A
	2	4	10,9	1,6	A
	3	4	12,1	0,4	A

Quanto maior o intervalo de distribuição da variável resposta pH final, maior a variação dos resultados para o pH final dentro de um mesmo nível. O nível 1 da Variável pH inicial possui um grande intervalo de valores para a variável resposta pH final, isto porque dentro do nível 1 da variável pH inicial houverem experimentos com baixos valores da quantidade de agente precipitante, o nível 1 da variável QAP, o que resultou em valores baixo do pH final, em contra partida, para o nível 3 da variável QAP o houverem valores maiores que 12 para o pH final. Quanto ao fator QAP, quanto maior a quantidade de agente precipitante adicionado, menor é o intervalo de distribuição da variável resposta pH final, e mais próximo fica o valor da média ao valor da mediana (Figura B1).

Figura B1 - Distribuição dos resultados da variável resposta pH final para cada nível dos fatores estudados



Nota : (a) Distribuição do pH final nos níveis do fator pH inicial, (b) Distribuição do pH final nos níveis do fator Quantidade de Agente Precipitante

APÊNDICE C

Será discutido aqui a análise estatística realizada para o planejamento experimental fatorial 2 considerando como variável resposta o pH final do sobrenadante. A Tabela C1 apresenta a análise de variância considerando como variável resposta o valor final do pH do sobrenadante, provenientes das combinações dos níveis dos fatores: $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ e $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$ do planejamento fatorial 3x3.

Considerando um nível de significância de 5% tem-se que o modelo estatístico, representa de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, pois $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$.

Tabela C1 - Análise de variância dos resultados do pH final

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P > F
Modelo	4	38,3	9,6	38,1	<.0001
Erro	13	3,3	0,2		
Total corrigido	17	41,5			

Nota: $R^2 = 0,9215$; % média do pH final = 10,6.

Como pode ser observado na Tabela C2, $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$ para o fator $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$. Isto significa que os seus efeitos de interação afetaram de maneira significativa ($P\text{-valor} < \alpha = 0,05$) a remoção de sulfato, com um nível de significância de 5%, e, por conseguinte a variável $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$ não exerce influência na variável resposta remoção de sulfato, pois $P\text{-valor} > \alpha = 0,05$. Logo, a variável $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ afetou de forma independente a resposta.

Tabela C2 - Análise de variância dos resultados do pH final

Fator	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P > F
$[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$	2	19,1	76,3	<0,0001
$[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$	2	0,01	0,04	0,9589

De acordo com o teste de Tukey (Tabela C3), a um nível de significância de 5%, existe diferença entre a média do nível 2 e as médias dos níveis 3 e 4 do fator $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$, sendo a média da remoção de sulfato desses dois últimos níveis, consideradas iguais perante o teste de

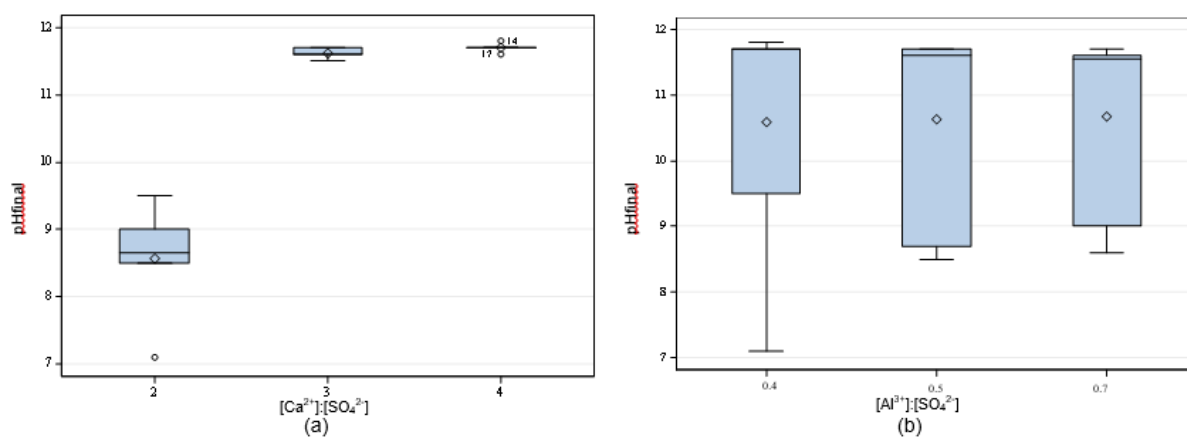
Tukey. Assim, há diferença entre no valor do pH final utilizando a razão molar igual a 2, e utilizando as proporções molares iguais a 3 e 4, sendo estas duas últimas proporções as que promovem um maior valor final do pH. Em relação ao fator $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$, segundo o teste de Tukey, os níveis estudados nesta pesquisa não apresentaram diferença, a um nível de significância de 5%, na remoção de sulfato. Dessa forma, tem-se que não há diferença entre os níveis da variável $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$.

Tabela C3 - Teste de Tukey: Análise considerando variável resposta pH final

Fator	Nível do fator	Número de observações	Média	Desvio Padrão	Grupamento de Tukey
$[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$	2	6	11,7	0,8	B
	3	6	11,6	0,1	A
	4	6	8,6	0,1	A
$[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$	0,4	6	10,6	1,9	A
	0,5	6	10,6	1,6	A
	0,7	6	10,7	1,4	A

A Figura C1 mostra a distribuição de valores da variável resposta pH_{final}, dentro de cada nível estudado dos fatores: razão molar cálcio sulfato, $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ (Figura 27(a)) e razão molar alumínio sulfato, $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$ (Figura 27(b)). A distribuição dos valores para o pH final para o fator $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$ se deu em pequenos intervalos, o que inclusive corrobora com o resultado de P-valor do fator $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$, o qual indicou a não influencia do mesmo na variável resposta pH_{final}. O intervalo de valores para variável resposta pH final considerando o fator $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$, é mais amplo quando comparado a distribuição dos resultados para a variável $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$, indicando novamente a maior influência da razão molar entre cálcio e sulfato na remoção de sulfato.

Figura C3 - Distribuição dos resultados da variável resposta pH final para cada nível dos dois fatores estudados



Nota: (a) Distribuição do pH_{final} dentro nos níveis do fator $[Ca^{2+}]:[SO_4^{2-}]$, (b) Distribuição do pH final nos níveis do fator $[Al^{3+}]:[SO_4^{2-}]$