

ESTUDO PRELIMINAR DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CAVAS INUNDADAS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E DEFINIÇÃO DAS METODOLOGIAS DE QUANTIFICAÇÃO PARA SULFATO E ALUMÍNIO

Thainá Dalfior Salvador (*), Pedro Henrique Chaves de Souza Araújo, Fabíola Oliveira da Cunha.

* Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. thainasalvador@gmail.com.

RESUMO

Segundo a Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM), o Brasil produziu, em 2008, 280 Mt de areia para a construção civil. Considerando o crescimento em infraestrutura, habitação e saneamento a uma taxa anual de 5,6%, em 2015 estará produzindo 409 Mt, em 2022, 598 Mt e em 2030, 857 Mt (SGM, 2011). No País, 70% da extração de areia ocorre em leito de rios e os 30% restantes, em cavas secas e cavas imersas de planícies costeiras e fundo de vales, terraços aluviais dentre outros. (QUARESMA, 2009; BUENO, 2010). No Rio de Janeiro, a extração de areia encontra-se próxima aos grandes centros, por serem os maiores consumidores desse tipo de recurso, principalmente os voltados para construção civil, como os agregados de cimento. Cerca de 80% da extração de areia é feita por dragagem em cavas inundadas, no denominado Polígono de Piranema, que abrange os municípios de Itaguaí e Seropédica (AREIA & BRITA, 2008). Ao encerrar as atividades de exploração em cavas inundadas, torna-se necessário prepará-lo para posterior reutilização do espaço, um grande desafio para o setor devido aos impactos ambientais gerados (FERREIRA, 2016; NUNES 2003). Com o método de tratamento, foi possível aplicar a técnica de remoção e neutralização do efluente através da formação e precipitação da Etringita, conferindo ao sobrenadante menor toxicidade. A metodologia utilizada consistiu no preparo de amostras sintéticas semelhantes às lagoas naturais e a construção das curvas de calibração de sulfato e de alumínio para posterior precipitação química do mineral. Utilizou-se o método turbidimétrico descrito em Apha (1985), o qual baseia-se na formação de um precipitado insolúvel de $BaSO_4$, em meio ácido, pela adição de $BaCl_2$ à solução, no qual é feita a quantificação pela absorção de luz da suspensão do precipitado, para determinação de Sulfato e a quantificação de alumínio foi feita através de espectrofotometria, utilizando como solução indicadora Eriocromo Cianina R, procedimento adaptado de Vogel et al. (1989) e utilizado por Andrade et al. (2016). Nos trabalhos desenvolvidos, observou-se a formação de Etringita em amostra sintética, com o aparecimento de sólidos suspensos, de coloração esbranquiçada, característica intrínseca do minério. Constatou-se a necessidade de desenvolver técnicas de separação, como a flotação, para remover o mineral precipitado.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de Efluentes; Precipitação Química; Remoção de Alumínio; Remoção de Sulfato; Mineração de Areia.

INTRODUÇÃO

Os métodos de lavra empregados na extração de areia para a construção civil descritos por Chaves e Whitaker (2012) são basicamente três e dependem da natureza do depósito que está sendo lavrado. O processo de dragagem é realizado em leitos de rio ou em cavas inundadas, onde a areia em lavra se encontra abaixo do nível freático. A técnica de desmonte hidráulico é utilizada em cavas secas e em mantos de alteração de maciços rochosos. O método de lavra por tiras (stripping mining) é usado em depósitos homogêneos e de maior extensão horizontal.

O efluente da extração em cava molhada dá origem a lagoas de caracterizadas por elevada acidez, presença de metais e sulfatos. As lagoas situadas na região de Seropédica têm uma água de coloração azul devido à concentração de sulfato e alumínio, que se apresenta com baixa solubilidade e expressiva reatividade a superfície das membranas celulares de organismos aquáticos, sendo tóxico para estes. Nota-se ainda que, a origem da acidez se inicia, ou se acentua devido à remoção de bases da superfície dos colóides do solo, além da hidrólise do alumínio, que produz íons H^+ e sulfatos.

Nunes (2003) desenvolveu técnicas avançadas para tratamento desses efluentes. Seus estudos observaram a precipitação do sulfato e outros metais em solução na forma do mineral Etringita, cuja fórmula química pode ser descrita como $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26 H_2O$, com posterior separação sólido-líquido, e teve como conclusão que a remoção, através da formação do mineral, depende necessariamente do pH do meio e das frações mássicas disponíveis de Al^{3+} e Ca^{2+} , esse último necessário tanto para composição do mineral, como para controle do pH. Os resultados mostraram a viabilidade técnica, em escala de laboratório, da remoção de íons sulfato, por precipitação química com sais de alumínio e $Ca(OH)_2$. Como forma de criar ações mitigatórias que ajudem na recuperação das áreas degradadas e no monitoramento de água das lagoas e subterrâneas, propostas do ROAS (Retomada do Ordenamento dos Areais de Itaguaí e Seropédica), o principal objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade do processo de precipitação química para o tratamento dos efluentes de cava molhada, com foco nos altos potenciais de remoção de Al^{3+} e SO_4^{2-} , principais agentes contaminantes dessas águas, com o intuito de reaproveitamento do recurso hídrico.

INTRODUÇÃO

Na região metropolitana do estado do Rio de Janeiro, há um grande consumo, e conseqüentemente alta atividade extrativista, de areia para utilização como material de construção civil. Grande parte desta extração ocorre em cavas inundadas, nas reservas localizadas no Polígono de Piranema, que abrange os municípios de Itaguaí e Seropédica (AREIA & BRITA, 2008).

Segundo Ferreira (2016), quando ocorre o encerramento das atividades de exploração minerária de areia utilizando o processo por cavas inundadas, existe um entrave no que diz respeito a posterior reutilização dos seus espaços, tendo em vista as características destas reservas e o modo com que é explorado, o efluente da extração em cava molhada caracteriza-se por elevada acidez e altas concentrações de sulfatos (SO_4^{2-}), além de apresentar concentrações de metais, incluindo os pesados. Este procedimento dá origem às lagoas (Figura 1), um grande desafio ao setor areeiro, à administração municipal e aos órgãos de defesa do meio ambiente.

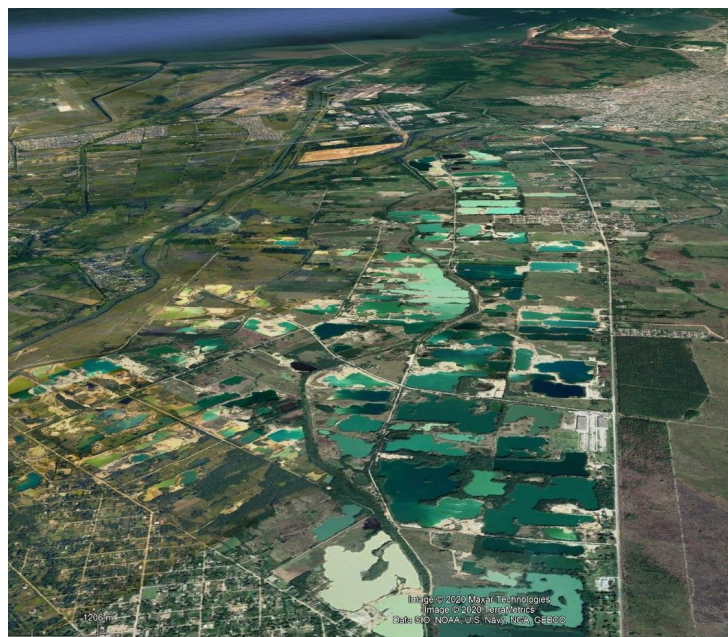


Figura 1: Lagoas formadas pela extração de areia em cava inundada. Fonte: RAMADON, 2020.

De acordo com os resultados de Nunes (2003) é possível promover a precipitação química de contaminantes e conferir ao sobrenadante menor toxicidade através da formação do mineral Etringita. A reação química ocorre por meio da complexação, precipitação e co-precipitação de diferentes íons de Alumínio, onde os Sulfatos compõem as camadas externas e os íons Cálcio e Alumínio a estrutura cilíndrica do mineral formado, conforme apresentado de forma simplificada na Figura 2. A proporção estequiométrica que melhor favoreceu a formação de Etringita foi 2:1:1 de $\text{Ca}:\text{Al}:\text{SO}_4^{2-}$, tendo o controle do pH, alcançando o maior fator de remoção de sulfato em pH 12.

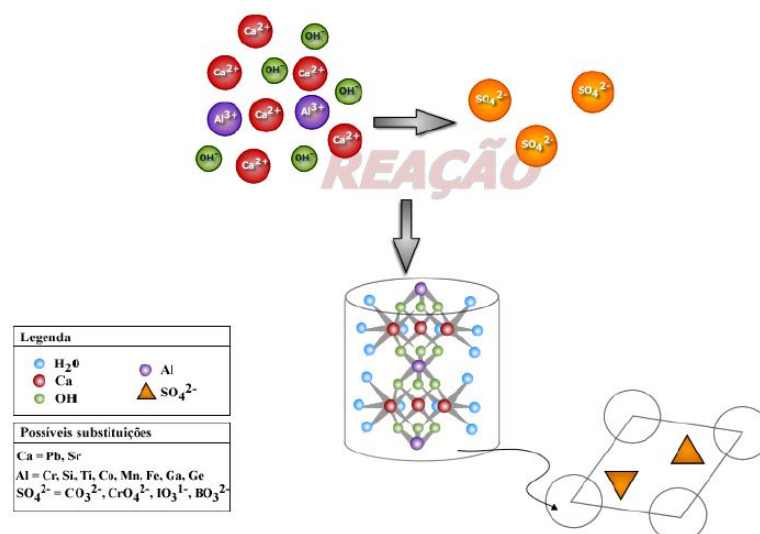


Figura 2: Formação da Etringita Esquematizada. Fonte: CADORIN, 2008.

Cadorin (2008) fez o estudo da cinética de reação de formação da Etringita, associado ao uso de flotação para remoção do precipitado, e o uso do sobrenadante para quantificação de sulfato e alumínio.

Verificou-se na literatura a inexistência de medidas aplicáveis de recuperação das jazidas de Seropédica. Observa-se ainda que o resgate da função econômica social e ambiental da propriedade é um dos desafios para mineração de areia em cava molhada, cuja atividade se encontra em oposição à sustentabilidade ambiental. Lembrando que, uma das obrigações fundamentais impostas aos titulares de concessões de lavra no Estado do Rio de Janeiro, é que eles promovam a reabilitação ambiental das áreas impactadas por estas atividades da mineração, de acordo com um Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD), previamente elaborado e aprovado pelo Inea/DNPM (Instituto Estadual de Meio Ambiente/Departamento Nacional de Produção Mineral) (BITAR, 1997).

OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi analisar uma estratégia de tratamento do efluente de cava inundada. Os objetivos específicos foram:

- Executar os primeiros testes de remoção de alumínio e sulfato por precipitação química em batelada de uma amostra sintética, formando Etringita, a partir da regulação do pH do meio (usando hidróxido de cálcio) e das frações mássicas disponíveis de alumínio e cálcio;
- Elaborar o método de quantificação do alumínio por espectrofotometria e gerar a curva padrão de calibração para leitura das amostras originais e pós tratamento;
- Elaborar o método de quantificação do Sulfato por Turbidez e gerar a curva padrão de calibração para leitura das amostras originais e pós tratamento.

METODOLOGIA

Baseando-se na metodologia de Nunes (2003) e Cadorin (2008), buscou-se o tratamento dos efluentes de cava molhada, com foco nos altos potenciais de remoção de alumínio e sulfato.

A metodologia consistiu no desenvolvimento de amostras sintéticas em béqueres com adição controlada de hidróxido de cálcio, analisando o pH ideal para formação do mineral. A quantificação de sulfato se deu utilizando o método turbidimétrico descrito em Apha (1985), o qual baseia-se na formação de um precipitado insolúvel de BaSO₄, em meio ácido, pela adição de BaCl₂ à solução, onde é feita a análise pela absorção de luz da suspensão do precipitado estabilizado e transformada a leitura NTU para mg/L através uso de curva de calibração. A quantificação de alumínio se deu por comparação entre amostra original e sobrenadante pós-tratamento, através de espectrofotometria, com comprimento de onda de 535 nm, utilizando como solução indicadora Eriocromo Cianina R e curva de calibração para Alumínio, procedimento adaptado de Vogel et al. (1989) e utilizado por Andrade et al. (2016).

RESULTADOS

Com intuito de definir os pontos iniciais das curvas padrão de calibração de Sulfato e íon Alumínio para quantificação inicial e pós tratamento das amostras, elaborou-se pesquisa bibliográfica das análises químicas realizadas com amostras de cava molhada da Região de Piranema. De acordo com Tubbs et al. (2011), das 64 amostras recolhidas de quatro diferentes areais da região, o valor médio e máximo de cátion Alumínio foram de 1,97 a 4,12 e 14,7 mg/L, respectivamente. Também para Sulfato, a média e o valor máximo foram de 3,8 a 60,7 e 88,1 mg/L, respectivamente. Outros autores relataram valores semelhantes nas amostras recolhidas nessa região, então escolheu-se para definição das curvas de calibração valores próximos às amostragens, sendo 8 pontos entre 0 a 20 mg/L para íon Alumínio e 15 pontos entre 0 a 700 mg/L para íon Sulfato. Os resultados das curvas de calibração estão descritos nas Figuras 3 e 4.

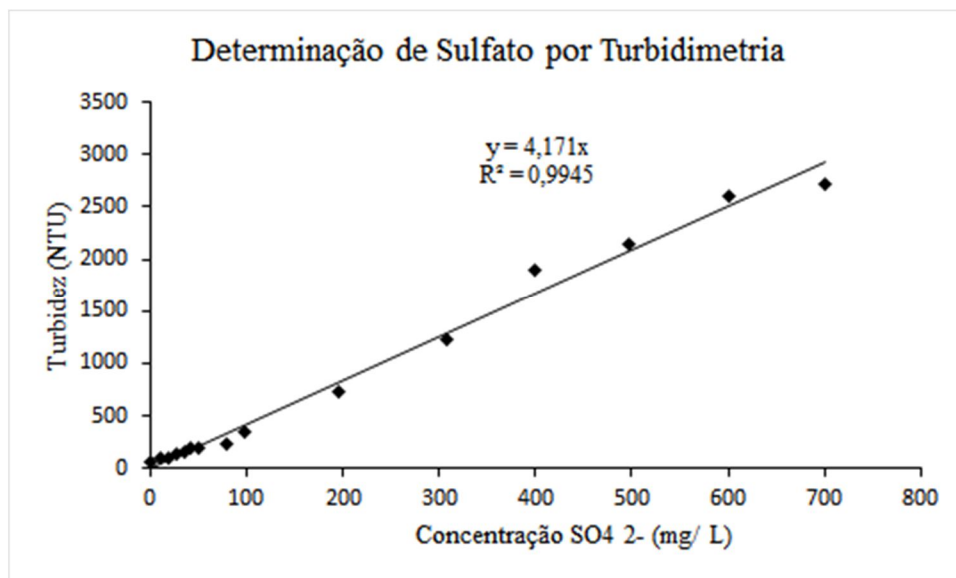


Figura 3. Curva padrão de calibração para determinação de íon Sulfato por Turbidimetria. Fonte: Elaborado pelo autor.

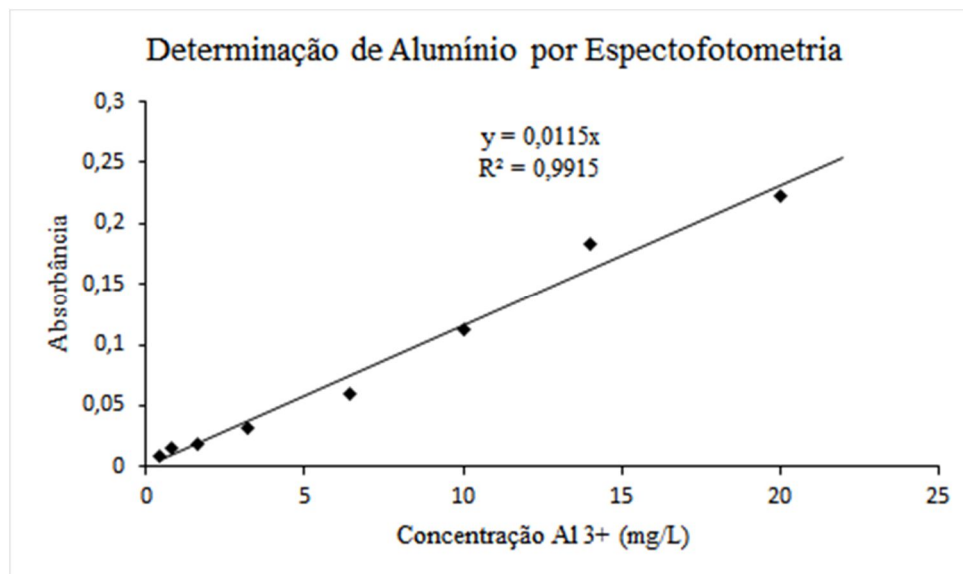


Figura 4. Curva padrão de calibração para determinação de íon Alumínio por Espectrofotometria. Fonte: Elaborado pelo autor.

Aplicando a Lei de Beer para a relação de absorbância e concentração, observou-se a relação linear entre as concentrações e os valores de absorbância medidos no espectrofotômetro a 535 nm. Determinou-se então as equações da

reta que relacionam as concentrações dos íons alumínio e sulfato aos respectivos modelos de análise, tendo coeficiente de relação acima de 0,99.

A composição da amostra sintética foi determinado através dos maiores valores observados nas pesquisas bibliográficas, sendo de 15 mg/L para Alumínio e 90 mg/L para Sulfato, esse correspondendo a 75 vezes a quantidade máxima de Alumínio dissolvido para lançamento em corpos hídricos classe 3, definido pela CONAMA 357/2005. Como observado, a amostra sintética tem relação mássica 6:1 entre os íons Sulfato e Alumínio, não exigindo adições dos mesmos para a formação da Etringita, partindo-se para a quantificação de Cálcio necessário e adequação do pH na solução estudada.

A prática realizada observou a formação de Etringita em 500 mL de amostra sintética, com o aparecimento de sólidos suspensos, de coloração esbranquiçada, característica intrínseca do minério, pós adequação do pH com Hidróxido de Cálcio e solução de Hidróxido de Sódio 0,1 M, e homogeneização prolongada. Devido a baixa densidade dos sólidos, conclui-se a necessidade de um agente coagulante para a formação adequada dos agregados e separação do mineral, sendo após realizado a análise quantitativa de Sulfato e Alumínio no sobrenadante e caracterização da lama produzida.

As próximas etapas serão a definição do agente ligante para a separação sólido-líquido, o uso das diferentes técnicas de flotação, observando o maior potencial de separação frente aos custos econômicos e tratamento do sólido produzido.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos até o momento foram condizentes com o esperado e semelhantes aos obtidos em pesquisas correlatas de Nunes (2003) e Cadornin (2008).

Deseja-se desenvolver novas práticas experimentais com as amostras sintéticas e utilizando amostras reais, retiradas de diferentes cavas inundadas dos arredores de Seropédica. Com essas amostras, promover a aplicação da precipitação química, a separação por diferentes métodos de flotação, a quantificação dos parâmetros estudados no sobrenadante, e a utilização de diferentes coagulantes.

Pode-se inferir que é viável a aplicação da técnica estudada em lagoas formadas pela mineração extrativista em areas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Andrade, E., Souza, N., Piovezan, M. **Determinação de alumínio presente em água de lodo residual do tratamento de água do município de Lages.** Instituto Federal de Santa Catarina, 2016.
2. Apha. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 16 ed. Washington, 1985. 1268p.
3. Areia & Brita. **Seropédica Paralisou a construção no Rio de Janeiro,** p. 6-17, julho/agosto/setembro, nº 43, 2008.
4. Bitar, O. Y. **Avaliação da Recuperação de Áreas Degradadas por Mineração na Região Metropolitana de São Paulo.** Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, : 1997 .192p.
5. Bueno, R. **Aproveitamento da areia gerada em obra de desassoreamento – Caso Rio Paraíba/SP,** Dissertação de Mestrado em engenharia, 109 p, EPUSP, 2010.
6. BRASIL, RESOLUÇÃO Nº 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.** Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63
7. Cadornin, L. **Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato e efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido.** Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. UFRGS, Porto Alegre, 2008.
8. Chaves, A. P., Whitaker, W. **Operações de Beneficiamento de Areia,** capítulo 11, nesta publicação, 2012.
9. Ferreira, P. **Diagnóstico e propostas de uso para as áreas degradadas no município de Seropédica – RJ pela extração de areia em cava.** Instituto de Ciências Sociais Aplicadas, UFRRJ. Maio, 2016.
10. Nunes, D.G., Soares, A.C., Rosa, J.J., Rubio, J. **Remoção de íons sulfato de águas de drenagem ácida de carvão por precipitação química.** Laboratório de Tecnologia Mineral-Ambiental. Salão de iniciação Científica, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2003.
11. Quaresma, L. F. **Produto 22 – Agregados para a Construção Civil,** Relatório Técnico 31-Perfil de areia para construção civil, MME/SGM, 33p, agosto/2009.

12. Ramadan, L. F. **RECURSOS HÍDRICOS E MINERAÇÃO: um estudo sobre a extração de areia na bacia hidrográfica do Rio Guandu/RJ.** Accamtas, 2020. Disponível em: <<http://www.accamtas.com.br/2020/09/recursos-hidricos-e-mineracao-um-estudo.html>> Acesso em: 22 de set. de 2020.
13. SGM. **Plano Nacional de Mineração 2030** (PNM – 2030), p. 90, SGM/MME, 2011.
14. Tubbs, D., Marques, E.D., Gomes, O.V.O., Silva-Filho, E.V. **Impacto da Mineração de Areia sobre a Química das Águas Subterrâneas, Distrito Areiro da Piranema, Municípios de Itaguaí e Seropédica, Rio de Janeiro.** Revista Brasileira de Geociências. 41(3): 472-485, setembro de 2011.
15. Vogel, A.I. in: S.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.E. Denney (Eds.) **Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis.** 5th edn. Longman, UK; 1989. p. 696–698.