

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Paulo Guilherme Freitas Melo

**REMOÇÃO DE SULFATO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS INTEGRANDO TROCA
IÔNICA E OSMOSE INVERSA**

Belo Horizonte

2024

Paulo Guilherme Freitas Melo

**REMOÇÃO DE SULFATO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS INTEGRANDO TROCA
IÔNICA E OSMOSE INVERSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Meio Ambiente

Orientadora: Prof^a Kátia Cecília de Souza Figueiredo

Belo Horizonte

2024

M528r Melo, Paulo Guilherme Freitas.
Remoção de sulfato de efluentes industriais integrando troca iônica e osmose inversa [recurso eletrônico] / Paulo Guilherme Freitas Melo . - 2024.
1 recurso online (75 f.: il., color.) : pdf.

Orientador: Kátia Cecília de Souza Figueiredo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 64-75.

Inclui bibliografia.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Sulfato - Teses. 4. Sustentabilidade - Teses. 5. Troca iônica - Teses. 6. Efluente - Qualidade - Teses. 7. Minas e mineração - Teses. 8. Água - Reutilização - Teses. I. Figueiredo, Kátia Cecília de Souza. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada "**Remoção de Sulfato de Efluentes Industriais Integrando Adsorção e Processos de Separação Por Membrana**", área de concentração: Metalurgia Extrativa e Meio Ambiente, apresentada pelo candidato **Paulo Guilherme Freitas Melo**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Documento assinado digitalmente
gov.br KATIA CECILIA DE SOUZA FIGUEIREDO
Data: 27/03/2024 08:46:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Kátia Cecília de Souza Figueiredo
Orientadora (UFMG)

Documento assinado digitalmente
gov.br VIVIANE SANTOS BIRCHAL
Data: 27/03/2024 11:55:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Viviane Santos Birchal
(UFMG)

Documento assinado digitalmente
gov.br EDUARDO HENRIQUE MARTINS NUNES
Data: 27/03/2024 14:30:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes
(UFMG)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 25 de março de 2024

*“Se cada um é um universo
Quem salva uma vida salva um mundo inteiro”
Gustavo Pereira*

AGRADECIMENTOS

Os desafios enfrentados ao longo da minha caminhada não foram superados sem a rede de apoio que tive ao meu redor. Enalteço que essa conquista não é só minha, mas de todos vocês.

Agradeço a Deus pelos privilégios e pela dádiva do conhecimento em minha vida que me permitiram concluir essa etapa.

À minha mãe, Regina, por todo o apoio emocional no processo, por não permitir que eu desanimasse ao longo da caminhada, sempre com palavras de carinho e conforto. Agradeço ao meu pai, Paulo, por me ensinar que "não consigo não existe no meu dicionário"; sem esse foco e determinação, seria impossível concluir essa etapa. Agradeço também por nunca terem medido esforços para que eu pudesse adquirir conhecimento de qualidade e pudesse chegar até aqui.

À minha namorada, Ariana, por todo o amor e carinho compartilhados durante esse tempo. Mesmo durante os desafios enfrentados, seu abraço sempre foi meu porto seguro.

Aos meus tios e primos, Melo, Freitas e Andrade, que são como pais e irmãos para mim, sempre presentes e solidários em cada passo dessa jornada.

À minha orientadora, Kátia Cecília, por ter aceitado o desafio de orientar um aluno que conciliava o mestrado com o trabalho, você foi um anjo em minha caminhada. A todos os professores que serviram de inspiração desde o início da minha alfabetização até hoje, trabalharei duro para impactar a vida das pessoas positivamente, assim como fizeram comigo.

À família Ebio Analítica por apostarem no meu desenvolvimento acadêmico e permitirem que eu conciliasse meu projeto de mestrado com a agenda de viagens corrida de trabalho.

Aos integrantes dos grupos Ecléticos, Friends, PUC, Santa Maria, Trabalho Acadêmico, Indianápolis e Belory Hills FC, agradeço profundamente a amizade e os momentos compartilhados. Vocês foram fundamentais para me divertir e manter minha mente tranquila nesse processo.

A todos, meu muito obrigado. Esta conquista também é de vocês!

RESUMO

O sulfato (SO_4^{2-}) é um íon comum presente em corpos hídricos naturais em baixas concentrações. O aumento da carga de sulfatos pode causar danos diretos e indiretos ao meio em que se encontra. Nesse contexto, a indústria minerária se destaca como fonte do acréscimo da concentração desse ânion em corpos d'água devido à existência dessa substância nos efluentes de rotas de processamento de minerais. Atualmente a precipitação química, com adição de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para formação de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se destaca como o processo mais utilizado para tratamento desse resíduo. Entretanto esse método ainda é limitado, visto que não permite que concentrações abaixo de 1500 mg/l sejam atingidas. O imposto pela legislação brasileira é o descarte de um efluente contendo concentrações de sulfato abaixo de 250 mg/l. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo investigar rotas alternativas de remoção de sulfato de um efluente modelo de mineração, utilizando precipitação, processos de separação por membrana e troca iônica. Os ensaios de osmose inversa foram conduzidos utilizando a membrana comercial BW30 Filmtec e os de troca iônica utilizando resinas comerciais aniônica (Purolite A400) e catiônica (Purolite C100) em uma montagem experimental de laboratório. A precipitação de uma solução de sulfato de sódio usando CaCl_2 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ resultou em uma mistura de carbonato de cálcio e hidróxido de alumínio, com redução do teor de sulfato pelo efeito de diluição. A troca iônica revelou-se promissora, alcançando remoção de 46,6% de sulfato a partir da solução aquosa de sulfato de sódio. Experimentos com osmose inversa demonstraram resultados de permeados abaixo de 250 mg/l, com rejeição de 94% do sulfato da alimentação. Entretanto, problemas como redução do fluxo permeado em 52,4% foram observados quando testes foram realizados na solução modelo de mineração, contendo íons metálicos. A combinação de troca iônica e osmose inversa revelou que a presença de outros íons reduziu consideravelmente a remoção de sulfato, provavelmente devido ao aumento da concentração iônica total, e, conseqüentemente, da pressão osmótica da solução, de modo que o teor de sulfato foi reduzido de 1500 mg/l para 1053 mg/l, ou seja, 30%. Esses resultados ressaltam a importância da seleção cuidadosa do método e da consideração dos desafios operacionais ao tratar efluentes contendo sulfato.

Palavras-chave: sulfato; sustentabilidade; troca iônica; osmose inversa; efluente de mineração; água de reuso.

ABSTRACT

Sulfate (SO_4^{2-}) is a common ion present in natural water bodies in low concentrations. Increased sulfate load can cause direct and indirect damage to the environment in which it is found. In this context, the mining industry stands out as a source of increased concentration of this anion in bodies of water due to the existence of this substance in effluents from mineral processing routes. Currently, frequent chemistry, with the addition of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) to form calcium sulfate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), stands out as the most used process to treat this elimination. However, this method is still limited, as it does not allow concentrations below 1500 mg/l to be reached. The requirement under Brazilian legislation is the disposal of an effluent containing sulfate concentrations below 250 mg/l. Therefore, the present work aimed to investigate alternative routes for removing sulfate from an effluent mining model, using instructions, membrane separation processes and ion exchange. The reverse osmosis tests were extended using the commercial BW30 Filmtec membrane and the ion exchange tests using commercial anionic (Purolite A400) and cationic (Purolite C100) resins in an experimental laboratory setup. The section of a sodium sulfate solution using CaCl_2 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ was reflected in a mixture of calcium carbonate and aluminum hydroxide, with the sulfate content reduced by the dilution effect. Ion exchange proved promising, achieving 46.6% sulfate removal from the wet sodium sulfate solution. Experiments with reverse osmosis demonstrated permeate results below 250 mg/l, with the exclusion of 94% of sulfate from the feed. However, problems of permeate flux reduction by 52.4% were observed when tests were carried out on the mining solution, containing metal ions. The combination of ion exchange and reverse osmosis revealed that the presence of other ions considerably impairs sulfate removal, probably due to an increase in the total ionic concentration, and, consequently, in the osmotic pressure of the solution, so that the sulfate content was reduced. from 1500 mg/l to 1053 mg/l, i.e. 30%. These results highlight the importance of careful method selection and attention to operational challenges when treating sulfate-containing wastewater.

Keywords: sulfate; sustainability; ion exchange; reverse osmosis; mining effluent; reuse water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de drenagem ácida de minas.	19
Figura 2 – Mecanismo de troca iônica.	27
Figura 3 – Mecanismo de transporte através da membrana.	29
Figura 4 – Rotas de ensaios.	38
Figura 5 – Unidade experimental para ensaios de osmose inversa.	42
Figura 6 – Unidade experimental para ensaios de troca iônica.	44
Figura 7 – Ensaio de precipitação.	47
Figura 8 – Análise de difração de raio-X para o sólido obtido durante a etapa de precipitação.	48
Figura 9 – Espectro do infravermelho da membrana comercial BW30.	51
Figura 10 – Ensaio de cinética de troca iônica.	54
Figura 11 – Ensaio de equilíbrio de troca iônica.	55
Figura 12 - Fotografia da membrana após permeação.	59
Figura 13 - Precipitado férrico em contato com hidroxila.	61
Figura 14 - Curva de calibração de sulfato.	78
Figura 15 - Curva de calibração cálcio.	84
Figura 16 - Curva de calibração magnésio.	85
Figura 17 - Curva de calibração alumínio.	86
Figura 18 - Curva de calibração sódio.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química média de um efluente de drenagem ácida de mina.....	19
Tabela 2 - Níveis máximos recomendados de sulfato para descarte em corpos hídricos.	20
Tabela 3 – Solubilidade de sais de sulfato em água.....	22
Tabela 4 – Resumo da revisão de precipitação.....	24
Tabela 5 – Resumo da revisão de tratamento biológico.....	26
Tabela 6 - Resumo da revisão de tratamento biológico.....	29
Tabela 7 - Resumo da revisão de remoção de sulfato por membranas.....	32
Tabela 8 - Dados técnicos resina catiônica purolite C100.....	36
Tabela 9 - Dados técnicos resina aniônica purolite A400.....	37
Tabela 10 – Dados técnicos membrana Filmtec™ BW30.....	37
Tabela 11 – Concentração solução sintética modelo.....	39
Tabela 12 - Propriedades químicas e de transporte da membrana BW30.....	51
Tabela 13 - Fluxo e coeficiente de rejeição da membrana comercial às soluções de sulfato.....	51
Tabela 14 – Teste de umidade da resina.....	53
Tabela 15 - Experimento capacidade de troca iônica.....	53
Tabela 16 - Concentração de metais nos ensaios de troca iônica.....	56
Tabela 17 – Concentração de sulfato nos ensaios de troca iônica.....	57
Tabela 18 – Concentração média de sulfato dos ensaios com solução modelo.....	58
Tabela 19 - Concentração média de sulfato ensaio integrando a troca iônica e a osmose inversa.....	60
Tabela 20 – Interação de sais metálicos com hidroxila.....	61
Tabela 21 - Concentrações iniciais e finais de sulfato nos experimentos.....	62
Tabela 22 - Curva de calibração de sulfato.....	78
Tabela 23 - Curva de calibração cálcio.....	84
Tabela 24 - Curva de calibração magnésio.....	85
Tabela 25 - Curva de calibração alumínio.....	86
Tabela 26 - Curva de calibração sódio.....	87

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Íon sulfato	18
3.2 Legislação.....	20
3.3 Métodos de remoção de sulfato	21
3.3.1 Precipitação.....	21
3.3.2 Tratamento biológico	24
3.3.3 Troca iônica	26
3.3.4 Membranas.....	29
3.3.5 Combinação de processos	32
3.3.6 Considerações finais	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Materiais	36
4.2 Métodos	38
4.2.1 Estratégia experimental.....	38
4.2.2 Solução modelo.....	38
4.2.3 Precipitação.....	39
4.2.3.1 Difractometria de raio x – DRX.....	40
4.2.4 Osmose inversa	40
4.2.4.1 Caracterização da membrana	40
4.2.4.2 Ensaio membrana.....	41
4.2.5 Troca iônica	42
4.2.5.1 Caracterização dos adsorventes	42

4.2.5.1.1	Umidade	42
4.2.5.1.2	Capacidade de troca iônica	43
4.2.5.1.3	Ensaio de cinética	43
4.2.5.1.4	Equilíbrio de troca iônica	43
4.2.5.1.5	Ensaio solução modelo.....	44
4.2.6	Caracterização das correntes.....	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1	Precipitação da solução de Na ₂ SO ₄	47
5.2	Osmose inversa da solução modelo de Na ₂ SO ₄	50
5.2.1	Análise de infravermelho	50
5.2.2	Testes com solução de sulfato	51
5.3	Troca iônica da solução modelo de Na ₂ SO ₄	52
5.3.1	Umidade.....	52
5.3.2	Capacidade de troca iônica	53
5.3.3	Ensaio de cinética	54
5.3.4	Equilíbrio de troca iônica	55
5.4	Ensaio de troca iônica de solução de sulfato e metais.....	56
5.5	Ensaio membrana da solução de sulfato e metais.....	57
5.6	Ensaio troca iônica e membrana.....	59
5.7	Análise qualitativa	60
5.8	Análise integrada dos resultados	62
6	CONCLUSÕES.....	64
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
8	REFERÊNCIAS.....	66
	ANEXO A – Análises de Sulfato	76
A.1	Sólidos totais dissolvidos.....	77
A.2	Análise de sulfato	77

ANEXO B – Parâmetros DRX.....	79
ANEXO C – Dimensionamento da coluna.....	81
ANEXO D – Análises de Metais.....	83

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, fenômenos extremos do meio ambiente atuam como sinais de alerta, às intensas transformações antrópicas a qual o planeta está sendo submetido (DÖRING; AIGNER-WALDER, 2022). Nesse contexto, a sustentabilidade se torna pauta de estudos da comunidade científica acerca de soluções dessas problemáticas. A procura pelo equilíbrio entre a proteção de recursos naturais e o desenvolvimento tecnológico e econômico, não impactando as gerações futuras, também é abordado pelas potências mundiais. No ano de 2015, a Organização da Nações Unidas (ONU) apresentou os 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), atrelados a 169 metas, que devem ser alcançadas por meio da ação conjunta entre os governos, empresas, organizações e sociedade até 2030. Esse plano de ação global contribui positivamente para questões de alterações climáticas e escassez de insumos naturais, auxiliando na manutenção do planeta para os próximos descendentes (ONU, 2022).

O modelo de utilização de recursos hídricos, adotado desde o início do desenvolvimento industrial, mostra-se totalmente obsoleto no contexto da crise hídrica atual. Dessa forma, a necessidade da transição desse método linear de consumo para um modelo de economia circular é inerente a qualquer atividade do presente (STEFAN, 2019). O consumo de água na indústria é evidente em vários setores, seja em manufaturas, processos alimentícios, elétricos e mineração. No caso da mineração, essa água é aplicada em diversas etapas do beneficiamento mineral, seja para transportar minério ou resíduos, separar minerais por processos químicos, auxiliar em operações unitárias, resfriar sistemas, lavagem de equipamentos entre outros (PROSSER; WOLF; LITTLEBOY, 2011). Parte dessa água pode ser reutilizada enquanto o restante é devolvido a natureza, fazendo que o tratamento desse efluente seja necessário.

A mineração é geradora de águas extremamente contaminadas por grandes concentrações de metais pesados (Cd, Cr, Hg, As), outros cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) e ânions (Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) em pH baixo (ANDRADE et al., 2017; WEN et al., 2019). Em relação aos ânions poluentes, o sulfato se destaca por gerar danos diretos e indiretos ao meio que está presente. Sua presença impacta os processos que participa, favorecendo corrosão de tubulações e equipamentos, criando odores e precipitando sais (BENATTI; TAVARES; LENZI, 2009; JIN et al., 2020). Na mineração, as principais

matérias-primas relacionadas à emissão de sulfatos ao meio são os carvões minerais e os minérios auríferos (BORMA; SOARES, 2002; DE ALMEIDA et al., 2010). Nessa conjuntura, órgãos ambientais, como Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), dispõem de diretrizes que limitam as concentrações de sulfato para descartes em corpos hídricos. Desde 1986, o limite máximo de descarte sulfato em um efluente é de 250 mg/l, entretanto, diretrizes dessa legislação foram sendo aperfeiçoadas ao longo do tempo, sendo sua última modificação realizada em 2021 (BRASIL, 1986, BRASIL, 2021).

A retirada de sulfato de efluentes pode ser realizada por meio de tratamentos químicos, processos biológicos, troca iônica e separação por membranas (JIN et al., 2020). Dentre os citados, destaca-se a precipitação química que também é amplamente utilizada para retirada de metais, composto orgânicos, inorgânicos, óleos, graxas e sólidos em suspensão de rejeitos (BENATTI; TAVARES; LENZI, 2009). Entretanto, esse método tem sua eficiência limitada a efluentes que possuem altas concentrações de sulfato. Os processos de separação por membranas se destacam em comparação aos outros métodos por não envolverem mudança de fase, o consumo energético ser relativamente baixo comparado à destilação, e diminuir a quantidade de reagentes necessários para precipitação, reduzindo o volume de efluente a ser tratado e conseqüentemente reduzindo o volume de rejeitos do processo (ANDRADE et al., 2017). Assim, por exemplo, o permeado obtido com a osmose inversa pode ser direcionado a água de reuso ou descarte enquanto o concentrado pode alimentar a etapa de precipitação por etringita com um efluente rico em íons sulfato (JIN et al., 2020).

Ricci e colaboradores (2015) estudaram o tratamento de efluentes provenientes de minerações de ouro a partir da combinação de processos de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, partindo de uma concentração inicial de 21.480 mg/l de sulfato e chegando a 270 mg/l.

Outro processo que se destaca é a troca iônica, em que resinas são usadas para a troca de cátions ou ânions de soluções (RAHMAN et al., 2021). Gogoi e colaboradores (2021) obtiveram uma redução de sulfato de 1950 mg/l utilizando de uma turfa aminada em coluna para 154,2 mg/g. Embora as resinas de troca iônica demonstrem alta eficiência na remoção de sulfato e uma capacidade significativa de troca, é fundamental considerar o número de ciclos de trabalho para avaliar a viabilidade dessas rotas. No entanto, é

importante reconhecer que esse processo possui limitações em termos de seletividade e capacidade de remoção de íons sulfato, o que pode dificultar sua implementação como método primário de tratamento (RUNTTI *et al.*, 2018).

Jin e colaboradores (2020) avaliaram um sistema de separação por membranas combinado com a precipitação por etringita para o tratamento de efluentes contendo sulfato de uma planta de manufatura eletrônica, partindo de uma concentração inicial do ânion de 900 mg/l. O estudo obteve resultados promissores, visto que o efluente final gerado da etapa de nanofiltração teve concentração menor que 16 mg/l de sulfato, sendo apropriado para descarte em corpos hídricos. Já o concentrado dessa etapa, foi destinado a precipitação por etringita, onde concentrações abaixo de 250 mg/l não foram atingidas, necessitando que uma mistura da corrente de água do permeado fosse misturada ao produto para viabilizar o reuso ou descarte.

Assim, a presente pesquisa foi desenvolvida com a intenção de averiguar a viabilidade da remoção de sulfato do efluente modelo de indústrias minerárias a partir de rotas diferentes, combinando processos, como a precipitação, membranas e troca iônica para atingir concentrações de sulfato inferiores a 250 mg/l, conforme previsto pela legislação, para descarte do efluente. Os resultados deste estudo representam uma significativa contribuição para a literatura especializada, uma vez que exploram uma lacuna relevante até então não abordada: a relação entre troca iônica e membranas na remoção de sulfato. Além disso, a importância dessa temática é particularmente relevante para o estado de Minas Gerais, dada a sua forte atuação no setor de mineração. Este estudo inaugura uma linha de pesquisa no grupo de estudo de Transferência de Massa em Membranas, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

A dissertação está organizada em oito capítulos. O Capítulo 1, apresenta uma introdução abrangendo as tecnologias disponíveis para a remoção de sulfato em correntes de baixa concentração, incluindo efluentes industriais e drenagem ácida de minas. No Capítulo 2, são delimitados o objetivo geral e os objetivos específicos da pesquisa, fornecendo uma visão clara do propósito e escopo do estudo. O Capítulo 3 compreende uma revisão bibliográfica, abordando estudos e temas relevantes relacionados ao tratamento de efluentes sulfatados. O Capítulo 4 detalha os materiais e métodos que foram empregados no decorrer da pesquisa. O Capítulo 5 consiste nas análises, resultados e

discussões obtidos durante o estudo. As considerações finais são apresentadas no Capítulo 6, destacando conclusões e apontando direções para pesquisas subsequentes. O Capítulo 7, consiste nas sugestões para trabalhos futuros. O Capítulo 8 engloba as referências utilizadas ao longo do trabalho, proporcionando uma base sólida para as informações apresentadas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho foi investigar a remoção de sulfato de um efluente salino sintético modelo, inicialmente contendo 1500 mg/l de sulfato. Esse valor simula a concentração de sulfato após a precipitação com cálcio para a formação de Ca_2SO_4 . A meta foi reduzir a concentração de sulfato para abaixo de 250 mg/l, utilizando uma combinação de processos de precipitação, membrana de osmose reversa e resina de troca iônica.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar a membrana de osmose inversa e a resina de troca iônica comerciais para a remoção de sulfato em soluções aquosas de Na_2SO_4 .
- Avaliar a precipitação a etringita, membrana de osmose inversa e resina de troca iônica, separadamente, para remoção de sulfato de um efluente modelo contendo sulfato;
- Investigar se a combinação dos processos de precipitação, osmose inversa e troca iônica apresentando melhorias no desempenho total de remoção de sulfato de um efluente sintético modelo contendo sulfato e metais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

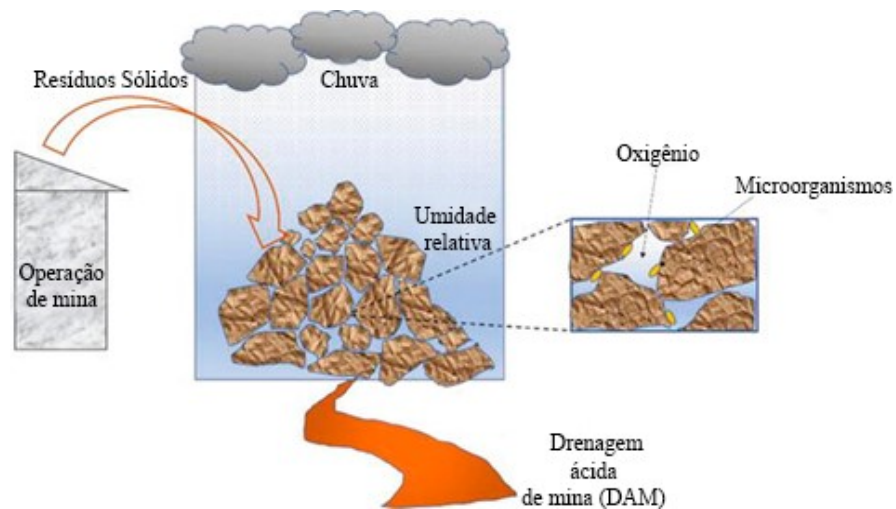
Os impactos ambientais ainda são inerentes ao desenvolvimento humano. No entanto, os conceitos de sustentabilidade estão sendo amplamente difundidos no meio científico, permitindo que o avanço tecnológico esteja atrelado aos conceitos de manutenção dos recursos naturais, qualidade de vida e sobrevivência das gerações futuras (CIMINELLI *et al.*, 2014). Nesse contexto, a geração de efluentes contaminados pela indústria é um desafio para os pesquisadores, que buscam encontrar métodos eficientes e economicamente viáveis de reuso e/ou descarte de água contaminada. Dentre os agentes poluentes está o sulfato (SO_4^{2-}), um ânion naturalmente presente em corpos d'água que, quando aumentado em concentração, impacta negativamente o ambiente em que está inserido (ZAK *et al.*, 2021).

3.1 Íon sulfato

O sulfato (SO_4^{2-}) é um íon comum bivalente presente em águas naturais. Este ânion vem naturalmente de atividades vulcânicas, combustão e decomposição de matéria orgânica, intemperismo mineral, oxidação de sulfetos e emissões marinhas. O SO_4^{2-} participa de processos naturais como os ciclos do carbono, nitrogênio e fósforo, mas quando está presente em maior concentração, causa distúrbios nestes mecanismos.

Ações antrópicas como a queima de combustíveis fósseis, fertilizantes para fins agrícolas, resíduos industriais e drenagem ácida de mineração são as principais fontes de emissão não natural de sulfato no meio ambiente. O esquema de drenagem ácida de mina é mostrado na Figura 1, cujas características desse efluente estão presentes na Tabela 1, são os maiores contribuintes para o aumento da concentração de sulfato no ambiente natural (JIAO *et al.*, 2023). Altas concentrações de sulfato em águas naturais também afetam o metabolismo de organismos aquáticos e podem precipitar sais de baixa solubilidade. Isso causa danos a todo o biossistema local, alterando as características intrínsecas do corpo d'água (ZAK *et al.*, 2021).

Figura 1 – Esquema de drenagem ácida de minas.



Fonte: INCE M, 2022.

Tabela 1 - Composição química média de um efluente de drenagem ácida de mina.

pH/Elemento	mg/l
pH	2-4
Al	75-500
Fe	500-8.000
Mn	10-100
SO ₄ ²⁻	1.000-80.000
Cu	0,4-10
Ni	0,21-10
Pb	0,1-10
Zn	0,1-20
Ca	50-450
Mg	50-400

Fonte: MASINDI et al., 2022.

Além disso, os danos à saúde humana são notáveis quando altos níveis de sulfato são encontrados na água potável, o que pode alterar o sabor da água e causar efeitos laxantes nos consumidores (WHO, 2022). No cenário da indústria, o sulfato também é

um problema, pois pode causar danos a equipamentos ou estruturas, interferência em processos, qualidade do produto e complexidade no manuseio de resíduos (DWA, 1996).

3.2 Legislação

A fim da manutenção e preservação dos recursos hídricos naturais, atualmente existem legislações vigentes que regulam limites máximos de lançamento de efluentes carregados de resíduos biológicos, químicos e físicos (BRASIL, 2021).

No Brasil, em relação aos efluentes sulfatados, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), dispõem de diretrizes que limitam as concentrações de sulfato para descartes em corpos hídricos. A primeira vez que esse problemática foi abordada foi na Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986, na qual o limite máximo para sulfato determinado foi de 250 mg/l (BRASIL, 1986). As diretrizes dessa legislação foram progressivamente refinadas ao longo do tempo, passando por diversas alterações, sendo a última modificação realizada em 2021 pela Resolução nº 888 de 4 de maio, na qual o limite de 250 mg/l para descarte de sulfato foi mantido (BRASIL, 2021).

Conforme mostrado na Tabela 2, dependendo da região de um país ou continente, a legislação pode mudar, o que causa variabilidade na legislação ambiental. De acordo com a maioria dos países do mundo, os limites de recomendação de descarga de sulfatos em efluentes hídricos estão entre 250 e 600 mg/l.

Tabela 2 - Níveis máximos recomendados de sulfato para descarte em corpos hídricos.

Instituição	mg/l
EPA (EUA)	250
WEPA (Asia)	250
CONAMA (Brasil)	250
Health Canada	500
Department of Water Affair (África do Sul)	600
World Health Organization	250

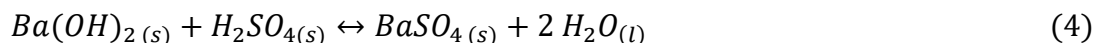
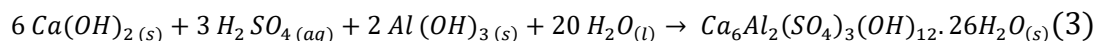
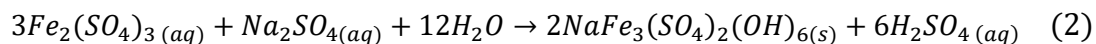
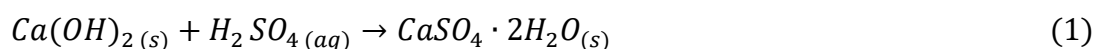
Fonte: US EPA, 2003; WEPA, 2013; BRASIL, 2021; CANADÁ, 1994; DWA, 1996; WHO, 2022.

3.3 Métodos de remoção de sulfato

Existem diversas formas de remoção de sulfato de efluentes. Alguns métodos geram água de reuso para processos e outros obtêm água própria para descarte em corpos hídricos. A escolha do método a ser aplicado é de acordo com a característica do resíduo a ser tratado, da eficácia do processo, do custo de projeto e viabilidade ambiental.

3.3.1 Precipitação

As principais reações de remoção de sulfato por meio de precipitação química são mostradas nas Equações 1, 2, 3 e 4. A formação de sulfato de cálcio é amplamente utilizada devido ao baixo custo de operação e à segurança do cálcio residual, não oferecendo risco à saúde humana. e o meio ambiente (MOLKE, 2019;KEFENI; MAMBA, 2020).



A remoção de sulfato de águas residuais pode ser feita por vários métodos de precipitação de sais de sulfato de diferentes solubilidades, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Solubilidade de sais de sulfato em água.

Sal de Sulfato	Solubilidade (g /100 g de água a 20 °C)
Sulfato de cálcio	0,2
Sulfato de sódio	445,4
Sulfato de bário	Insolúvel
Sulfato de ferro	25,6
Etringita	Insolúvel
Jarosita	Insolúvel

Fonte: PUBCHEM, 2024.

De acordo com Tait e colaboradores (2009), usando semente de sulfato de cálcio sintético ou reciclado, em pH neutro (5-9), durante testes de 2-5 h, foi possível promover a precipitação do sulfato de cálcio (Equação 1) em um efluente. O limite de solubilidade do sulfato de cálcio é alto, então o efluente final terá concentrações próximas a 1500 mg/l, o que é muito alto para descarte em água natural (SWANEPOEL, 2011).

Minerais com baixa solubilidade como jarosita (Equação 2) e etringita (Equação 3) foram estudados por FERREIRA (2011), que avaliou a precipitação de jarosita e etringita em um efluente sintético (1500 mg/l de sulfato) sob condições específicas. No artigo, jarosita e etringita foram precipitadas em pH ácido (1-3) e pH básico (7-10), respectivamente, em um sistema com agitação e temperatura controlada ($22 \pm 1^\circ \text{C}$) por 24 horas. Os resultados deste estudo mostraram que a remoção de íons sulfato de um efluente por precipitação está diretamente ligada ao pH do meio. Apesar dos resultados de pH ácido mostrarem uma remoção de 40% do sulfato, esta condição não foi favorável à precipitação, devido à cinética lenta da jarosita nas condições de temperatura estudadas. A jarosita tem cinética favorável em temperaturas acima de 100°C . Já a etringita apresentou valores de remoção satisfatórios, gerando concentrações finais próximas a 100 mg/l, correspondendo a uma remoção de 90%. A eficácia da precipitação de etringita é apoiada por estudos como PRATINTHONG (2021), que observou que o aumento da temperatura aumentou acentuadamente o rendimento do processo, atingindo uma eficiência de remoção de sulfato de 99%. Em todos os casos mencionados, impurezas na alimentação, como íons em excesso, como Mg^{2+} , podem desenvolver um efeito inibitório significativo na remoção de sulfato, exigindo pré-tratamento para resultados relevantes

(DOU *et al.*, 2017). Em outra abordagem, a precipitação de etringita seguida de recuperação de alumínio para reaproveitamento e formação de sulfato de cálcio foi investigada por Tian e colaboradores (2019). Os autores relataram a necessidade de recuperação do alumínio, levando em consideração o alto custo de suas fontes e a temperatura para formação da etringita.

Tolonen e colaboradores (2016) realizaram um estudo com o objetivo de reduzir os custos operacionais ao remover o sulfato de uma concentração inicial de 1400 mg/l. Eles alcançaram uma eficiência de remoção entre 85-90%, superando a condição modelada de 71%. Além disso, investigaram o uso da etringita como adsorvente para arseniato, demonstrando uma capacidade de adsorção de 11 mg/g.

Os sais de bário também são usados para o processo de precipitação para remover o sulfato (Equação 4) devido à baixa solubilidade de seus sais (360-410 mg/l). NAVAMANI (2018) estudou um efluente de fabricação de pigmentos rico em sulfato (103.555 mg/l) e propuseram a precipitação do mesmo com cloreto de bário. Foram feitas otimizações de dosagem de precipitante, temperatura e velocidade de mistura e obteve-se a remoção máxima de 99,58%. Apesar dos bons resultados da precipitação de bário, este método não é tão utilizado quanto a precipitação por sulfato de cálcio. Os sais de bário são geralmente caros, então a reciclagem de sulfato de bário é uma boa alternativa para reduzir custos. Este método é geralmente recomendado para processos onde a maioria dos metais já foi removida (BOWELL, 2004; SWANEPOEL, 2011).

Por outro lado, Larraguibel e colaboradores (2020) estudaram o uso de substrato alcalino dispersivo, DAS, tratamento com BaCO₃, para tratar amostras de drenagem ácida de minas. A tecnologia é conhecida como tratamento passivo na neutralização e remoção tanto de metais quanto de sulfato da drenagem ácida de minas. No caso do carbonato de bário, a reação é mostrada na Equação 5. A concentração inicial de sulfato variou de 1234 a 2468 mg/l. A concentração de sulfato obtida foi abaixo de 500 mg/l.



A precipitação de sulfato com formação de sulfato de bário ou etringita são alternativas bem conhecidas para diminuir o teor de sulfato. Apesar do alto rendimento observado, estas rotas são muito caras e a produção de precipitados tóxicos é a principal

preocupação. Assim, a investigação de possíveis ressuspensões dos íons para reaproveitamento no processo é a principal tendência nesta abordagem.

A síntese dos artigos sobre precipitação, apresentada na Tabela 4, oferece uma visão abrangente dos diferentes aspectos abordados neste tópico.

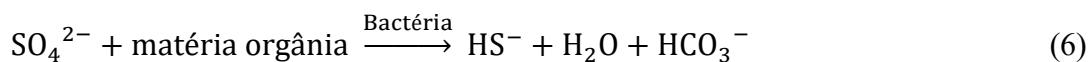
Tabela 4 – Resumo da revisão de precipitação.

	TAIT e colaboradores (2009)	CHRISTIANO (2011)	CHRISTIANO (2011)	NAVAMANI (2018)	LARRAGUIBEL e colaboradores (2020)
Precipitado	Sulfato de Cálcio	Jarosita	Etringita	Sulfato de Bário	Sulfato de Bário
Pré-tratamento	Remoção de ácidos orgânicos, centrifugação e filtração	-	-	-	Precipitação por Sulfato de Cálcio
Efluente	Águas residuais	Sintético	Sintético	Fabricação de pigmentos	Drenagem Ácida de Minas
pH	45540	45352	45572	10	45571
Concentração inicial	1800 mg/l	1480 mg/l	1480 mg/l	103555 mg/l	1234-2468 mg/l
Concentração Final	1500 mg/l	888 mg/l	14,8 mg/l	434,9 mg/l	<500 mg/l
Observações	Amplamente utilizada; baixo custo de operação; segurança do cálcio residual; limite de solubilidade do gesso	Minerais com baixa solubilidade; cinética lenta da jarosita nas condições de temperatura estudadas (22°C); (100°C temperatura favorável).	Minerais com baixa solubilidade; remoção de sulfato por precipitação está diretamente ligada ao pH do meio.	Sais de bário são geralmente caros, reciclagem de sulfato de bário necessária, método recomendado para processos onde a maioria dos metais já foi removida.	

Fonte: TAIT *et al.*, 2009; FERREIRA et al, 2011; DOU et al., 2017; PRATINTHONG 2021; NAVAMANI, 2018; LARRAGUIBEL *et al.*, 2020; BOWELL, 2004; SWANEPOEL, 2011.

3.3.2 Tratamento biológico

A degradação biológica usa bactérias redutoras de sulfato para remover o sulfato dos efluentes. São seres anaeróbios que obtêm energia para seu crescimento oxidando substratos orgânicos (HAO *et al.*, 1996). O mecanismo é mostrado na Equação 6.



SARTI (2010) desenvolveu um reator anaeróbico de biofilme em escala piloto contendo carvão para fixação de biomassa, que foi alimentado com águas residuais ricas em sulfato com concentração crescente. O etanol foi utilizado como principal fonte orgânica. Os resultados mostraram que o rendimento de remoção de sulfato ficou em torno de 99% para a concentração inicial de sulfato de 500 mg/l. Os autores relataram a

capacidade da bactéria de sobreviver em diferentes faixas de concentração de sulfato, o que não é observado para concentrações de sulfato acima de 2000 mg/l

Outro biorreator de pequena escala foi estudado por SINGH (2011), um efluente real utilizando água residuária real (2100 mg/l de sulfato) por meio de um grupo de bactérias redutoras de sulfato. As fontes de carbono (lactato, glicose, sacarose e frutose) e a temperatura (30-40 °C) foram variadas no artigo, obtendo-se uma concentração final de 212 mg/l de sulfato no efluente estudado.

O uso da vinhaça de cana-de-açúcar como doador de elétrons para bactérias redutoras de sulfato foi investigado por Nogueira e colaboradores (2021). Eles usaram um biorreator de leito estruturado de fluxo descendente com *Geobacter* e *Desulfovibrio*. O teor de sulfato na solução de alimentação variou de 1200 a 2700 mg/l. Teores de sulfato da solução de alimentação de 1200 mg/l, apresentaram a remoção foi de 91%, com precipitação de sulfeto e redução do pH para 6,7 a 7,5.

Em outra abordagem, GANDY e coautores (2023) investigaram o uso de ácido propiônico como fonte de carbono na redução de sulfato e remoção de zinco de uma solução sintética de mina ácida. O tempo de residência foi de 19 horas, com operação por quase 800 dias. A concentração inicial de sulfato foi de 156 mg/l e foi comprovado que as bactérias redutoras de sulfato são uma fonte confiável para diminuir a concentração do íon sulfato do meio. Além disso, constatou-se que o zinco em grandes quantidades é prejudicial para essas bactérias.

Nesse contexto, tecnologias são desenvolvidas para atender a demanda do mercado para remoção de sulfato. A empresa PAQUES criou o SULFATEQ™ que reduz o sulfato biológico a sulfeto dissolvido, em biorreatores. A fonte de energia neste caso é álcool ou gás hidrogênio. Na segunda etapa do processo, o sulfeto é oxidado a enxofre elementar usando ar. O processo garante redução de sulfato abaixo de 300 mg/l, gerando água de boa qualidade para reuso, mas a viabilidade de lançamento desse efluente em corpos hídricos naturais deve ser avaliada (PAQUES, 2022).

O uso de *wetlands* construídas para tratamento de águas residuais salinas foi investigado em função da comunidade microbiana (WANG *et al.*, 2022). Os autores utilizaram uma solução alimentar com teor de sulfato variando de 120 a mg/l. Foi demonstrado que a comunidade com *Phragmites australis* apresentou até 60,1% de redução de sulfato. No entanto, os autores relataram que o alto teor de sulfato favoreceu

a remoção da demanda química de oxigênio, devido à competição das bactérias pela doação de elétrons.

Apesar dos bons resultados das rotas biológicas, os inibidores deste processo devem ser considerados como uma barreira para esta aplicação, pois lidar com microrganismos é um desafio. Por exemplo, a concentração inicial de sulfato tratada é geralmente baixa. Além disso, os teores de sulfato, metais, pH, oxigênio dissolvido, seres competitivos, fontes viáveis de carbono e temperatura devem ser muito bem controlados para viabilizar sua aplicação em grande escala. Esses parâmetros devem ser monitorados e controlados, o que geralmente aumenta os custos operacionais de tais processos. (HAO *et al.*, 1996).

A compilação dos estudos sobre tratamento biológico, mostrado na Tabela 5, proporciona uma perspectiva abrangente das diversas facetas exploradas nesse tema.

Tabela 5 – Resumo da revisão de tratamento biológico

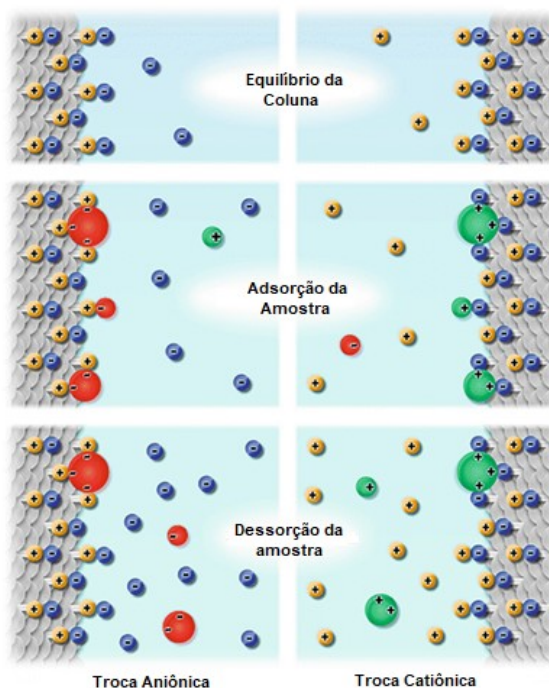
	SARTI (2010)	SINGH (2011)	GANDY e colaboradores (2023)	WANG e colaboradores (2022)	PAQUES (2022)
Reator	Anaeróbico de biofilme em escala piloto	Anaeróbico de biofilme em escala piloto	Biorreatores de compostagem	Bioreator em escala piloto	Bioreator anaeróbico de sulfetos e bioreator aeróbico de enxofre
Efluente	Águas Residuais	Águas Residuais	Solução sintética de drenagem ácida de mina	Água do lago poluída	Indústria de metais, água salgada por osmose reversa, drenagem ácida de minas e efluentes da indústria de viscosse
Concentração inicial	500 mg/l	2000 mg/l	156 mg/l	480 mg/l	-
Concentração final	0,5 mg/l	212 mg/l	93 mg/l	191 mg/l	< 300 mg/l
Fonte de energia	Etanol	Lactato, glicose, sacarose e frutos	Ácido propiônico	Raízes de plantas	Álcool ou gás hidrogênio
Observações	Bactéria sobrevive em diferentes faixas de concentração de sulfato, inferiores a 2000 mg/l.	Temperatura variando: 30-40°C.	Zinco em grandes quantidades é prejudicial.	Alto teor de sulfato favoreceu a remoção da demanda química de oxigênio.	-

Fonte: SARTI, 2010; SINGH, 2011; GANDY e coautores, 2023; WANG e coautores, 2022; PAQUES, 2022.

3.3.3 Troca iônica

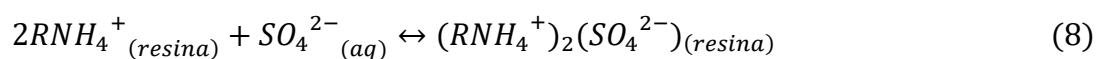
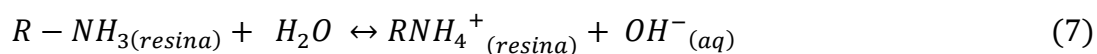
A troca iônica consiste em um fenômeno físico que ocorre entre duas fases, sólido-líquido. Íons presentes na solução trocam de lugar com íons presente na resina iônica, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo de troca iônica.



Fonte: CUMMINS; ROCHFORT; O'CONNOR, 2017.

As resinas de troca iônica são amplamente utilizadas para a remoção de íons de águas residuais. Quanto à remoção de sulfato, uma resina aniônica pode ser utilizada para remover sulfato e adicionar grupos hidroxila ao meio (GUIMARÃES; LEÃO, 2014). O mecanismo de troca iônica ocorre em duas etapas, sendo a primeira a protonação da resina, mostrada na Equação 7, que é favorecida pela redução do pH, seguida da adsorção do sulfato nos sítios ativos da resina, Equação 8.



A análise do equilíbrio de troca iônica auxilia na compreensão do comportamento das resinas de troca iônica em condições estacionárias. Esse ensaio permite investigar como a resina atinge o equilíbrio na adsorção de íons e substâncias específicas em solução. A importância desse processo reside na capacidade de identificar e caracterizar o mecanismo de troca iônica por meio da aplicação de modelos de isoterma. A escolha correta da isoterma reflete não apenas a eficiência da resina na remoção de íons, mas

também proporciona uma compreensão mais profunda das forças envolvidas no processo de troca iônica. A forma linearizada da isoterma de Langmuir (Equação 9), é geralmente aplicada aos dados experimentais a fim de ajustar a troca iônica observada ao mecanismo proposto. Na equação m é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, b é o limite da adsorção em monocamada, K é uma constante relacionada a energia de adsorção e c é a concentração de adsorvato (ABRÃO, 2014).

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKc} \quad (9)$$

Rahman e colaboradores (2021) investigaram o comportamento de dois tipos de hidróxido de Mg-Al sintético (LDH) de dupla camada na adsorção de sulfato. Os testes foram realizados com sulfato de sódio com concentração de 96 mg/l. O mecanismo observado foi a troca aniônica de SO_4^{2-} em meio aquoso e NO_3^- no adsorvente. Os melhores resultados obtidos para remoção de sulfato foram 135,14 e 92,59 mg/g para LDH $4\text{Mg}_2\text{Al}\cdot\text{NO}_3$ e LDH $8\text{Mg}_2\text{Al}\cdot\text{NO}_3$, respectivamente.

A turfa aminada foi investigada como trocador de ânions tanto em aplicações em lote quanto em coluna (GOGOI *et al.*, 2021). O teor inicial de sulfato foi de 1950 mg/l. O material de base biológica modificado apresentou maior capacidade de adsorção de sulfato, sendo maior para aplicação em coluna (154,2 mg/g) em comparação ao teste em batelada (125,7 mg/g). A avaliação do efeito do pH na troca aniônica mostrou que pH baixo (2,0) aumenta a remoção de sulfato, enquanto pH mais alto (5,8) favorece a regeneração da resina.

Apesar dos resultados relevantes de remoção de sulfato com o uso de resinas de troca iônica, o número de ciclos de trabalho deve ser considerado para demonstrar a viabilidade de tais rotas. Além disso, o processo é limitado em termos de seletividade e capacidade de remoção de íons sulfato, dificultando sua implementação como método primário de tratamento (RUNTTI *et al.*, 2018).

A análise dos estudos sobre tratamento biológico, como indicado na Tabela 6, oferece uma visão completa das várias abordagens investigadas nesse campo.

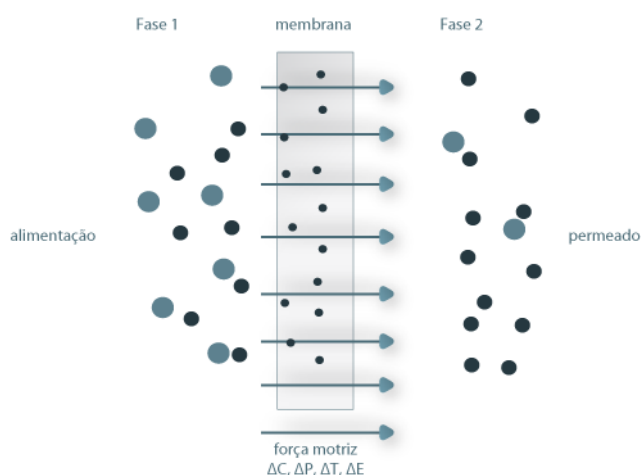
Tabela 6 - Resumo da revisão de tratamento biológico.

	SARTI (2010)	SINGH (2011)	GANDY e colaboradores (2023)	WANG e colaboradores (2022)	PAQUES (2022)
Reator	Anaeróbico de biofilme em escala piloto	Anaeróbico de biofilme em escala piloto	Biorreatores de compostagem	Bioreator em escala piloto	Bioreator anaeróbico de sulfetos e bioreator aeróbico de enxofre
Efluente	Águas Residuais	Águas Residuais	Solução sintética de drenagem ácida de mina	Água do lago poluída	Indústria de metais, água salgada por osmose reversa, drenagem ácida de minas e efluentes da indústria de viscoso
Concentração inicial	500 mg/l	2000 mg/l	156 mg/l	480 mg/l	-
Concentração final	0,5 mg/l	212 mg/l	93 mg/l	191 mg/l	< 300 mg/l
Fonte de energia	Etanol	Lactato, glicose, sacarose e frutos	Ácido propiônico	Raízes de plantas	Álcool ou gás hidrogênio
Observações	Bactéria sobrevive em diferentes faixas de concentração de sulfato, inferiores a 2000 mg/l.	Temperatura variando: 30-40°C.	Zinco em grandes quantidades é prejudicial.	Alto teor de sulfato favoreceu a remoção da demanda química de oxigênio.	-

Fonte: SARTI, 2010; SINGH, 2011; GANDY e coautores, 2023; WANG e coautores, 2022; PAQUES (2022).

3.3.4 Membranas

O processo de separação por membrana consiste em uma barreira que separa duas fases e restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases, conforme mostrado na Figura 3. Esse mecanismo se destaca por sua baixa necessidade de manutenção, alta seletividade, baixo custo de energia e simplicidade de projeto (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 3 – Mecanismo de transporte através da membrana.

Fonte: PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS, 2023.

Nesse contexto, o uso da nanofiltração para remoção de íons bivalentes tem demonstrado eficácia. Os resultados variam dependendo da composição química das membranas utilizadas. Um estudo realizado por LOPEZ e coautores (2018) constatou que a utilização de membranas de poliamida em comparação com a polisulfona e a polietersulfona sulfonada resultou em melhores desempenhos na remoção de sulfato.

Pino e colaboradores (2018) investigaram as condições operacionais de remoção de sulfatos e metais da drenagem ácida de minas usando membranas comerciais de nanofiltração (NF90 e NF270). Os autores utilizaram um pré-tratamento com membrana cerâmica com diâmetro de poro de 0,45 μm , em uma concentração de sulfato na alimentação foi de 2443 mg/l. O melhor resultado foi encontrado para NF 270 operando com 700 l/h de solução de alimentação por 10 dias, com rejeição de 84% e declínio de fluxo de 12%, a 25 °C.

Hosseini e colaboradores (2018) prepararam uma membrana de nanofiltração utilizando membrana de matriz mista baseada em nanopartículas de carvão ativado dispersas em polietersulfona. A membrana foi utilizada na remoção de 1000 mg/l de Na_2SO_4 e apresentou 95% de rejeição, com apenas 5% de declínio de fluxo durante 60 minutos.

A osmose inversa é uma técnica de purificação de água amplamente utilizada em diversos setores. Por meio de uma membrana semipermeável, contaminantes são removidos da água sob pressão, resultando em uma água purificada de alta qualidade. Essa técnica é essencial para a produção de água limpa e segura em várias aplicações (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Neste processo, a força motriz para separar os solutos da água é a diferença de pressão entre a alimentação (solução concentrada) e o permeado (água purificada). No entanto, é importante notar que a força motriz efetiva na osmose inversa é a diferença entre a pressão hidrostática aplicada (ΔP) e a pressão osmótica da solução ($\Delta\pi$). Uma equação amplamente utilizada para descrever o fluxo de água através da membrana de osmose inversa é a equação 10, onde J é o fluxo de água através da membrana ($\text{l/m}^2/\text{h}$) e P é a permeabilidade da membrana ($\text{l/m}^2/\text{h}/\text{bar}$) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$J = P (\Delta P - \Delta\pi) \quad (10)$$

A determinação do coeficiente de rejeição desse processo pode ser realizada por meio da aplicação da Equação 11, na qual R representa o coeficiente de rejeição, e C_p e C_a denotam as concentrações de sulfato no permeado e na alimentação, respectivamente.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (11)$$

Dessa forma, Grossi e colaboradores (2021) partiram de um efluente de menor concentração de sulfato, 314 mg/l, e utilizaram apenas a combinação de ultrafiltração e osmose inversa. Os resultados mostraram que o permeado do processo de ultrafiltração, obteve uma concentração de 215 mg/l de sulfato, enquanto a etapa de osmose inversa obteve uma concentração de 1 mg/l, indicando a melhor eficiência do processo de remoção de sulfato.

Apesar dos estudos mostrarem que a osmose inversa é o processo de separação por membrana mais eficiente para remoção do sulfato, é impraticável a aplicação direta desse método sem grandes gastos de manutenção. Dessa forma, é necessário o tratamento prévio da corrente, seja por membranas ou outras técnicas para que um efluente mais limpo seja recebido na superfície da membrana (MULDER, 1996). Obtém-se um bom rendimento da membrana, uma vez que o pré-tratamento do efluente é realizado antes da alimentação do módulo, o que geralmente aumenta os custos operacionais. Também é muito provável a ocorrência de incrustações, o que requer otimização das variáveis operacionais e limpeza ou substituição constante das membranas. O desenvolvimento de materiais de membrana de maior qualidade, com resistência química e propriedades anti-incrustantes, são o principal tema de novas pesquisas. Além disso, a investigação da regeneração e limpeza de membranas ainda é escassa na literatura (CHATLA *et al.*, 2023).

A compilação dos estudos sobre remoção de sulfato por membrana, está detalhada na Tabela 7, proporciona uma análise abrangente das diversas perspectivas exploradas neste tópico.

Tabela 7 - Resumo da revisão de remoção de sulfato por membranas.

	PINO e colaboradores (2018)	HOSSEINI e colaboradores (2018)	GROSSI e colaboradores (2021)
Técnica	Nanofiltração	Nanofiltração	Ultrafiltração e osmose inversa
Tipo	Membrana Comercial	Matriz mista baseada em nanopartículas de carvão ativado dispersas em polietersulfona	Membranas comerciais
Efluente	Drenagem Ácida de Mina	Solução de Na ₂ SO ₄	Efluente da etapa de detonação de minas
Concentração Inicial de Sulfato	2443 mg/L	1000 mg/L	314 mg/L
Concentração Final de Sulfato	390 mg/L	50 mg/L	1 mg/L
Observações	700 L/h; 10 dias; 25°C.	60 minutos.	-

Fonte: PINO *et al.*, 2018; HOSSEINI *et al.*, 2018, GROSSI *et al.*, 2021.

3.3.5 Combinação de processos

As metodologias citadas têm seus pontos positivos e negativos para aplicação industrial na remoção de sulfato. Dessa maneira, a combinação desses métodos é uma solução buscada em estudos recentes, que visam a obtenção dos melhores resultados de remoção de sulfato, em cada processos aplicados.

Ahmar e colaboradores (2022) exploraram o uso de um reator anaeróbico de leito de lodo de fluxo ascendente em escala de laboratório, integrado com módulos de membrana dinâmica de fluxo cruzado, para tratar águas residuais salinas. Os resultados revelaram uma redução significativa do sulfato e a formação de uma membrana dinâmica no interior do reator. A eficiência na remoção de sulfato atingiu 34%, partindo de um teor inicial de 150 mg/l. *Trichococcus* e *Desulfovibrio* destacaram-se como as bactérias mais abundantes tanto nas amostras de lodo quanto na camada de membrana dinâmica. Análises estatísticas evidenciaram correlações positivas entre a redução de sulfato, a formação da camada dinâmica sobre a membrana e a dinâmica microbiana.

Almasri e colaboradores (2015) investigaram o uso de precipitação de sulfato em dois estágios do fluxo da nanofiltração. Os autores estudaram uma solução inicial com 9600 mg/l de sulfato visando descarte líquido zero. A primeira etapa baseou-se na precipitação do sulfato com cálcio, formando o sulfato de cálcio. Isto causou a remoção de 88% do teor inicial de sulfato. Na segunda etapa, os autores investigaram a precipitação do sulfato com alumínio, formando etringita, altamente dependente do pH

da solução. O teor final de sulfato na solução foi de 384 mg/l, o que indicou remoção total de sulfato de 96%.

Jin e colaboradores (2020) propuseram uma combinação de precipitação por etringita e nanofiltração para remoção de sulfato de um efluente de uma fábrica de eletrônicos com 900 mg/l de SO_4^{2-} . A água permeada da nanofiltração foi destinada para mistura na etapa de precipitação e posteriormente descartada ou reutilizada. Já a corrente concentrada, com alto teor de sulfato, foi destinada à precipitação da etringita, a qual gerou um efluente com concentrações acima dos 250 mg/l imposto. Dessa forma, foi necessário que uma mistura do efluente dessa etapa, com o permeado do processo de nanofiltração para que os limites de descarte fossem atingidos. O estudo mostrou resultados relevantes como incrustação insignificante e um permeado com 16 mg/l de SO_4^{2-} no processo de membrana. O efluente resultante para descarte ou reuso de água teve sua concentração abaixo de 250 mg/l de SO_4^{2-} mostrando uma forma viável para remoção de sulfato.

A sinergia entre esses processos parece representar uma alternativa altamente promissora, uma vez que cada etapa desempenha um papel fundamental na redução do teor de sulfato para um nível ideal. Isso resulta em um rendimento eficaz, aproveitando abordagens diversas. As tecnologias biológicas, químicas e físicas, embora possuam vantagens e desvantagens específicas, podem ser habilmente ajustadas para otimizar o desempenho, minimizando os aspectos desfavoráveis.

3.3.6 Considerações finais

Ferreira e colaboradores (2011) avaliaram a retirada de sulfato de um efluente modelo através da precipitação por meio de etringita, e obtiveram uma remoção de 93,3% de sulfato partindo de uma concentração de 1500 mg/l do efluente bruto. Essa concentração inicial do efluente é considerada relevante, pois corresponde à concentração limite do tratamento convencional por precipitação do sulfato de cálcio, método mais comumente empregado das indústrias. (SWANEPOEL, 2011). Embora a concentração de sulfato no efluente tratado esteja em conformidade com as diretrizes legais de descarte, é importante considerar que a aplicação de apenas uma etapa de tratamento é um desafio. A precipitação por etringita no processo industrial pode exigir grandes quantidades de

reagentes para ajustar o meio, para que haja o funcionamento eficaz do mecanismo proposto.

Independente do conceito inovador e de processos limpos apresentados pelos estudos de Nogueira e colaboradores (2021) e a tecnologia PAQUES (2022), os métodos biológicos se mostram ineficientes para o cenário brasileiro, visto que, concentrações inferiores a 250 mg/l de sulfato não são garantidas no efluente final tratado.

Estudos envolvendo fenômenos de troca iônica, como mostrado por Guimarães e Leão (2014) e Rahman e colaboradores (2021) evidenciam seus resultados indicando a capacidade de troca iônica da resina estudada e não expõem a concentração final do efluente tratado. Dessa forma, a comparação entre capacidade de tratamento entre esse método e os demais expostos é dificultada. Porém, a literatura permite afirmar algumas limitações desse processo, sendo a seletividade de cada resina e capacidade de remoção limitada, empecilhos para aplicação desse método como um tratamento primário de efluente (RUNTTI *et al.*, 2018).

Ricci e colaboradores (2015) estudaram a combinação de processos de separação por membranas para recuperação de ácidos e obtenção de água purificada de um efluente de mineração de ouro. Partindo da concentração de 21400 mg/l de sulfato, 98,7% desse íon foi removido do efluente final. Embora a porcentagem de remoção do íon se mostre elevada, a concentração final do efluente foi de 278,2 mg/l, sendo superior ao imposto pela legislação. Além disso, a aplicação direta das membranas no tratamento de efluentes concentrados esbarram na problemática de incrustação, inerente a esse processo, tornando seu escalonamento inviável para operações de longas durações.

Dessa forma, inicia-se a vertente de estudos de combinação de processos visando realçar os pontos positivos de cada método aplicado na rota. Jin e colaboradores (2020) avaliaram apenas um modelo de rota para remoção de sulfato de efluentes através da combinação de separação por membranas e precipitação por etringita. No estudo, 900 mg/l foi a concentração inicial do efluente e concentrações inferiores a 250 mg/l foram obtidas pelos pesquisadores.

Nesse contexto, a relevância da temática abordada no presente trabalho consiste na combinação entre processos já validados por estudos anteriores para avaliação de rotas de tratamento para obtenção de um caminho inovador para indústria, visando processos mais eficiente, geradores de menor quantidade de rejeitos e de efluentes com

concentrações de sulfato inferiores a 250 mg/l. Os resultados permitiram a avaliação da melhor configuração dos processos estudados permitindo que haja relação entre o conhecimento acadêmico produzido e a real aplicação industrial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O foco de estudo do trabalho foi uma solução salina modelo sintética de mineração, contendo cerca de 1500 mg/l de sulfato e cálcio, magnésio e alumínio como interferentes, em meio ácido, como ponto de partida para os testes. Os reagentes $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Vetec), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reagen), CaCl_2 (Vetec), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fmaia), Na_2SO_4 (QUIMEX), BaCl_2 (Synth), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fmaia), $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo Científica), KNO_3 (Química Moderna) e ácido acético (Synth) empregados neste estudo foram de qualidade analítica e utilizados conforme recebidos do fabricante ou fornecedor, sem passar por qualquer processo adicional de purificação.

Os ensaios de troca iônica dinâmicos foram feitos utilizando a bomba (HJ-11), a vazão de 1,998 l/h. A resina catiônica utilizada foi do modelo C100 e a resina aniônica modelo A400 da marca Purolite. Os dados técnicos informados pelos fabricantes se encontram nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Dados técnicos resina catiônica purolite C100.

Características	
Material	Base de poliestireno e divinilbenzeno
Cor	Amarelo
Forma iônica	Na^+
Capacidade de troca iônica	mín. 2,0 eq/L
Peso específico	805 – 845 kg/m^3
Umidade retida	44-48%
Limites de pH	0-13
Temperatura máxima de trabalho	120°C

Fonte: PUROLITE, 2024.

Tabela 9 - Dados técnicos resina aniônica purolite A400.

Características	
Material	Base de poliestireno e divinilbenzeno
Cor	Amarelo
Forma iônica	Cl-
Capacidade de troca iônica	mín. 1,3 eq/L
Peso específico	680 – 710 kg/m ³
Umidade retida	48-54%
Limites de pH	0-13
Temperatura máxima de trabalho	100°C

Fonte: PUROLITE, 2023.

Ao longo dos experimentos, empregou-se água destilada na preparação das soluções. Os ensaios de osmose inversa foram conduzidos empregando uma bomba de centrífuga, Master Lux (Class F – 5 l/min – 127V – 60Hz) e uma membrana comercial da marca Filmtec™, modelo BW30. Os dados técnicos informados pelo fabricante se encontram na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados técnicos membrana Filmtec™ BW30.

Características	
Material	Composto de filme fino de poliamida
Área Ativa	37 m ²
Fluxo Permeado	42 m ³ /dia
Rejeição de Sal	99,6%
Temperatura Máxima de Operação	45°C
Pressão Máxima de Operação	41 bar
Limites de pH	2-11

Fonte: DUPONT, 2023.

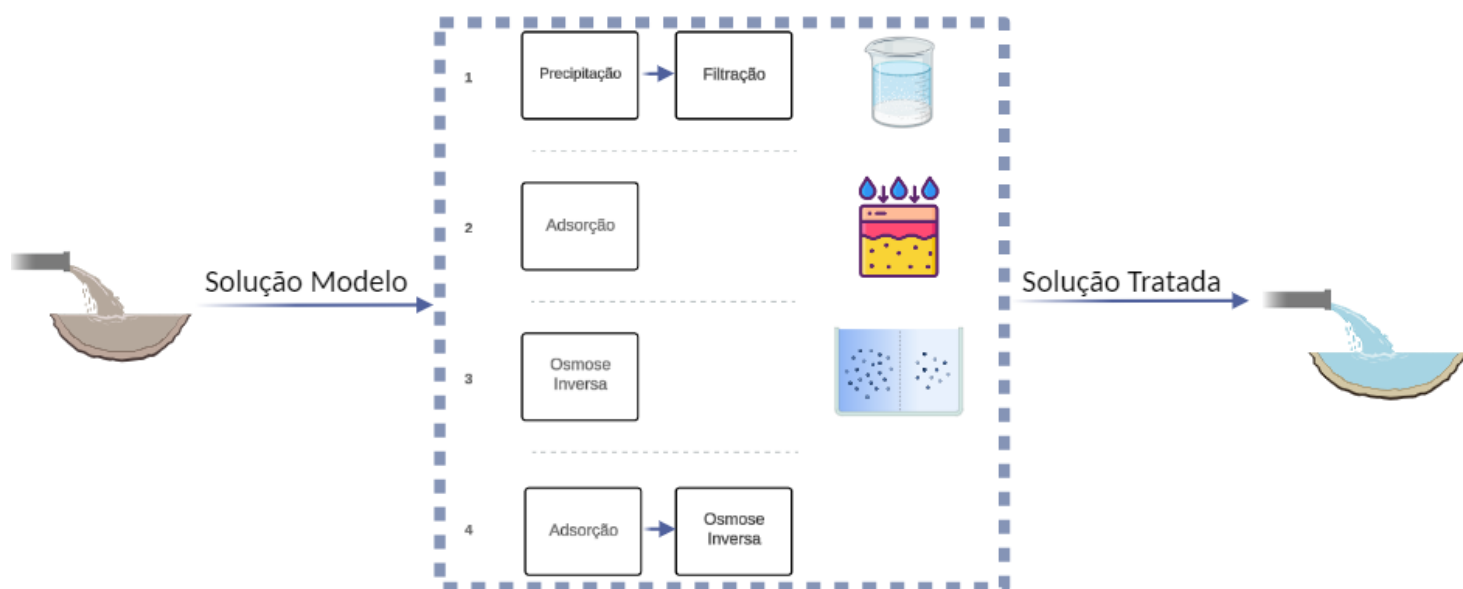
Os ensaios de precipitação e troca iônica foram realizados em montagem experimental de disponível no laboratório Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.2 Métodos

4.2.1 Estratégia experimental

Quatro rotas de processo foram avaliadas nesse trabalho, em duplicatas, para avaliar a flutuação experimental dos resultados. A Figura 4 mostra as rotas de ensaio investigadas. Ao final de cada sequência, as concentrações de sulfato das correntes foram medidas a fim de avaliar a capacidade de remoção de cada rota (RICCI et al., 2015; JIN et al., 2020; RAHMAN et al., 2021).

Figura 4 – Rotas de ensaios.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Os resultados obtidos foram comparados para avaliar cada uma das rotas de processamento estudadas visando alcançar a remoção de sulfato do efluente sintético modelo para concentrações abaixo de 250 mg/l.

4.2.2 Solução modelo

As concentrações da solução modelo estudada foram determinadas baseadas em no artigo de MASINDI e colaboradores (2022), no qual foi feita uma extensa revisão

bibliográfica sobre a composição de um efluente de drenagem ácida de mina, contendo altas concentrações de sulfato. As concentrações selecionadas estão presentes na Tabela 11. Para formação dessa solução foi utilizado o $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como fonte de alumínio, CaCl_2 , como fonte de cálcio, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como fonte de magnésio e Na_2SO_4 como fonte de sulfato.

Tabela 11 – Concentração solução sintética modelo.

Parâmetro	Valor
pH	2-4
Al (mg/l)	250
SO_4^{2-} (mg/l)	1.500
Ca (mg/l)	250
Mg (mg/l)	250

Fonte: MASINDI et al., 2022.

4.2.3 Precipitação

A precipitação de sulfato por etringita iniciou-se com 100 ml da solução de sulfato (1500 mg/l) sendo transferidos para um béquer para ajuste em pH 12, utilizando de uma solução de NaOH 0,1 mol/L. Soluções de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 100 ml foram preparadas em concentrações de 2404,8 mg de Ca^{2+}/L e 539,6 mg de Al^{3+}/L . Após o preparo das soluções, 100 ml da solução de sulfato de sódio, 50 ml da solução de hidróxido de alumínio e 50 ml da solução de cloreto de cálcio foram colocados em um béquer sob agitação por 10 minutos, a temperatura ambiente, para ocorrência da precipitação no sistema (JIN et al., 2020 Adaptado). Ao final dessa etapa, o sistema foi submetido a filtração, onde o precipitado retido no filtro (Quanti – 8 μm), teve sua massa pesada, e posteriormente foi analisado via DRX (PANalytical) a 25,0 °C em leitura contínua. O filtrado do processo teve sua concentração de sulfato medida pelo método espectrofotométrico

4.2.3.1 Difractometria de raio x – DRX

As análises de Difração de Raio-X (DRX) foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas. A etringita precipitada nos ensaios foi caracterizada por meio de DRX para saber quais substâncias foram formadas durante a precipitação. A análise de um sólido desconhecido por Difração de Raios X (DRX) em pó é um processo que envolve diversas etapas. Inicialmente, o sólido desconhecido foi reduzido a uma forma em pó, utilizando técnicas de moagem para assegurar uma distribuição finamente dividida. Em seguida, a amostra foi colocada em uma câmara de difração, onde foi uniformemente espalhada ou compactada (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2024a).

Assim, a amostra estava pronta para ser direcionada ao equipamento de raios X. A técnica envolve a interação da radiação com a amostra e a detecção dos fótons difratados pelo detector do equipamento. Os valores medidos foram então convertidos pelo software. Posteriormente, os resultados obtidos foram comparados com uma biblioteca de dados de referência no software, permitindo a comparação do gráfico gerado com o histórico de materiais registrados no equipamento (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2024a).

4.2.4 Osmose inversa

4.2.4.1 Caracterização da membrana

Precedendo os ensaios, os grupos químicos na superfície da membrana foram investigados por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) equipada com refletância total atenuada (FTIR-ATR, Bruker Alpha, software opus 7.2) realizadas no Departamento de Engenharia de Minas. As amostras foram colocadas no equipamento e uma sonda com diamante na borda foi colocada na camada superficial da membrana. Os espectros foram obtidos de 500 a 4000 cm^{-1} , com passo de 2 cm^{-1} . Os resultados foram relatados como a média de 3 execuções.

A permeabilidade hidráulica da membrana, expressa como a razão entre o fluxo e a pressão ($\text{massa}/\text{área} \cdot \text{tempo} \cdot \Delta P$), foi determinada, a partir de medidas do fluxo permeado de água pura. O referido fluxo permeado foi quantificado mediante a

cronometragem do volume obtido em 1 hora de experimento, sendo esses volumes medidos através do uso de provetas graduadas.

O ângulo de contato da água foi determinado utilizando o método de gota sésil em um goniômetro (Digidrop, GBX Instruments) com o objetivo de avaliar a hidrofilicidade da membrana. Foi depositado 0,5 µL de água na superfície da membrana e as imagens foram capturadas após 15 segundos. Os ângulos de contato foram relatados como a média de pelo menos 8 medições (MARASCA, 2023).

Os valores relativos ao fluxo permeado e ao coeficiente de rejeição foram determinados por meio de experimentos conduzidos com soluções que consistiam exclusivamente em sulfato de sódio, apresentando concentrações distintas de 1000 mg/l e 1500 mg/l.

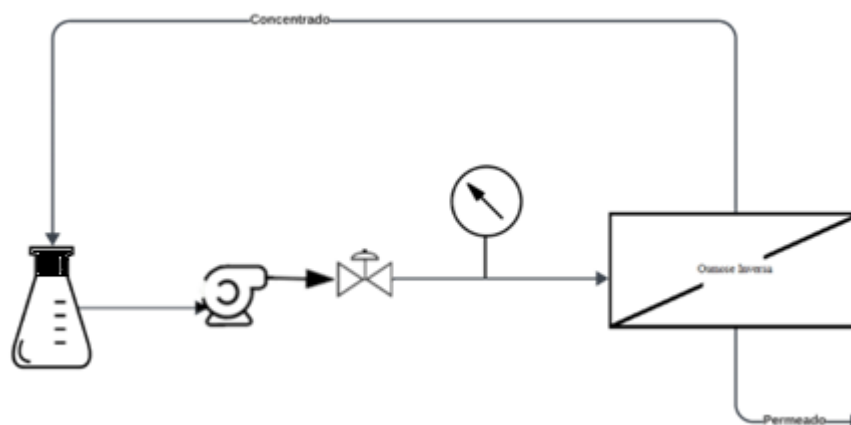
As soluções de sulfato foram submetidas à permeação sob uma pressão média aplicada de 2,03 kgf/cm², e os dados referentes ao fluxo permeado e à rejeição salina foram determinados. No primeiro caso, procedeu-se à medição do volume permeado ao longo do tempo. O cálculo do fluxo permeado foi efetuado utilizando a Equação 12, na qual J representa o fluxo permeado, A representa a área, e ΔV representa o volume permeado durante o intervalo de tempo Δt .

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (12)$$

4.2.4.2 Ensaio membrana

Conforme mostrado na Figura 5, o sistema de osmose inversa utilizado consistia em um Erlenmeyer conectado a uma bomba de vácuo, que impulsionava a solução em direção a membrana. Entre o módulo de permeação e a bomba, existia uma válvula para regular a vazão e um manômetro para medição da pressão aplicada no sistema. O permeado do sistema foi coletado para análises posteriores e o concentrado retornava em refluxo para o Erlenmeyer da alimentação. A membrana utilizada no sistema foi submetida a uma hidratação de 1 hora, antes de todos os testes, a fim de preencher seus poros com água (MUNIEWEG *et al.*, 2018).

Figura 5 – Unidade experimental para ensaios de osmose inversa.



Fonte: Autoria própria, 2023.

4.2.5 Troca iônica

4.2.5.1 Caracterização dos adsorventes

As resinas de troca iônica utilizadas no trabalho foram comerciais portanto, grande parte de suas características são fornecidas por seu fabricante. Para ensaios envolvendo fenômenos de superfície, características de troca iônica da resina utilizada são indispensáveis. Portanto testes para avaliar capacidade de troca iônica, cinética de reação e equilíbrio de adsorção foram feitos para caracterizar o adsorvente aniônico utilizado, focado na remoção de sulfato (GUIMARÃES; LEÃO, 2014; RAHMAN *et al.*, 2021).

4.2.5.1.1 Umidade

A fim de determinar a quantidade de umidade retida na resina aniônica empregada, foi realizada a pesagem de 5,0 gramas da resina, os quais foram dispostos em um cadinho. Essa amostra foi então submetida a um processo de secagem em uma estufa, mantida a uma temperatura constante de 100°C. A massa inicial da resina foi registrada utilizando uma balança analítica, e subseqüentes medições foram realizadas em intervalos de uma hora. Esse procedimento foi repetido até que não se evidenciassem mais variações na massa da resina, indicando assim que o processo de remoção de umidade havia sido concluído de forma adequada (MARTON, 2005).

4.2.5.1.2 Capacidade de troca iônica

Em um funil de decantação, 100 ml de solução contendo 2000 mg de sulfato/L, foi colocada em gotejamento lento, em contato com 0,5 g de resina aniônica, em um filtro de papel. Certificando que toda resina estava coberta de líquido, o procedimento foi feito até que toda solução do funil acabasse. O material que atravessou o filtro de papel foi coletado e teve sua concentração e volume medidos. A partir dos dados obtidos e das características físico-químicas do sulfato e da resina utilizada, foi possível obter a capacidade de troca iônica da resina (Equação 13) a ser estudada (MARTON, 2005).

$$CTI = \frac{C_o * V - C_a * V_f}{MM_{SO_4^{2-}} * m_{resina}} \quad (13)$$

Onde C_o é concentração inicial (mg/l), v é volume inicial (L), C_a é concentração da alíquota (mg/l), V_f é volume final (L), MM é massa molar de sulfato (g/mol), m_{resina} é massa de resina (g) e CTI é capacidade de troca iônica (eq/L).

4.2.5.1.3 Ensaio de cinética

O ensaio de cinética de troca iônica foi feito partindo da pesagem de 0,5 g de resina aniônica em um béquer, onde foram adicionados 100 ml de solução de sulfato (1500 mg/l). O sistema foi deixado em repouso por 4 horas, coberto por plástico filme. Uma alíquota de 4 ml, foi coletada do meio, a cada 30 minutos de experimento, para análises de concentração de sulfato (NOGUEIRA *et al.*, 2023).

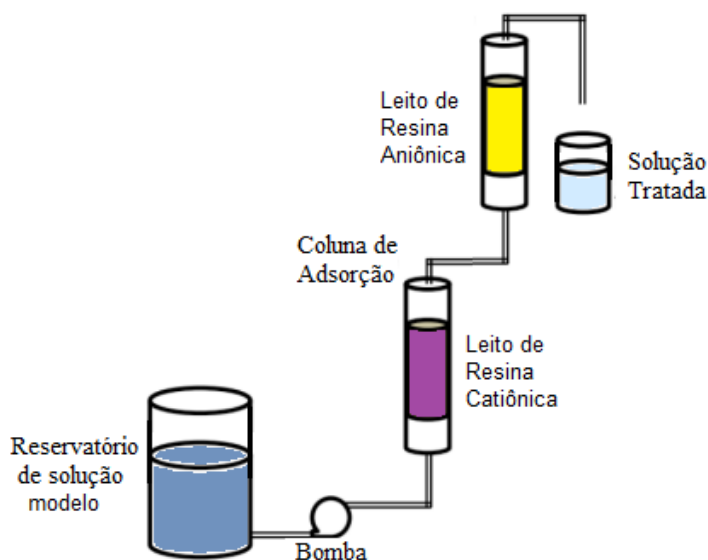
4.2.5.1.4 Equilíbrio de troca iônica

O ensaio de equilíbrio de troca iônica foi feito a partir de soluções contendo 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 e 2000 mg/l de sulfato. 100 ml dessas soluções foram colocados em contato com 0,5 g de resina aniônica, em béqueres separados e fechados por 24 horas a temperatura ambiente (NOGUEIRA *et al.*, 2023).

4.2.5.1.5 Ensaio solução modelo

A solução modelo do efluente de mineração a ser tratada foi bombeada até uma coluna contendo a resina de troca aniônica seguida por uma resina de troca catiônica. A alimentação da coluna foi efetuada pela base para evitar caminhos preferenciais do líquido ao longo do leito. Após permear a coluna, a solução tratada foi coletada para análises posteriores via emissão atômica (Thermo Fischer-ICAP-PRO) e espectrometria UV (Bel Photonics-UV-M51), conforme mostrado na figura 6.

Figura 6 – Unidade experimental para ensaios de troca iônica.



Fonte: Autoria própria, 2023.

4.2.6 Caracterização das correntes

Para isso, ensaios como sólidos totais dissolvidos, e teor de sulfato foram realizados, de acordo com a norma de métodos padrões da Associação Americana de Saúde Pública (APHA, 2022).

4.2.6.1 Sólidos totais dissolvidos

Inicialmente, uma cápsula de porcelana foi submetida a um ciclo de limpeza e secagem em um forno mufla, atingindo uma temperatura de 550°C, com o objetivo de assegurar condições ideais para a análise subsequente. Durante esse processo, a massa inicial da cápsula é determinada como referência (APHA, 2022).

Em seguida, 50 ml da solução em estudo foram pipetados para a cápsula preparada, e o líquido foi evaporado gradualmente por meio de um banho-maria. A etapa final do processo de evaporação é concluída em uma estufa, mantida a uma temperatura constante de 105°C. Após essa fase, a massa final da cápsula foi medida (APHA, 2022).

A determinação do teor de sólidos na solução é calculada utiliza a Equação 14. Este procedimento foi usado quantificação de sulfato em soluções contendo apenas sulfato de sódio (APHA, 2022).

$$STD = \frac{(M_a - M_p) * 1000}{V_a} \quad (14)$$

Na Equação 14, M_a é massa prato com amostra seca (mg), M_p é Massa do prato (mg), V_a é volume de amostra (L) e STD é sólidos totais dissolvidos (mg/l).

4.2.6.2 Teor de sulfato

O processo de medição da turbidez iniciou-se com a preparação da solução tampão, que consistia na dissolução de 30 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 5 g de $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ e 1g de KNO_3 em 20 ml de ácido acético e água destilada, completando o volume até 1000 ml. Em seguida, 100 ml da amostra, diluída 40 vezes, foram adicionados a um Erlenmeyer de 250 ml. Posteriormente, 20 ml da solução tampão foram adicionados e cristais de $BaCl_2$ foram adicionados ao meio que foi submetido a agitação por 60 segundos. Uma amostra da solução foi coletada para medição da turbidez a 420 nm. Para preparar a curva de calibração, estimativas da concentração de SO_4^{2-} na amostra foram utilizadas para gerar padrões de concentrações próximas, variando de 10 a 40 mg/l SO_4^{2-} . Para ajustar os resultados, uma correção da cor e turbidez da amostra foi realizada sem a adição de $BaCl_2$. A concentração de sulfato presente na amostra pode então ser determinada utilizando a Equação 15 (APHA, 2022).

$$TS = \frac{m \cdot 1000}{v} \quad (15)$$

Onde TS é teor de sulfato (mg/l), m é massa de sulfato (mg) e v é volume de amostra (L).

4.2.6.3 Concentrações de metais

No presente trabalho, a técnica aplicada foi da espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), utilizando o equipamento iCAP PRO da marca Thermo Fisher. Para a quantificação dos metais nas soluções de interesse, foi elaborada uma curva de calibração utilizando soluções contendo cálcio, magnésio, alumínio e sódio, os quais são elementos presentes nas amostras sob investigação. As soluções foram preparadas com concentrações dez vezes menores, abrangendo assim uma faixa de concentração adequada para o estudo em questão. Dessa forma, cada amostra precisou ser diluída em um fator de dez para alcançar a concentração desejada para a análise. Os valores de emissão captados pelo detector do equipamento foram convertidos em concentrações por meio do software Qtegra 2.18. Esse *software* possibilita a análise e o tratamento dos resultados, permitindo uma avaliação precisa e eficiente das amostras analisadas (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2024b).

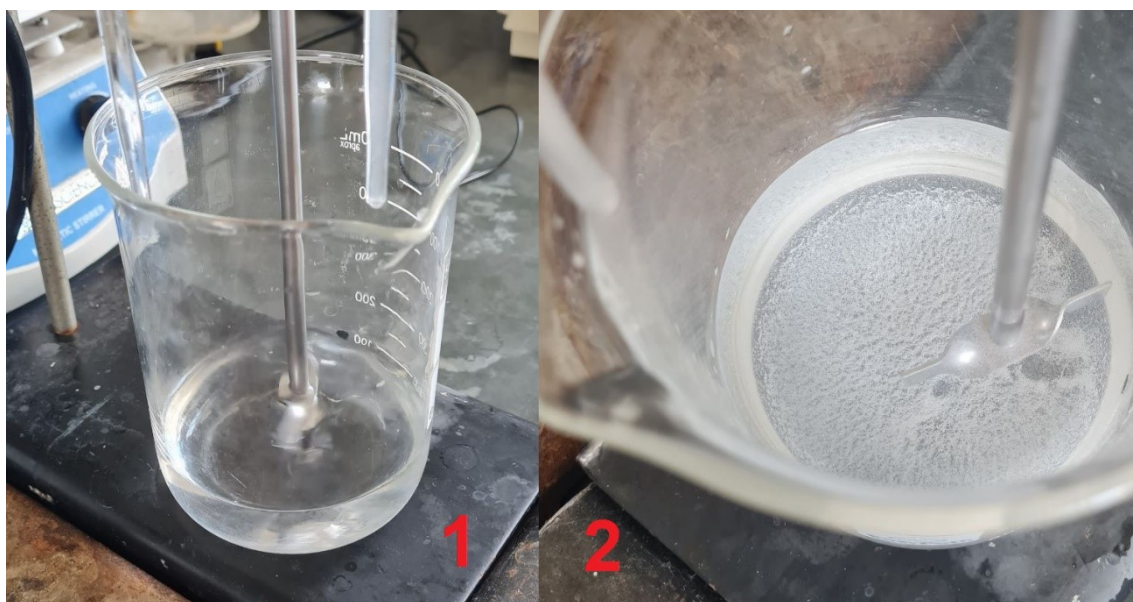
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise detalhada de sulfato desempenha um papel fundamental em diversos campos, desde o monitoramento da qualidade da água até o controle de processos industriais. No contexto deste estudo, dois aspectos são essenciais para compreender a metodologia e os resultados obtidos: a análise de sólidos totais dissolvidos e a análise específica de sulfato, exibidos no anexo A. A análise de sulfato via turbidez de uma solução pela precipitação de sulfato de bário é um método que apresenta exatidão, embora esteja muito susceptível à presença de interferentes

5.1 Precipitação da solução de Na_2SO_4

A Figura 7 ilustra o ensaio realizado, no qual uma solução homogênea de Na_2SO_4 foi inicialmente contida em um béquer (1). Após a realização do experimento, observou-se a formação de um precipitado branco (2).

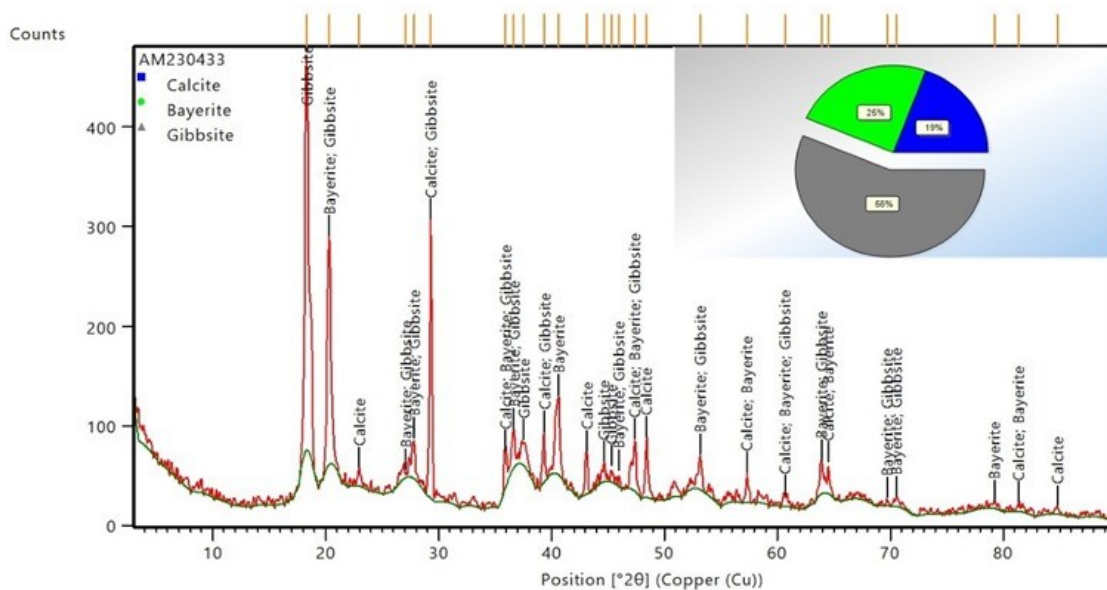
Figura 7 – Ensaio de precipitação.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Tanto o sólido quanto a solução sobrenadante foram analisados. Foi feita uma análise pelo método DRX do precipitado formado, e o resultado é mostrado na Figura 8. Demais parâmetros de análises estão presentes no Anexo B.

Figura 8 – Análise de difração de raio-X para o sólido obtido durante a etapa de precipitação.



Fonte: Autoria própria, 2023.

O resultado de DRX indicou que a etringita, sólido objetivo do ensaio, não foi obtida, porém os sólidos formados na experiência foram 19% CaCO_3 , 25% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bayerita) e 56% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gibbsita). Sendo os sais de hidróxido de alumínio formado pelo próprio $\text{Al}(\text{OH})_3$ adicionado e o carbonato de cálcio proveniente da fonte de cálcio adicionado combinada com o CO_2 presente no meio líquido.

Além disso, durante a análise de sulfato realizada na amostra, observou-se uma redução na concentração da substância no meio (750 mg/l). Esse fenômeno, no entanto, deve-se ao aumento do volume no meio, resultante da adição de outros reagentes, ou seja, diluição do sistema. Assim, embora o volume tenha aumentado, a quantidade de matéria de sulfato permaneceu inalterada.

A variação nos resultados pode ser correlacionada com a abordagem experimental adotada neste estudo, que difere da metodologia proposta no trabalho de referência (JIN et al., 2020), em virtude das diferenças nos materiais iniciais selecionados com base em

considerações de custo, em comparação com os reagentes utilizados na literatura de referência. Esses ajustes podem ter influenciado significativamente as condições reacionais e, conseqüentemente, o resultado final da experiência. Enquanto Jin partiu de um efluente real, empregando Ca(OH)_2 para fornecer cálcio e ajustar o pH, utilizando NaAlO_2 como fonte de alumínio, e realizando a agitação prolongada a 250 rpm por 30 minutos, seguida de 30 minutos de decantação, a abordagem do presente trabalho variou consideravelmente. No presente experimento, foi utilizado Al(OH)_3 como fonte de alumínio, CaCl_2 como fonte de cálcio e Na_2SO_4 como fonte de sulfato para o efluente sintético. O ajuste de pH para 11,93 foi feito com NaOH , e a reação de precipitação ocorreu em um período de 10 minutos à temperatura ambiente, uma divergência notável da metodologia original. O filtrado foi refrigerado, substituindo a etapa de coleta do sobrenadante para análises de sulfato, e o precipitado foi submetido a uma temperatura de 40°C por 12 horas, variando da condição de forno indicada por Jin.

De acordo com o estudo de Myneni e colaboradores (1998) a formação da etringita demanda a presença de íons de cálcio (Ca) e alumínio (Al), juntamente com íons sulfato (SO_4^{2-}), para sua composição química. Além disso, a estabilidade desse mineral é favorecida em pH alcalino, geralmente acima de 10,7, e sua natureza hidratada requer a presença de água. Apesar desses requisitos terem sido atendidos durante o experimento, é importante destacar que as condições de temperatura e pressão, que podem influenciar a formação da etringita, não foram variadas. Essas divergências nos procedimentos podem explicar as discrepâncias nos resultados, apontando para a necessidade de uma revisão cuidadosa dos parâmetros experimentais para futuras investigações de precipitação por etringita.

Já Ferreira e colaboradores (2011) ressaltam que a remoção de sulfato por meio da formação de etringita apresenta diversos desafios. Estes incluem o controle do pH da solução para manter condições alcalinas ideais, a necessidade de garantir concentrações adequadas de íons como cálcio e alumínio, além do consumo de reagentes caros. A solubilidade variável da etringita em diferentes condições do sistema também é um desafio, assim como a necessidade de ajustar parâmetros como temperatura e concentração de sulfato para assegurar uma remoção eficaz. Apesar desses desafios, a formação de etringita permanece como uma opção promissora devido à sua eficácia e baixa solubilidade em condições alcalinas, destacando a importância da otimização dos

processos e controle preciso das variáveis envolvidas para alcançar eficiência na remoção de sulfato.

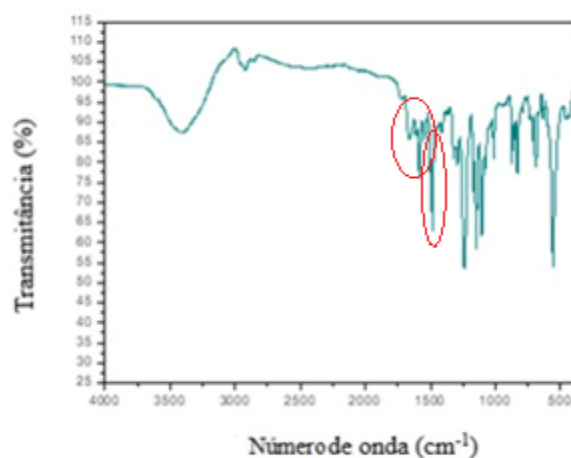
A prática do efeito diluição é frequentemente utilizada na gestão de efluentes industriais, como drenagens ácidas de mina, visando atenuar os impactos ambientais do descarte de efluentes com características adversas. Considerando a vazão média de uma drenagem ácida de mina é de 15,4 l/s (HAHN; SCHNEIDER, 2006) e a vazão de um rio de porte médio é de 1100 l/s (VERCELLINO *et al.*, 2015), a aplicação desse princípio pode ser observada na prática. Ao misturar o efluente contaminado com um volume substancial de água limpa, a concentração de poluentes, como sulfatos, pode ser reduzida a níveis aceitáveis, mantendo as características do corpo hídrico receptor. Essa abordagem permite que o efluente original, mesmo acima dos padrões regulatórios, alcance conformidade por meio da diluição, assegurando a qualidade da água e a integridade do ambiente aquático. No entanto, é crucial complementar essa estratégia com medidas de prevenção e tratamento de efluentes na fonte, para promover práticas sustentáveis e minimizar a geração de contaminantes.

5.2 Osmose inversa da solução modelo de Na₂SO₄

5.2.1 Análise de infravermelho

Os resultados de caracterização da membrana, apresentados na Figura 9 e na Tabela 12 indicaram que as propriedades químicas e de transporte estão em conformidade com as expectativas. A análise do espectro de infravermelho revelou picos característicos da poliamida, como os estiramentos em 1662 e 1608 cm⁻¹, associados ao grupo CONH, e em 1542 cm⁻¹, correspondente ao grupo C – N (amida II). Quanto aos dados de hidrofobicidade e permeabilidade hidráulica, os valores obtidos também estão em acordo com a literatura científica e com as informações fornecidas pelo fabricante (DUPONT, 2023).

Figura 9 – Espectro do infravermelho da membrana comercial BW30.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Tabela 12 - Propriedades químicas e de transporte da membrana BW30.

Propriedade	Valor
Ângulo de contato com água (°)	70 ± 6
Permeabilidade hidráulica (l/hm ² bar)	4,32

Fonte: Autoria própria, 2023.

5.2.2 Testes com solução de sulfato

A fim de analisar o comportamento da membrana em solução de sulfato, inicialmente um experimento de osmose inversa foi conduzido utilizando uma solução de sulfato de sódio, sem interferentes, com uma concentração de 1000 mg/l e 2000 mg/l sendo assim apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Fluxo e coeficiente de rejeição da membrana comercial às soluções de sulfato.

Teor de sulfato (mg/l)	J (l/m ² h)	R(-)
1000	4,61	0,73
1500	1,92	0,94

Fonte: Autoria própria, 2023.

A observação de uma relação inversa entre o fluxo e a seletividade durante o experimento sugere que a queda no fluxo pode ser atribuída ao aumento da pressão osmótica da solução mais concentrada, resultando em uma menor força motriz efetiva para a permeação. Por outro lado, o aumento do fluxo na solução mais diluída em sulfato levou a uma menor taxa de rejeição, devido a um sistema menos polarizado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). No entanto, em ambas as condições, o tratamento por osmose inversa resultou em um permeado dentro da faixa permitida para descarte, com concentração de sulfato inferior a 250 mg/l, tal resultado é corroborado pelo estudo de Masson e colaboradores (2014) que partiram de uma solução de 1460 mg/l de sulfato e obtiveram resultados inferiores a 90 mg/l em diferentes tipos de membranas.

Com base nos resultados obtidos e em comparação com a literatura, é possível concluir que o tratamento utilizando membranas de osmose inversa comerciais é eficaz na redução do teor de sulfato no efluente. Isso sugere que a aplicação desse processo pode tornar viável tanto o descarte seguro quanto o reuso da água tratada, por exemplo, como água cinza, para outras aplicações no processo produtivo.

No entanto, é importante ressaltar a importância de um pré-tratamento do efluente para prevenir incrustações no sistema, as quais podem prejudicar a operação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

5.3 Troca iônica da solução modelo de Na₂SO₄

5.3.1 Umidade

Os valores obtidos na análise, estão demonstrados na Tabela 14. Esses dados fornecem informações importantes sobre o teor de umidade presente nas amostras analisadas, desempenhando um papel fundamental na compreensão das características físicas e químicas dos materiais estudados.

Tabela 14 – Teste de umidade da resina.

Umidade (%)	Referência
59,0 ± 1,0	Experimental
51,0 ± 3,0	Fabricante

Fonte: Autoria própria, 2023.

Os resultados obtidos, situando-se na faixa de 58-60% de umidade na resina, apresentam uma variação em relação ao valor de umidade inicialmente informado pelo fabricante, que variava de 48-54% (PUROLITE, 2023). Essa diferença sugere uma variação nas condições ambientais dos testes e de armazenamento do material.

5.3.2 Capacidade de troca iônica

Os testes de eficiência de troca aniônica oferecem resultados valiosos sobre a capacidade do material em remover íons específicos da solução. A realização desses testes práticos não apenas complementa os dados fornecidos pelo fabricante, mas também fornece uma base sólida para a seleção do material, garantindo que ele atenda de maneira eficaz e consistente aos requisitos específicos de sua aplicação. A partir da concentração inicial de 2000 mg/l, foi possível obter os resultados, mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Experimento capacidade de troca iônica.

Experimento	Concentração Final (mg/l)	Média (mg/l)
1	808	803 ± 7
2	798	
Capacidade de troca iônica informada pelo fabricante		mín. 1,30 eq/L
Capacidade de troca iônica medida		1,47 eq/L

Fonte: Autoria própria, 2023.

Relacionando esses valores com o volume inicial (100 ml) e final (93 ml), foi possível obter o valor de 1,47 equivalente/L (na forma de OH⁻) de capacidade de troca iônica da resina, sendo superior e conforme o valor fornecido pelo fabricante.

A diferença entre a capacidade de troca iônica informada pelo fabricante, estabelecida, citada na Tabela 4, e o valor obtido experimentalmente, é um aspecto

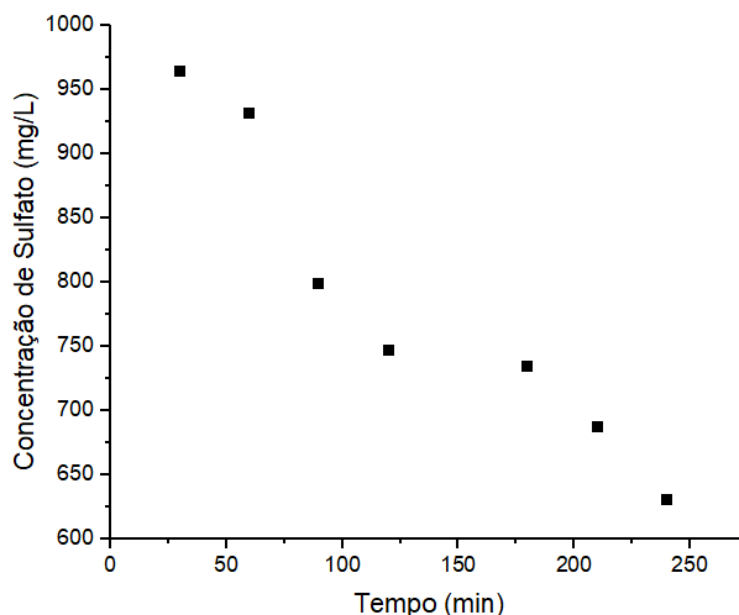
fundamental na avaliação de desempenho do adsorvente (PUROLITE, 2023). Os valores obtidos permitiram que fosse feito o dimensionamento de uma coluna de troca iônica para os experimentos, presentes no anexo C, a partir do material estudado (ABRÃO, 2014).

5.3.3 Ensaio de cinética

O ensaio de cinética de troca iônica em resinas desempenha um papel fundamental na investigação do comportamento da troca iônica de solutos. Este método fornece resultados essenciais sobre como a concentração de determinadas substâncias decresce ao longo do tempo durante um experimento estacionário em batelada.

De acordo com a Figura 10, é possível observar o decréscimo linear da concentração de sulfato no experimento realizado, partindo de uma solução contendo 1500 mg/l de sulfato. Além disso, uma remoção de sulfato de 58,4% é observada entre o início e equilíbrio do processo, indicando que a resina é uma boa alternativa para remoção desse soluto em efluentes.

Figura 10 – Ensaio de cinética de troca iônica.

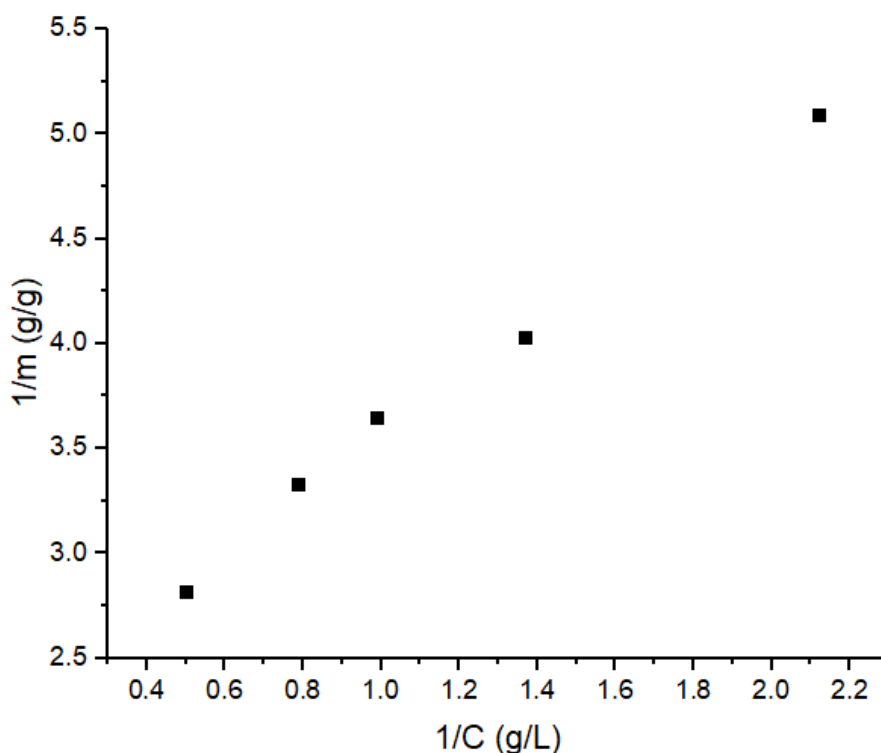


Fonte: Autoria própria, 2023.

5.3.4 Equilíbrio de troca iônica

Os resultados do experimento de equilíbrio de troca iônica, conforme demonstrado no gráfico da Figura 11, serão discutidos neste tópico. Foi feita a exclusão de pontos discrepantes do experimento para garantir a precisão dos resultados.

Figura 11 – Ensaio de equilíbrio de troca iônica.



Fonte: Autoria própria, 2023.

O valor de R^2 de 0,9936, indica que o mecanismo observado se encaixa ao proposto pela isoterma de adsorção de Langmuir. Além disso, a determinação dos parâmetros de mecanismo, como limite da adsorção em monocamada ($b = 0,4541$ grama de SO_4^{2-} por grama de resina aniônica) e valor da constante K (0,3328), contribuem para otimizar as condições operacionais e prever o desempenho da resina em diferentes cenários (MASEL, 1996).

5.4 Ensaio de troca iônica de solução de sulfato e metais

Submetendo a solução modelo ao processo de troca catiônica e aniônica foi possível avaliar a real eficiência das resinas de troca iônica em contato com uma solução modelo. A vazão observada no sistema foi de 1,998 L de solução por hora.

Conforme exibido na Tabela 16 os cátions cálcio, magnésio, alumínio e sódio foram submetidos à análise por espectrometria de emissão atômica. Os comprimentos de onda utilizados para análise foram 184,006 nm para cálcio, 279,553 nm para magnésio, 308,215 nm para alumínio e 589,592 nm para sódio.

Tabela 16 - Concentração de metais nos ensaios de troca iônica.

Experimento	Ca 184,006 (mg/l)	Mg 279,553 (mg/l)	Al 308,215 (mg/l)	Na 589,592 (mg/l)
1	99,10 ± 0,05	26,25 ± 0,03	130,06 ± 0,10	133,89 ± 0,06
2	135,10 ± 0,40	25,89 ± 0,02	148,80 ± 0,03	131,60 ± 0,20
3	113,90 ± 0,10	26,26 ± 0,02	160,60 ± 0,30	135,87 ± 0,07
4	114,02 ± 0,09	26,07 ± 0,01	157,40 ± 0,20	135,62 ± 0,07

Fonte: Autoria própria, 2024.

A partir de concentrações iniciais de $249,9 \pm 0,8$ mg/l de alumínio, 252 ± 3 mg/l de cálcio, 253 ± 1 mg/l de magnésio e 494 ± 5 mg/l de sódio, foi observada uma significativa redução de 38,74%, 54,70%, 89,64% e 72,70% desses cátions, respectivamente, após o tratamento de troca catiônica a qual o efluente foi submetido. A eficácia da resina Purolite C100 na remoção de cátions é validada pelo estudo conduzido por BARROS (2016), o qual avaliou a capacidade de remoção dos cátions Cr^{6+} e Fe^{3+} . Os resultados desse estudo destacam a efetividade da resina na remoção de cátions metálicos, fornecendo evidências de sua capacidade de troca iônica. Dessa forma, esse pré-tratamento se mostrou eficiente para facilitar etapas de purificação posteriores da solução modelo. Demais parâmetros de análise estão presentes no Anexo D.

Conforme evidenciado na Tabela 17 é observável uma redução na concentração de sulfato na solução tratada em comparação com a solução de alimentação.

Tabela 17 – Concentração de sulfato nos ensaios de troca iônica.

Ensaio	Concentração inicial (mg/l)	Concentração após tratamento (mg/l)	Remoção (%)
1	1499,7	1295,7	13,6
2	1506,6	1269,1	15,8
3	1530,1	1317,0	13,9
4	1530,1	1348,9	11,8

Fonte: Autoria própria, 2024.

Partindo de uma concentração inicial média de 1517 ± 16 mg/l de sulfato na solução, foi alcançada uma diminuição de 13,8% desse componente na corrente de saída do experimento. Este resultado ressalta a eficácia do processo de troca iônica na remoção de ânion da solução, implicando em uma significativa redução na concentração do íon após o tratamento (BATUBARA; SELVIANI; TURMUZI, 2018). Apesar da remoção significativa alcançada, é importante ressaltar que a concentração de sulfato na solução tratada ainda está distante dos limites impostos pela legislação, que estabelece um máximo de 250 mg/l de sulfato para águas destinadas a determinados fins, como descarte em efluentes. Após o processo de troca iônica, a concentração de sulfato na solução tratada (1310,4 mg/l) não atende a esses padrões regulatórios, destacando a necessidade de implementação de medidas adicionais para alcançar os níveis de qualidade exigidos.

5.5 Ensaio membrana da solução de sulfato e metais.

Os ensaios foram conduzidos diretamente, sem nenhum pré-tratamento, em um módulo de membrana. O experimento foi realizado em um módulo de permeação com uma área de superfície de $0,01368 \text{ m}^2$, sob uma pressão variando entre 1,2 a $1,6 \text{ kgf/cm}^2$. Durante os experimentos, foi obtida uma vazão de $0,0125 \text{ l/h}$, e o fluxo permeado foi de $0,9134 \text{ /m}^2\cdot\text{h}$. Esses valores fornecem informações importantes sobre a eficiência do processo de permeação da membrana no módulo experimental quando comparado aos valores obtidos em água.

As concentrações de sulfato obtidas no permeado do processo são apresentadas na Tabela 18, fornecendo uma descrição detalhada das quantidades desse composto encontradas após a etapa de osmose inversa.

Tabela 18 – Concentração média de sulfato dos ensaios com solução modelo.

Concentração inicial (mg/l)	Concentração final (mg/l)
1529,8	< 116,6

Fonte: Autoria própria, 2024.

O valor da concentração de sulfato no efluente tratado foi inferior ao limite de 250 mg/l estabelecido pela legislação brasileira, indicando um resultado satisfatório para a remoção de sulfato do efluente modelo em estudo. No entanto, o fluxo permeado do processo investigado ainda está aquém do valor teórico esperado (3 l/m². h). Isso se deve à presença de outros componentes na solução, o que eleva a pressão osmótica do meio. Como resultado, torna-se necessário um pré-tratamento dessa solução antes de passar pela membrana, a fim de reduzir essa pressão osmótica e, conseqüentemente, aumentar a vazão de permeado do processo. Essa estratégia visa otimizar o desempenho do sistema de membrana, garantindo uma eficiência adequada na purificação do efluente (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Além disso, outro fator fundamental no pré-tratamento de soluções para a condução de processos por membrana é a prevenção de incrustações e a redução da necessidade de limpezas frequentes da mesma. Conforme ilustrado na Figura 12, é possível observar incrustações na superfície da membrana, o que pode resultar na redução da eficiência de seletividade e permeabilidade. Essas incrustações podem ser causadas pela precipitação de sólidos dissolvidos presentes na solução, bem como por depósitos de materiais orgânicos ou inorgânicos. Para evitar esses problemas, é essencial realizar um pré-tratamento adequado da solução, que pode incluir a remoção de partículas suspensas, a redução da dureza da água e o controle do pH, entre outras medidas. Essas práticas visam prolongar a vida útil da membrana e garantir um desempenho ótimo do processo de separação por membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 12 - Fotografia da membrana após permeação.



Fonte: Autoria própria, 2024.

5.6 Ensaio troca iônica e membrana

Visando aumentar a vazão de recuperação do sistema de membranas, foi implementada uma abordagem combinada que integra os experimentos de troca iônica e osmose inversa. Nesse arranjo, a solução modelo que passava pelo sistema de troca iônica foi direcionada para alimentar o sistema de permeação por osmose inversa. Essa estratégia permite otimizar o processo de purificação, aproveitando os benefícios de ambas as técnicas. O experimento foi realizado em um módulo de permeação com a mesma área de superfície de $0,01368 \text{ m}^2$, sob uma pressão variando entre $0,9$ a $1,1 \text{ kgf/cm}^2$. Durante os experimentos, foi obtida uma vazão de $0,0023 \text{ l/h}$, e o fluxo permeado foi de $0,1706 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$.

Essa combinação sinérgica foi feita para propor uma maior eficiência global do sistema de membranas, promovendo uma recuperação mais eficaz dos recursos hídricos e melhorando a qualidade da água tratada. Entretanto, como indicado na Tabela 19, a concentração final do processo excede o limite estabelecido pela legislação brasileira e ultrapassa o valor obtido no experimento que utiliza apenas a membrana.

Tabela 19 - Concentração média de sulfato ensaio integrando a troca iônica e a osmose inversa.

Concentração inicial (mg/l)	Concentração final (mg/l)
1530,15	1053,19

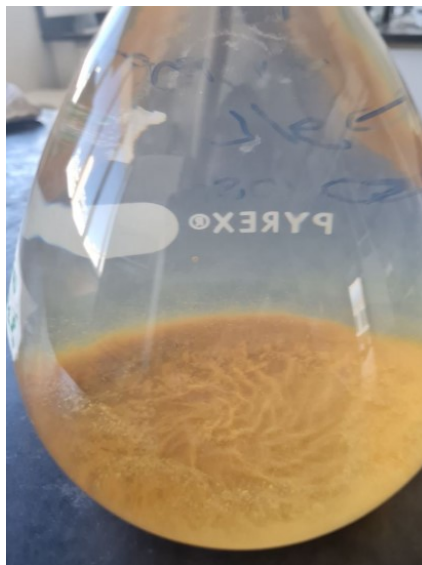
Fonte: Autoria própria, 2024.

O resultado inesperado do experimento pode ser justificado pela etapa de troca iônica com a resina A400, que gerou um precipitado no meio. Isso se deve ao fato de que a resina utilizada é uma resina de base forte, que libera íons hidroxila OH^- (POULUS, 2012).

Em relação ao sistema de membranas empregado, é fundamental considerar as possíveis variações ao longo do tempo, como a corrosão gradual dos componentes e potenciais falhas nas conexões do sistema, como fatores que podem explicar a ineficácia na remoção de sulfato após a etapa de troca iônica. Nesse contexto, a implementação de uma bomba de maior potência e uma reestruturação aprimorada do sistema são propostas como adaptações futuras potencialmente eficazes para que o processo de osmose inversa apresente o resultado esperado.

5.7 Análise qualitativa

Um teste qualitativo foi conduzido para observar o comportamento dos sais presentes no efluente modelo de mineração estudado em contato com íon hidroxila, que poderia ser utilizado para ajuste de pH e também ser proveniente da etapa de troca iônica. Para isso, foram preparadas soluções separadas contendo sais de ferro, sódio, alumínio, magnésio e cálcio, os quais estão frequentemente presentes em maior quantidade em efluentes minerários. Em cada uma das soluções foi adicionado NaOH 1 mol/L para avaliar a interação dos metais com a hidroxila. Os resultados dos testes estão apresentados na Tabela 20 e na Figura 13.

Figura 13 - Precipitado férrico em contato com hidroxila.

Fonte: Autoria própria, 2023.

Tabela 20 – Interação de sais metálicos com hidroxila.

Sal dissolvido	Precipitado formado	Solubilidade em água
Fe_2SO_4	Alaranjado $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Insolúvel
Na_2SO_4	Sem precipitado	-
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Branco $\text{Al}(\text{OH})_3$	Pouco solúvel
CaCl_2	Branco $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Pouco solúvel
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Branco $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Pouco solúvel

Fonte: Autoria própria, 2023.

Observou-se que entre os sais testados, o ferro apresentou a maior precipitação, devido à formação de um sal insolúvel em água. Por esse motivo, mesmo sendo o metal mais abundante no efluente de mineração, ele não foi utilizado na etapa modelo do trabalho. A precipitação dos sais de cálcio, magnésio e alumínio indicou que no processo de troca iônica, essa precipitação aumentou a pressão osmótica do meio e, conseqüentemente, dificultou o processo de separação de osmose inversa no sistema estudado.

5.8 Análise integrada dos resultados

No contexto da presente seção, será realizada uma avaliação abrangente dos dados obtidos ao longo deste estudo, referente ao tratamento de soluções contendo sulfato. O compilado de dados está presente na Tabela 21.

Tabela 21 - Concentrações iniciais e finais de sulfato nos experimentos.

Experimento	Solução de Na ₂ SO ₄			Solução modelo com metais		
	Inicial (mg/l)	Final (mg/l)	Remoção (%)	Inicial (mg/l)	Final (mg/l)	Remoção (%)
Precipitação	1500	750	50,0%	-	-	-
Troca iônica	1504	803	46,6%	1517	1308	13,8%
Membrana	1504	< 90,0	94,0%	1530	< 117	92,4%
Troca iônica + Membrana	-	-	-	1511	1053	30,3%

Fonte: Autoria própria, 2024.

Durante este estudo, foram conduzidos testes utilizando uma solução contendo exclusivamente sulfato de sódio como modelo. Inicialmente, na etapa de precipitação, não foi observada a remoção efetiva de sulfato pelo método proposto devido às condições inadequadas para a formação da etringita. Porém, a redução observada (50%) no meio foi causada pelo efeito diluição, da adição de soluções que não continham sulfato em sua composição, que aumentaram volume do meio e diminuíram a concentração desse soluto. No experimento de troca iônica, foi possível constatar uma remoção de 46,6% de sulfato dessa solução de Na₂SO₄, sugerindo a viabilidade da aplicação desse método para a remoção deste íon como um tratamento prévio de efluente. Posteriormente, ao aplicar diretamente a solução de sulfato em uma membrana de osmose inversa, os resultados foram promissores, com concentrações abaixo do limite de 250 mg/l estabelecido pela legislação brasileira.

Devido à ineficiência da precipitação, esta foi descartada, enquanto o experimento de troca iônica foi repetido utilizando uma solução contendo sulfato e íons metálicos interferentes, simulando um meio semelhante ao de um efluente de mineração. Nesse caso, a remoção de sulfato foi de 13,9%, porém inferior à observada na solução sem interferentes, devido à competição no processo de troca iônica. Os testes com a membrana também demonstraram resultados satisfatórios, porém, ao lidar com uma solução de

maior potencial osmótico, o fluxo permeado foi baixo e a presença de interferentes pode causar incrustações e danos no sistema a longo prazo.

Diante disso, foi proposta a combinação de processos, utilizando troca iônica com a membrana de osmose inversa. No entanto, este experimento mostrou-se ineficaz, resultando em uma concentração final de sulfato muito acima do limite estabelecido pela legislação e obtido nos experimentos anteriores. Esta problemática pode ser atribuída à precipitação liberada no meio durante o processo de troca iônica, no qual houve a presença de OH^- residual, e precipitação dos cátions. Além disso, à baixa capacidade da bomba para vencer a pressão osmótica do meio e possíveis vazamentos, corrosão e alterações no sistema ao longo do estudo também impactaram negativamente o resultado.

6 CONCLUSÕES

Os objetivos estabelecidos foram alcançados ao longo deste estudo. Foi possível investigar a remoção de sulfato de um efluente salino sintético modelo com 1500 mg/l para concentrações abaixo de 250 mg/l utilizando membranas de osmose inversa. Porém, a combinação de rotas de osmose inversa e troca iônica não se mostrou viável.

O estudo de cada rota (precipitação, osmose inversa e troca iônica) separadamente permitiu a avaliação de suas aplicações em combinação com os demais. A precipitação estudada se destacou como uma estratégia válida para o uso do efeito de diluição ao adicionar efluente menos concentrado. Essa proposta é empregada na gestão de efluentes industriais, como as drenagens ácidas de mina, misturando o efluente contaminado com água limpa para reduzir a concentração de poluentes. A aplicação direta da osmose inversa foi investigada como método para a remoção de sulfato, demonstrando uma eficácia significativa ao remover aproximadamente 90% deste íon do efluente inicial. Contudo, a limitação observada no baixo fluxo permeado durante o processo representa uma considerável preocupação associada a essa abordagem.

Nesse contexto, a troca iônica mostrou ser uma técnica válida para a redução de sulfato, partindo de uma concentração inicial de 1500 mg/l para concentrações de 1307 mg/l. No entanto, o precipitado formado nessa etapa, devido às interações dos metais com os íons hidroxila presentes no meio, apresentou-se como um fator negativo para a combinação com a etapa de osmose inversa posteriormente avaliada.

O tratamento de sulfato, a partir dos métodos propostos, em efluentes industriais enfrenta desafios significativos, incluindo a insolubilidade de metais em pH elevado, o aumento da pressão osmótica e interferências de outros íons na solubilidade. Estas características requerem estratégias de tratamento avançadas, como técnicas de precipitação seletiva, ajuste controlado de pH e processos de dessalinização eficientes. Além disso, a minimização da geração de efluentes com sulfato na fonte é crucial para mitigar esses desafios e promover práticas industriais mais sustentáveis. A continuidade desta linha de pesquisa é fundamental para o aperfeiçoamento e desenvolvimento de técnicas mais eficazes e sustentáveis para o tratamento de efluentes industriais contendo sulfato.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, são sugeridos os seguintes tópicos de estudo em trabalhos futuros:

(i) Determinação do número ideal de ciclos da resina: Investigar quantos ciclos de regeneração uma resina pode suportar antes de perder sua eficácia na remoção de sulfato.

(ii) Análise da curva de "breakthrough" (ruptura) da resina: Realizar estudos para determinar a capacidade de troca iônica da resina ao longo do tempo e identificar o ponto em que ocorre a saturação da resina e o sulfato começa a ser liberado no efluente tratado.

(iii) Testes prolongados de osmose inversa para avaliar incrustação: Conduzir testes por períodos mais longos com membranas de osmose inversa para avaliar o impacto da incrustação na permeabilidade da membrana e na eficiência da remoção de sulfato.

(iv) Otimização do fluxo permeado: Investigar técnicas para aumentar o fluxo permeado durante o processo de osmose inversa, visando melhorar a eficiência do processo e reduzir os custos operacionais.

(v) Tratamento do concentrado gerado pelo processo: Explorar alternativas para o tratamento e disposição responsável do concentrado gerado pelo processo de osmose inversa, considerando opções como evaporação, cristalização, reciclagem ou tratamento adicional para reduzir a carga de poluentes antes da disposição final.

8 REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Operações de Troca Iônica**. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 2014.
- AHMAR, M.; BISWAL, B. K.; HEYNDERICKX, P. M.; KIM, J.; KHANAL, S. K.; CHEN, G.; WU, D. Dynamic anaerobic membrane bioreactor coupled with sulfate reduction (SrDMBR) for saline wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 346, p. 126447, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126447>
- ALMASRI, D.; MAHMOUD, K. A.; ABDEL-WAHAB, A. Two-stage sulfate removal from reject brine in inland desalination with zero-liquid discharge. **Desalination**, v. 362, p. 52–58, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.008>
- ANDRADE, L. H.; AGUIAR, A. O.; PIRES, W. L.; MIRANDA, G. A.; TEIXEIRA, L. P. T.; ALMEIDA, G. C. C.; AMARAL, M. C. S. Nanofiltration and reverse osmosis applied to gold mining effluent treatment and reuse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 1, p. 93–107, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170341s20150082>
- APHA; AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23^a ed. Washington DC: APHA Press, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216>
- BARROS, M. A. **Remoção de íons Cr 6+ e Fe 3+ utilizando resina de troca iônica**. 2016. - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- BATUBARA, F.; SELVIANI, C.; TURMUZI, M. Adsorption kinetic in fixed-bed column using Purolite Resin A400 resin impregnated with Cu metal. *In*: 2018, **AIP Conference Proceedings**. : American Institute of Physics Inc., 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5042944>
- BENATTI, C. T.; TAVARES, C. R. G.; LENZI, E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 504–511, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.12.006>
- BORMA, L. D. S.; SOARES, P. S. M. S. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. *In*: **Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 244–295.

BOWELL, R. J. A review of sulfate removal options for mine waters. **International Mine Water Association**, Cardiff, 2004. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/242630869>

BRASIL. **Resolução CONAMA N° 20, de 18 de junho de 1986/S. l.]:** https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1986/res_conama_20_1986_revvd_classificacaoaguas_altrd_res_conama_274_2000_revvd_357_2005.pdf, 1986. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1986/res_conama_20_1986_revvd_classificacaoaguas_altrd_res_conama_274_2000_revvd_357_2005.pdf. Acesso em: 5 jul. 2023.

BRASIL. **Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005** Brasil: Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2005. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em: 4 out. 2022.

BRASIL. **Resolução DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO N° 888, de 04 de maio de 2021/S. l.]:** <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>, 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 5 jul. 2023.

CANADÁ. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Sulphate**. Canadá: Governo do Canadá, 1994. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-sulphate.html#General>. Acesso em: 9 out. 2022.

CHATLA, A.; ALMANASSRA, I. W.; ABUSHAWISH, A.; LAOUI, T.; ALAWADHI, H.; ATIEH, M. A.; GHAF FOUR, N. Sulphate removal from aqueous solutions: State-of-the-art technologies and future research trends. **Desalination**, v. 558, p. 116615, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116615>

CIMINELLI, V. S. T.; BARBOSA, F. A. R.; TUNDISI, J. G.; DUARTE, H. A. **Água e Biodiversidade N° 8**. Belo Horizonte: Química Nova na Escola, 2014. v. 8.

CUMMINS, P. M.; ROCHFORT, K. D.; O'CONNOR, B. F. Ion-Exchange Chromatography: Basic Principles and Application. *In: Protein Chromatography*. [S.

l.: s. n.]. p. 209–223. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6412-3_11. Acesso em: 15 fev. 2023.

DE ALMEIDA, R. **Recuperação hidrometalúrgica de metais de drenagem ácida de minas por precipitação seletiva**. 2010. - UFRS, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/37391>. Acesso em: 14 fev. 2023.

DÖRING, T.; AIGNER-WALDER, B. The Limits to Growth — 50 Years Ago and Today. **Intereconomics**, v. 57, n. 3, p. 187–191, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10272-022-1046-5>

DOU, W.; ZHOU, Z.; JIANG, L. M.; JIANG, A.; HUANG, R.; TIAN, X.; ZHANG, W.; CHEN, D. Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation: Magnesium ion inhibition and process optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 196, p. 518–526, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.054>

DUPONT. **DUPONT**. [s. l.], 2023. Disponível em: <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/RO-FilmTec-BW30-PRO-400-PDS-45-D03742-en.pdf>. Acesso em: 6 dez. 2023.

DWA. Department of Water Affairs and Forestry², África do Sul: Guia de qualidade da água, 1996. Disponível em: [https://www.iwa-network.org/filemanager-uploads/WQ_Compndium/Database/Future_analysis/079.pdf](https://www.iwa-network.org/filemanager/uploads/WQ_Compndium/Database/Future_analysis/079.pdf). Acesso em: 9 out. 2022.

FERREIRA, B. C.; LIMA, R. M; LEÃO, V. A. Sulfate removal from industrial effluents by precipitation. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 361–368, 2011.

GANDY, C. J.; GRAY, N. D.; MEJEHA, O. K.; SHERRY, A.; JARVIS, A. P. Use of propionic acid additions to enhance zinc removal from mine drainage in short residence time, flow-through sulfate-reducing bioreactors. **Journal of Environmental Management**, v. 327, p. 116862, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116862>

GOGOI, H.; LEIVISKÄ, T.; RÄMÖ, J.; TANSKANEN, J. Acid mine drainage treatment with novel high-capacity bio-based anion exchanger. **Chemosphere**, v. 264, p. 128443, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128443>

GROSSI, L. B.; MAGALHÃES, N. C.; ARAÚJO, B. M.; DE CARVALHO, F.; ANDRADE, L. H.; AMARAL, M. C. S. Water conservation in mining industry by integrating pressure-oriented membrane processes for nitrogen-contaminated wastewater

- treatment: Bench and pilot-scale studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104779>
- GUIMARÃES, D.; LEÃO, V. A. Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 209–215, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.071>
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HAHN, M. B.; SCHNEIDER, I. A. **Previsão da geração da drenagem ácida de minas em um depósito de rejeitos de carvão, baseada no balanço de massa do enxofre**. [S. l.: s. n.].
- HAO, O. J.; CHEN, J. M.; HUANG, L.; BUGLASS, R. L. Sulfate-reducing bacteria. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 2, p. 155–187, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643389609388489>
- HOSSEINI, S. M.; AMINI, S. H.; KHODABAKHSHI, A. R.; BAGHERIPOUR, E.; VAN DER BRUGGEN, B. Activated carbon nanoparticles entrapped mixed matrix polyethersulfone based nanofiltration membrane for sulfate and copper removal from water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 82, p. 169–178, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.11.017>
- INCE M, K. I. O. **Waste Water**. [s. l.], 2022. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/81469>. Acesso em: 15 fev. 2023.
- JIAO, Y.; ZHANG, C.; SU, P.; TANG, Y.; HUANG, Z.; MA, T. A review of acid mine drainage: Formation mechanism, treatment technology, typical engineering cases and resource utilization. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 170, p. 1240–1260, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.12.083>
- JIN, Y.; LEE, J.; GWAK, G.; CHUNG, C. M.; CHOI, J. W.; CHO, K.; HONG, S. W. Sequential combination of nanofiltration and ettringite precipitation for managing sulfate-rich brines. **Environmental Research**, v. 187, p. 109693, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2020.109693>. Acesso em: 8 set. 2022.
- KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B. Evaluation of charcoal ash nanoparticles pollutant removal capacity from acid mine drainage rich in iron and sulfate. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, p. 119720, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119720>

LARRAGUIBEL, A.; NAVARRETE-CALVO, A.; GARCÍA, S.; ARMIJOS, V. F.; CARABALLO, M. A. Exploring sulfate and metals removal from Andean acid mine drainage using CaCO₃-rich residues from agri-food industries and witherite (BaCO₃). **Journal of Cleaner Production**, v. 274, p. 123450, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123450>

LOPEZ, J.; REIG, M.; GIBERT, O.; VALDERRAMA, C.; CORTINA, J. L. Evaluation of NF membranes as treatment technology of acid mine drainage: metals and sulfate removal. **Desalination**, v. 440, p. 122–134, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.03.030>

MARASCA, P. M. **Obtenção e caracterização físico-química de membranas poliméricas de etilcelulose incorporadas com liga de selênio-fósforo para ensaio de atividade fotocatalítica**. 2023. - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2023.

MARTON, J. M. **Avaliação de um sistema contínuo composto por colunas de carvão ativo e resinas de troca iônica para o tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar**. 2005. - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**. New York • Chichester • Brisbane • Toronto • Singapore: WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, 1996.

MASINDI, V.; FOTEINIS, S.; RENFORTH, P.; NDIRITU, J.; MAREE, J. P.; TEKERE, M.; CHATZISYMEON, E. **Challenges and avenues for acid mine drainage treatment, beneficiation, and valorisation in circular economy: A review**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2022.106740>

MASSON, I.; LEMOS, F. **Tratamento de Efluentes Empregando Membranas Filtrantes – Remoção de Sulfatos**. [S. l.: s. n.].

MOLKE, A. S. **Remoção de sulfato a partir de efluente industrial, por meio de precipitação**. 2019. - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2019.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Second ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

MUNIEWEG, F. R.; SANTOS, M.; ALEXANDRE, V.; SEGUNDO, G.; CAIO, ; DA, C.; SOUZA, N.; MÔNICA, ; CAVALCANTI, T.; JOSÉ, ;; SILVA, N. Dimensionamento

de sistema de osmose reversa para purificação de águas contaminadas por resíduos minerais. **I Encontro Nacional de Desastres**, 2018.

MYNENI, S. C. B.; TRAINA, S. J.; LOGAN, T. J. **Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca-OH-Al-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K**. **Chemical Geology**. [S. l.: s. n.].

NAVAMANI KARTIC, D.; ADITYA NARAYANA, B. C. H.; ARIVAZHAGAN, M. Removal of high concentration of sulfate from pigment industry effluent by chemical precipitation using barium chloride: RSM and ANN modeling approach. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 69–76, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.017>

NOGUEIRA, B. G.; GONÇALVES, B. J. A.; CREN, E. C.; FIGUEIREDO, K. C. S. ADSORPTION OF ACETONE, BUTANOL, AND ETHANOL IN ACTIVATED CARBON AIMING THE SEPARATION OF ORGANICS FROM DILUTED AQUEOUS SOLUTIONS. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 16, n. 4, p. 141–147, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.5419/bjpg2022-0011>

NOGUEIRA, E. W.; GOUVÊA DE GODOI, L. A.; MARQUES YABUKI, L. N.; BRUCHA, G.; ZAMARIOLLI DAMIANOVIC, M. H. R. Sulfate and metal removal from acid mine drainage using sugarcane vinasse as electron donor: Performance and microbial community of the down-flow structured-bed bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 330, p. 124968, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124968>

ONU. **Objetivo de desenvolvimento sustentável**. [s. l.], 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 9 out. 2022.

PAQUES. **PAQUES SULFATEQ**. [s. l.], 2022. Disponível em: <https://en.paques.nl/products/other/sulfateq>. Acesso em: 9 nov. 2022.

PINO, L.; VARGAS, C.; SCHWARZ, A.; BORQUEZ, R. Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 114–125, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.070>

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS. **Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos**. [s. l.], 2023. Disponível em:

http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=57&Itemid=206. Acesso em: 15 fev. 2023.

POULUS, S. S. **Treatment of the Industrial Water Using Ion Exchange**. [S. l.: s. n.].

PRATINTHONG, N.; SANGCHAN, S.; CHIMUPALA, Y.; KIJJANAPANICH, P. Sulfate removal from lignite coal mine drainage in Thailand using ettringite precipitation.

Chemosphere, v. 285, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131357>

PROSSER, I.; WOLF, L.; LITTLEBOY, A. **Water: Science and Solutions**. Melbourne: CSIRO, 2011.

PUBCHEM. PubChem. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em: 21 maio 2024.

PUROLITE. **Resina Aniônica Purolite A400**. [s. l.], 2023. Disponível em:

<https://www.lojameufiltro.com.br/elementos-filtrantes/resinas/resina-anionica-purolite-a400-1-litro>. Acesso em: 4 mar. 2023.

PUROLITE. **Resina Catiônica Purolite C100**. [s. l.], 2024. Disponível em:

<https://www.lojameufiltro.com.br/elementos-filtrantes/resinas/resina-cationica-purolite-c100-1-litro>. Acesso em: 10 jan. 2024.

RAHMAN, M. T.; KAMEDA, T.; MIURA, T.; KUMAGAI, S.; YOSHIOKA, T.

Removal of sulfate from wastewater via synthetic Mg–Al layered double hydroxide: An adsorption, kinetics, and thermodynamic study. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 98, n. 11, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100185>

RICCI, B. C.; FERREIRA, C. D.; AGUIAR, A. O.; AMARAL, M. C. S. Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 11–21, 2015.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.08.040>

RUNTTI, H.; TOLONEN, E. T.; TUOMIKOSKI, S.; LUUKKONEN, T.; LASSI, U.

How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment—A review of potential methods. **Environmental Research**, v. 167, p. 207–222, 2018.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.018>

SARTI, A.; POZZI, E.; CHINALIA, F. A.; ONO, A.; FORESTI, E. Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater.

Process Biochemistry, v. 45, n. 2, p. 164–170, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.09.002>

SINGH, R.; KUMAR, A.; KIRROLIA, A.; KUMAR, R.; YADAV, N.; BISHNOI, N. R.; LOHCHAB, R. K. Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study.

Bioresource Technology, v. 102, n. 2, p. 677–682, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.041>

STEFAN, E. **Disponibilidade hídrica e água de reúso: Uma nova abordagem para a gestão de recursos hídricos em bacias urbanas**. 2019. - UFPR, Curitiba, 2019.

SWANEPOEL, H. **Sulphate removal from industrial effluents through barium sulphate precipitation**. 2011. - North West University, Potchefstroom, 2011.

TAIT, S.; CLARKE, W. P.; KELLER, J.; BATSTONE, D. J. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallisation. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 762–772, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.008>

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **X-Ray Diffraction Resources**. [s. l.], 2024a. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/oes-xrd-xrf-analysis/x-ray-diffraction/resources.html>. Acesso em: 2 mar. 2024.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry**. [s. l.], 2024b.

TIAN, X.; ZHOU, Z.; XIN, Y.; JIANG, L.-M.; ZHAO, X.; AN, Y. A novel sulfate removal process by ettringite precipitation with aluminum recovery: Kinetics and a pilot-scale study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p. 572–580, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.032>

TOLONEN, E.-T.; HU, T.; RÄMÖ, J.; LASSI, U. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.053>

US EPA. **Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Sulfate** Estados Unidos: U. S. Environmental Protection Agency, 2003. Disponível em: www.epa.gov/safewater/ccl/pdf/sulfate.pdf

- VERCELLINO, R. A.; SALEMI, L. F.; ANDRADE, T. M. B.; SILVA, R. W. C.; VIDAS, N. B.; CAMARGO, P. B. Efluentes de Estação de Tratamento de Esgoto: Efeito Sobre a Qualidade de Água de Um Rio de Pequeno Porte. **Nativa**, v. 3, n. 2, p. 131–134, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.14583/2318-7670.v03n02a10>
- VIRPIRANTA, H.; TASKILA, S.; LEIVISKÄ, T.; VEPSÄLÄINEN, J.; RÄMÖ, J.; TANSKANEN, J. Biological sulfate removal with low-cost carbon sources using cold-acclimated bacteria. **Journal of Water and Climate Change**, v. 12, n. 8, p. 3544–3557, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wcc.2021.350>
- WANG, J.; LONG, Y.; YU, G.; WANG, G.; ZHOU, Z.; LI, P.; ZHANG, Y.; YANG, K.; WANG, S. A Review on Microorganisms in Constructed Wetlands for Typical Pollutant Removal: Species, Function, and Diversity. **Frontiers in Microbiology**, v. 13, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.845725>
- WEN, T.; ZHAO, Y.; ZHANG, T.; XIONG, B.; HU, H.; ZHANG, Q.; SONG, S. Effect of anions species on copper removal from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. **Chemosphere**, v. 230, p. 127–135, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.04.213>. Acesso em: 8 set. 2022.
- WEPA, W. E. P. in A. **Environmental quality standards for water and effluent standards**[S. l.]: <https://www.wepa-db.net/policies/law/laos/standards.htm>, 2013. Disponível em: <https://www.wepa-db.net/policies/law/laos/standards.htm>. Acesso em: 14 fev. 2023.
- WHO WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Fourth edition incorporating the first and second addenda Guidelines for drinking-water quality**[S. l.: s. n.] Disponível em: <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/water-sanitation-and-health/water-safety-and-quality/drinking-water-quality-guidelines>. Acesso em: 4 out. 2022.
- ZAK, D.; HUPFER, M.; CABEZAS, A.; JURASINSKI, G.; AUDET, J.; KLEEBERG, A.; MCINNES, R.; KRISTIANSEN, S. M.; PETERSEN, R. J.; LIU, H.; GOLDHAMMER, T. Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation. **Earth-Science Reviews**, v. 212, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103446>

ANEXO A – Análises de Sulfato

A.1 Sólidos totais dissolvidos

A análise de sólidos totais dissolvidos, embora apresente uma baixa especificidade quando aplicada a soluções contendo múltiplos elementos, destaca-se como uma ferramenta robusta quando direcionada a soluções de apenas um componente, como o caso do estudado, sulfato de sódio. Em contextos nos quais se busca a quantificação precisa de uma única substância, essa técnica demonstra eficácia ao permitir a mensuração da diferença de massa entre a solução inicial e a solução final (APHA, 2022).

A singularidade e a simplicidade da composição química na presença exclusiva de sulfato de sódio possibilitam uma análise mais direcionada e confiável, revelando-se valiosa para estudos que demandam a avaliação precisa de variações na concentração desta substância específica. No presente trabalho, testes de permeação com membrana, contendo soluções com apenas sulfato de sódio, tiveram suas concentrações medidas por esse método (APHA, 2022).

A.2 Análise de sulfato

A análise de sulfato por métodos clássicos pode enfrentar desafios significativos. O método de turbidimetria para análise de sulfato, por exemplo, demanda um tempo considerável para a conclusão de cada análise. Além disso, a necessidade de várias etapas de preparação adicionais prolonga ainda mais o processo, resultando em impactos na eficiência laboratorial.

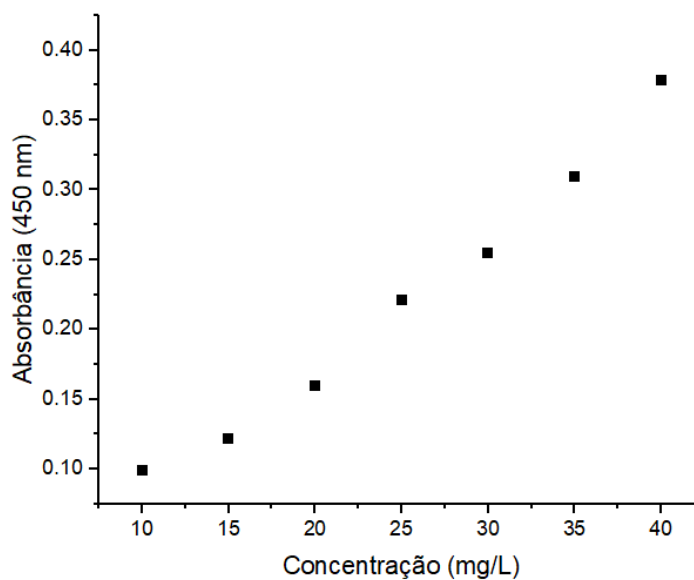
Os experimentos foram executados em duplicata, conforme mostrado na Tabela 22, de forma minuciosa, contribuindo para a reprodutibilidade dos resultados. A qualidade e consistência dos resultados obtidos destacam a robustez desse método tradicional.

Tabela 22 - Curva de calibração de sulfato.

Concentração (mg/l)	Ensaio 1 (Absorbância)	Ensaio 2(Absorbância)	Média (Absorbância)
10,00	0,101	0,096	0,099 ± 0,004
15,00	0,120	0,123	0,122 ± 0,002
20,00	0,151	0,168	0,160 ± 0,012
25,00	0,204	0,238	0,221 ± 0,024
30,00	0,255	0,254	0,255 ± 0,001
35,00	0,290	0,328	0,309 ± 0,027
40,00	0,384	0,373	0,379 ± 0,008

Fonte: Autoria própria, 2023.

Apesar do tempo envolvido, esse método clássico oferece resultados de alta qualidade ($R^2=0,9829$) e reprodutibilidade, conforme mostrado na Figura 14, que mostra uma das curvas de calibração feitas ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Figura 14 - Curva de calibração de sulfato.

Fonte: Autoria própria, 2023.

ANEXO B – Parâmetros DRX

Equipamento: Empryean da marca PANalytical
Operator Administrator
Raw Data Origin XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis Gonio
Start Position [$^{\circ}2\theta$] 3,0300
End Position [$^{\circ}2\theta$] 89,9700
Step Size [$^{\circ}2\theta$] 0,0600
Scan Step Time [s] 1,0000
Scan Type Continuous
Offset [$^{\circ}2\theta$] 0,0000
Divergence Slit Type Fixed
Divergence Slit Size [$^{\circ}$] 0,4354
Specimen Length [mm] 10,00
Receiving Slit Size [mm] 0,1900
Measurement Temperature [$^{\circ}\text{C}$] 25,00
Anode Material Cu
Intended Wavelength Type K-Alpha
K-Alpha1 [\AA] 1,54060
K-Alpha2 [\AA] 1,54443
K-Beta [\AA] 1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio 0,50000
Generator Settings 35 mA, 35 kV
Diffractometer Type 0000000011096941
Diffractometer Number 0
Goniometer Radius [mm] 240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] 100,00
Incident Beam Monochromator No
Spinning No

ANEXO C – Dimensionamento da coluna

Dado do fabricante: 680-710 kg/m³

Dado medido: Fator b Langmuir (0,4541)

Cada grama de resina aniônica remove 0,4541 g de SO₄²⁻.

Projetando a remoção de sulfato de um litro da solução modelo (1,5000 g de SO₄²⁻/L).

0,4541 g de SO₄²⁻. ↔ 1 g de resina

1,5000 g de SO₄²⁻. ↔ x g de resina

$$x = \frac{1,5000 * 1}{0,4541}$$

$$x = 3,30 \text{ g de resina}$$

Para obter o volume de resina necessário para remoção de sulfato proposta basta dividir a massa obtida pela densidade informada pelo fabricante.

$$3,30 \text{ g de resina} : 0,68 \text{ g de resina/cm}^3 = 4,85 \text{ cm}^3 \text{ de resina}$$

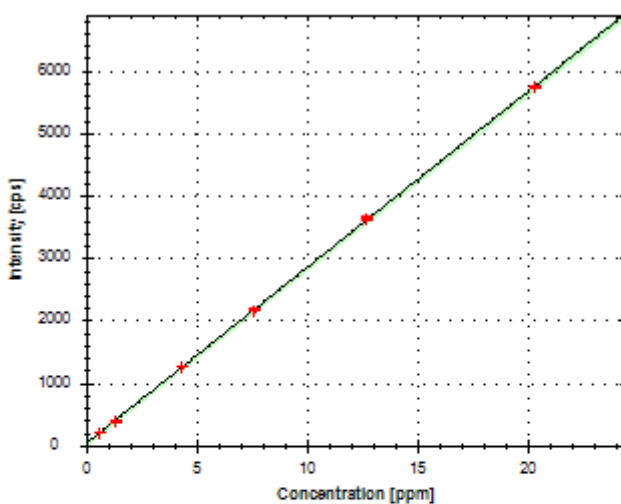
Com base no volume obtido, foi viável preencher a coluna de troca iônica utilizada, levando em consideração a capacidade de remoção da resina. Ao garantir um valor superior a 4,85 cm³, a remoção proposta poderia ser alcançada.

ANEXO D – Análises de Metais

Tabela 23 - Curva de calibração cálcio.

Ca 184,006 (Axial)		
Padrões	Concentração Preparada (mg/l)	Concentração medida (mg/l)
Padrão 1	0,610	0,582 ± 0,001
Padrão 2	1,280	1,262 ± 0,029
Padrão 3	4,330	4,353 ± 0,024
Padrão 4	7,624	7,579 ± 0,066
Padrão 5	12,660	12,801 ± 0,123
Padrão 6	20,336	20,262 ± 0,054

Figura 15 - Curva de calibração cálcio.

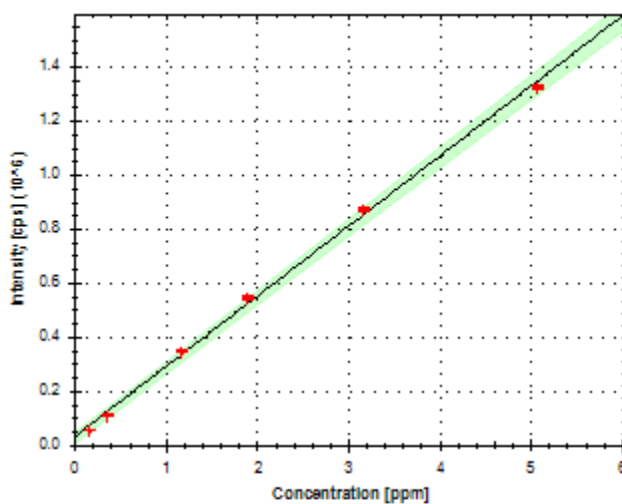


f(x) = b*x + a				
Paramete	Value	Confidence Del	StdErr	Rel. StdEr
b	281.260	+/-2.165	1.412	0.502
a	32.640	+/-22.583	14.729	45.126
R ²	1.000			
BEC	0.116 ppm			
IDL(LOD)	NaN ppm			
RSE	2.506 %			

Tabela 24 - Curva de calibração magnésio.

Mg 279,553 (Axial)		
Padrões	Concentração Preparada (mg/l)	Concentração medida (mg/l)
Padrão 1	0,166	0,092 ± 0,003
Padrão 2	0,348	0,305 ± 0,006
Padrão 3	1,178	1,217 ± 0,015
Padrão 4	1,902	1,985 ± 0,028
Padrão 5	3,158	3,237 ± 0,025
Padrão 6	5,073	4,989 ± 0,03

Figura 16 - Curva de calibração magnésio.



f(x) = b*x + a				
Paramete	Value	Confidence Del	StdErr	Rel. StdEr
b	259,047.6	+/-8,105.339	5,286.551	2.041
a	30,057.92	+/-21,152.270	13,796.15	45.899
R ²	0.998			
BEC	0.116 ppm			
IDL(LOD)	NaN ppm			
RSE	23.453 %			

Tabela 25 - Curva de calibração alumínio.

Al 308,215 (Radial)		
Padrões	Concentração Preparada (mg/l)	Concentração medida (mg/l)
Padrão 1	0,493	0,441 ± 0,006
Padrão 2	1,035	0,955 ± 0,022
Padrão 3	3,501	3,330 ± 0,042
Padrão 4	6,011	6,269 ± 0,073
Padrão 5	9,982	10,240 ± 0,09
Padrão 6	16,034	15,820 ± 0,329

Figura 17 - Curva de calibração alumínio.

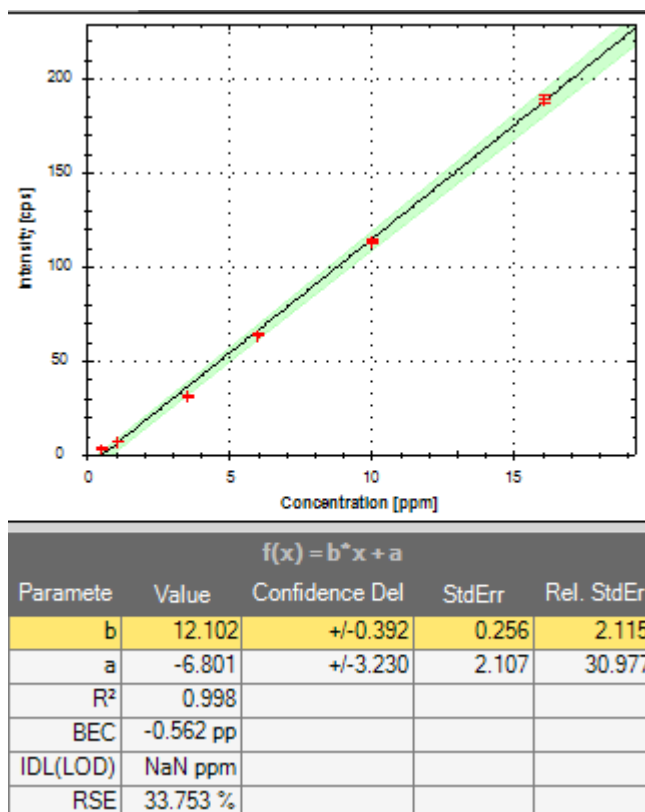
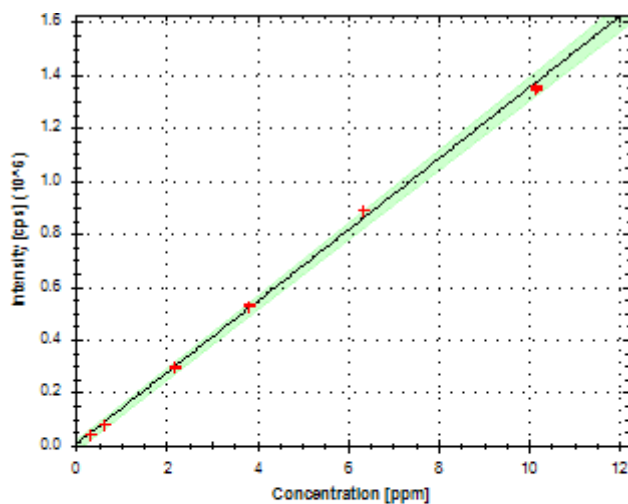


Tabela 26 - Curva de calibração sódio.

Na 589,592 (Axial)

Padrões	Concentração Preparada (mg/l)	Concentração medida (mg/l)
Padrão 1	0,308	0,256 ± 0,001
Padrão 2	0,647	0,571 ± 0,005
Padrão 3	2,189	2,162 ± 0,021
Padrão 4	3,807	3,885 ± 0,021
Padrão 5	6,322	6,571 ± 0,007
Padrão 6	10,155	9,983 ± 0,065

Figura 18 - Curva de calibração sódio.



f(x) = b*x + a				
Paramete	Value	Confidence Del	StdErr	Rel. StdEr
b	134,703.2	+/-3,996.197	2,606.442	1.935
a	3,232.190	+/-20,821.865	13,580.65	420.169
R ²	0.999			
BEC	0.024 ppm			
IDL(LOD)	NaN ppm			
RSE	10.604 %			