

ESTUDO DE REUSO DE ÁGUA INDUSTRIAL APÓS REMOÇÃO DE METAIS PESADOS E ÍONS SULFATOS

Luiz Fernando Martins Bandeira
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Ramon Veras Veloso de Araújo
Orientador, Eng. de Minas, M.Sc

Flávio de Almeida Lemos
Orientador, Eng. Químico, M.Sc

RESUMO

O atual processo de tratamento de efluentes praticado pela Companhia Mineira de Metais (CMM), envolve a precipitação seletiva dos metais em duas faixas de pH e posterior adição de sulfeto de sódio.

Apesar dessa metodologia ser eficiente na remoção dos metais pesados, contidos nos efluentes, atendendo às legislações do Órgão Ambiental local, tal processo não é capaz de remover satisfatoriamente

os íons de Mg e SO_4^{2-} , de forma a possibilitar o reuso desse efluente na unidade industrial.

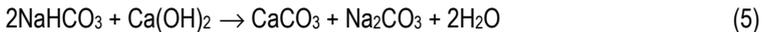
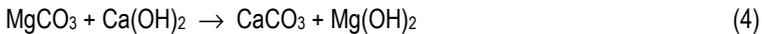
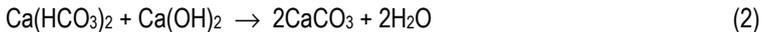
O presente estudo mostra que a técnica de precipitação, juntamente com a nanofiltração, são capazes de produzir um efluente que pode ser reciclado na produção de zinco eletrolítico, diminuindo assim a necessidade de captação de água do Rio São Francisco.

1. INTRODUÇÃO

Muitas usinas de zinco eletrolítico têm sérios problemas com o magnésio dissolvido em seus licores de processo. O incremento na concentração de magnésio no eletrólito resulta na elevação do consumo de energia no processo de eletrólise⁽¹⁾.

Por outro lado, efluentes de unidades industriais contendo metais pesados, tais como Cd, Cu, Pb, Hg e Fe, são geralmente tratados através de neutralização e precipitação com cal, adição de peróxido, troca iônica e membranas filtrantes para reduzir as concentrações de metais.

No método de precipitação química, as reações que ocorrem quando a cal é adicionada a um efluente contendo sais de cálcio e magnésio estão representadas abaixo:



Observa-se que o CO₂ (reação 1), embora não seja considerado como um agente causador da dureza, irá consumir a cal na proporção da sua concentração na água, devendo portanto ser considerado nos cálculos para a determinação da quantidade de cal requerida. Similarmente, o bicarbonato de sódio, ou alcalinidade do sódio (reação 5), se presente, não faz parte da dureza, contudo, consumirá cal, uma vez que está incluso na alcalinidade total.

A rota de precipitação empregada pela Companhia Mineira de Metais (CMM) envolve o uso de CaO nos condicionamentos necessários às etapas de

precipitação de zinco e de metais pesados residuais, portanto, optou-se por utilizá-lo nos testes de precipitação química do magnésio por apresentar um baixo custo.

A Figura 1 mostra um diagrama de solubilidade de hidróxidos em água a 25°C que relaciona a concentração dos íons metálicos com o pH. Observa-se que quanto mais baixa a concentração do íon, maior deverá ser o valor do pH para a sua completa remoção do efluente. Paralelamente, constata-se que a precipitação do magnésio se inicia em valores de pH próximos a 9,0, se tornando significativa na faixa de pH entre 10,0 e 10,5.

Pode-se verificar também, que os íons de cálcio só precipitam na forma de hidróxido em faixas mais alcalinas e em concentrações mais elevadas. Portanto, esses íons irão permanecer em solução na forma de sulfato.

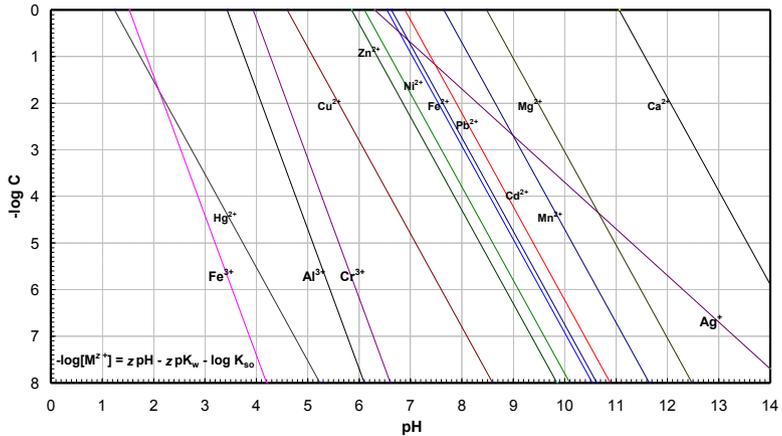


Figura 1 - Diagrama de solubilidade de hidróxidos em água a 25°C.

A nanofiltração é uma técnica inovadora no tratamento de água potável e efluentes industriais. Os sistemas de nanofiltração requerem uma faixa de pressão de operação menor do que a empregada na osmose reversa, tornando significativamente menores os custos globais do processo de tratamento⁽³⁾.

O mecanismo de rejeição de íons por membranas de nanofiltração é um processo complexo envolvendo diversas variáveis, tais como: a repulsão eletrostática entre as cargas da membrana e do soluto, distribuição do tamanho de poros da membrana, diferença na difusividade e solubilidade, etc⁽⁴⁾.

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo a remoção de íons de Mg^{2+} e SO_4^{2-} águas residuais oriundas da planta de produção de zinco da Companhia Mineira de Metais (CMM), de forma a permitir o reaproveitamento desta água residual tratada como água industrial e conseqüentemente, diminuir a necessidade de água nova no processo produtivo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1) Ensaios de precipitação

Nos testes de precipitação, foram utilizados 300mL de efluente e quantidades variadas de óxido de cálcio em relação à quantidade estequiométrica necessária. Foi estudada a influência da adição de óxido de cálcio empregando-se a quantidade estequiométrica necessária e com excesso de 10%, 20%, 30% , 40% e 50%. O tempo de residência foi de 15 minutos e a velocidade de agitação de 400 rpm. A Figura 2 mostra a aparelhagem utilizada nos ensaios de precipitação.



Figura 2 – Aparelhagem utilizada nos ensaios de precipitação

3.2) Ensaio com membranas filtrantes

Os testes foram realizados no Laboratório de Membranas do Instituto de Energia Nuclear (IEN), em célula de permeação por agitação, com fluxo tipo “dead-end”, fabricada pela Millipore modelo Amicon 8400, em pressão de 5,0 bar. Foram empregadas membranas planas fornecidas pela Osmonics da linha Sepa tipo YMHLS1905, YMDLS1905 e . YMDKSP1905.

A Figura 3 mostra a aparelhagem usada nos ensaios com membranas poliméricas comerciais visando reduzir a concentração de íons sulfatos e cálcio. A pressão foi ajustada no valor de 5 bar, uma vez que a célula suporta no máximo uma pressão de 5,3 bar.



Figura 3 – Aparelhagem utilizada nos ensaios com célula de permeação por agitação utilizando membranas filtrantes

3.3) Análises Químicas

As concentrações dos metais foram determinadas empregando a técnica de espectrometria de absorção atômica realizadas pela Coordenação de Análises Mineraias (COAM/CETEM). A determinação da concentração dos íons de sulfato foi realizada por gravimetria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de precipitação química foram realizados com cal virgem, visto que o hidróxido de sódio, além de apresentar um custo mais elevado, aumenta a concentração de íons sódio no eletrólito, o que é prejudicial à etapa de eletrólise da produção de zinco. O hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$) poderia ser outra opção, contudo apresenta um custo mais elevado.

Nos ensaios de precipitação foi utilizado um efluente industrial que apresentava a seguinte composição: $[Ca]= 518 \text{ mg/L}$, $[Mg]=1900\text{mg/L}$, $[Cd]= 3,20 \text{ mg/L}$, $[Pb]= 0,20 \text{ mg/L}$

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de precipitação utilizando-se óxido de cálcio. Verifica-se na referida tabela uma considerável redução da concentração de íons magnésio e dos metais pesados (Cd e Pb), bem como pode ser notado, que o aumento do consumo de cal e, conseqüentemente a elevação dos valores de pH, fez com que houvesse um incremento na remoção dos íons Mg e Cd.

Os valores constantes de remoção dos íons de chumbo se devem ao valor limite de detecção para esse metal no aparelho utilizado que se situa em valores superiores a 0,1ppm. O processo de precipitação química mostrou-se eficiente na remoção dos íons Mg e Cd, contudo a concentração de íons sulfatos permaneceu na faixa de 4500 ppm a 1900 ppm, uma vez que o cálcio não precipita na forma de hidróxido nas condições operacionais utilizadas. Tal fato, inviabiliza o reuso do efluente em alguns pontos da unidade industrial.

Tabela 1– Resultados obtidos nos ensaios de precipitação

Consumo Específico (Kg CaO/m ³ efluente)	pH	Composição do Efluente (mg/l)			Eficiência do Processo (%)		
		Mg	Cd	Pb	Mg	Cd	Pb
4,60	10,0	734	0,07	<0,05	61,4	97,8	75,0
5,03	10,5	656	0,05	<0,05	65,5	98,4	75,0
5,53	11,0	380	0,03	<0,05	80,0	99,0	75,0
5,97	11,5	373	0,03	<0,05	80,4	99,0	75,0
6,43	12,0	93	0,02	<0,05	95,1	99,4	75,0
6,90	12,5	0,28	0,02	<0,05	99,9	99,4	75,0

A Figura 4 apresenta a variação da concentração dos íons de Mg²⁺ e SO₄²⁻ em função da variação dos valores de pH.

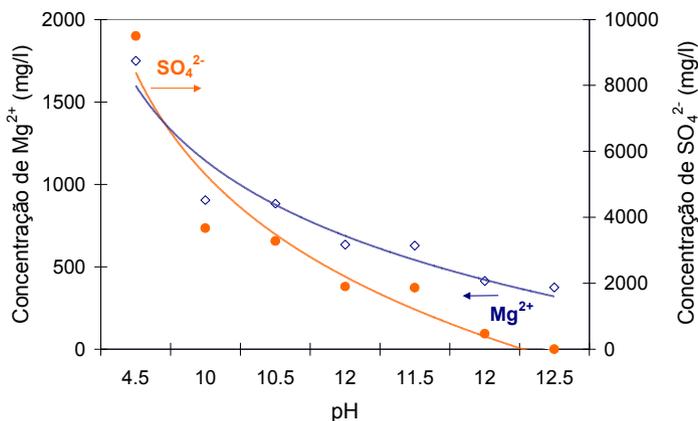


Figura 4- Variação da concentração de magnésio e da concentração de íons sulfatos em função do valor de pH.

Visando elevar a remoção de íons sulfatos no efluente foram realizados ensaios utilizando a técnica de membranas filtrantes. Optou-se por utilizar a

nanofiltração em virtude dessa técnica possibilitar o emprego de menores pressões de operação, o que representa uma redução nos custos de instalação, quando comparado com a osmose reversa. A Tabela 2 apresenta a composição dos efluentes industriais utilizados nos ensaios de nanofiltração.

Tabela 2 – Comparação de desempenho entre as membranas utilizadas

Origem da amostra	pH	Composição química dos efluentes				
		Cd (mg/l)	Pb (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SO ₄ (mg/l)
C	7,0	8,9	0,64	429	2320	9980
D	9,0	0,20	0,10	502	1500	6598
E	10,5	0,01	0,10	490	17	1460

Como pode ser observado na Figura 5, todas as membranas de nanofiltração apresentaram uma rejeição de íons sulfatos, superior a 94%. Por outro lado, a membrana DK apresentou a maior rejeição de íons quando comparada com às demais, com todos os efluentes testados.

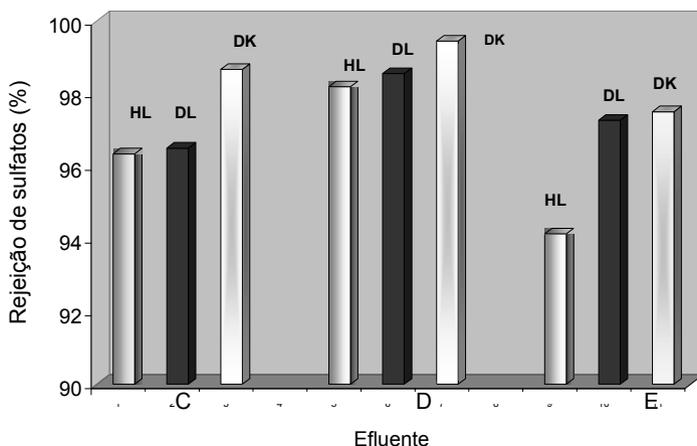


Figura 5 – Comparação entre o desempenho das membranas

A Figura 6 mostra a variação do fluxo de permeado em função da concentração de sulfato. O ponto zero no gráfico indica o fluxo realizado com água deionizada. Observando os dados contidos no gráfico, verifica-se que a membrana HL apresentou o maior fluxo, porém apresentou uma maior variação com a alteração da concentração de sulfatos.

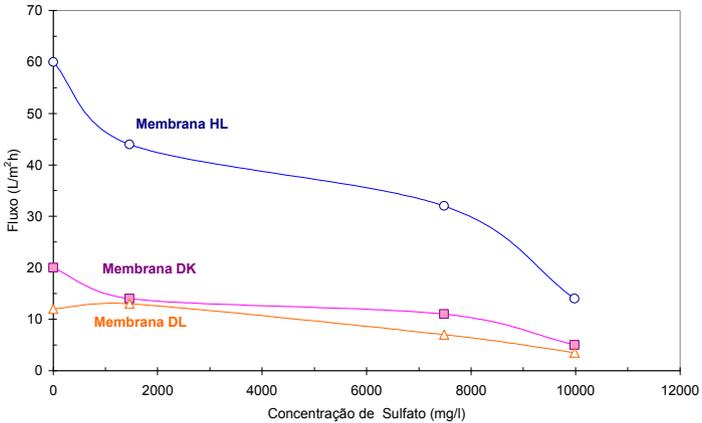


Figura 6-Fluxo de diferentes tipos de membranas em função da concentração inicial de sulfato no efluente

5. CONCLUSÕES

O processo de precipitação química utilizando cal virgem mostrou-se capaz de remover 99,4% dos íons magnésio e 99,9% dos íons cádmio. Em relação aos íons de sulfato, a remoção foi de 78,6%, gerando uma água de reuso que poderia ser utilizada em alguns pontos da unidade industrial, após correção do valor de pH.

A membrana filtrante DK apresentou a maior rejeição a íons sulfatos em todos os efluentes testados. A membrana HL apresentou o maior fluxo de permeado quando comparada com as demais testadas. Esse fato é de grande valia visto que possibilita a instalação de unidades industriais mais compactas e com um número menor de membranas, diminuindo assim os custos de instalação e de manutenção da unidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos deste Centro de Tecnologia Mineral e ao Instituto de Engenharia Nuclear que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho, e ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq pelo apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

- 1) BOOSTER, J.L.; VAN SANDWIJK, A. , REUTER, M. A., Magnesium Removal In The Electrolytic Zinc Industry, Dept. of Raw Material Technology, Mijnbouwstraat, The Netherlands, January, 2000.
- 2) MATLOCK, M. M., HENKE, K. R., ATWOOD, D.A., Effectiveness of Commercial Reagents for Heavy Metal Removal from Water With New Insights For Future Chelate Designs, Dept. Chemistry, Chemistry- Physics Building, University of Kentucky, USA, September 2001.
- 3) KOSUTIC, K., NOVAK, I., Sipos, L., KUNST B., Removal of Sulfates and Other Inorganics From Potable Water by Nanofiltration Membranes of Characterized Porosity, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Croatia, June 2003.
- 4) AHN, K., SONG, K., CHA, H., YEOM, I., Removal of Lions in Nickel Electroplating Rinse Water Using Low- Pressure Nanofiltration, Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), January 1999.