

# **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  $\text{SO}_4^{2-}$ , de forma a possibilitar o reuso desse efluente na unidade industrial.*

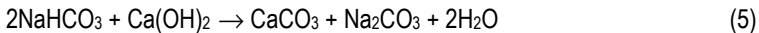
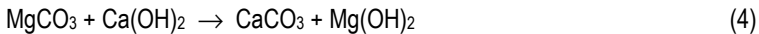
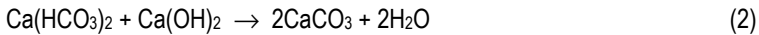
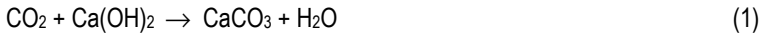
*O presente estudo mostra que a técnica de precipitação, juntamente com a nanofiltração, são capazes de produzir um efluente que pode ser reciclado na produção de zinco eletrolítico, diminuindo assim a necessidade de captação de água do Rio São Francisco.*

## 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<sup>(1)</sup>.

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 CO<sub>2</sub> (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.

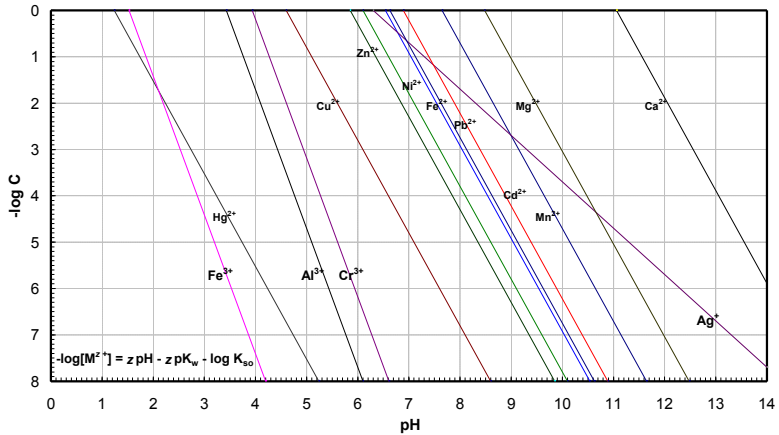


Figura 1 - Diagrama de solubilidade de hidróxidos em água a 25°C.

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<sup>(3)</sup>.

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<sup>(4)</sup>.

## **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 <sup>3</sup> 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 Mg<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em função da variação dos valores de pH.

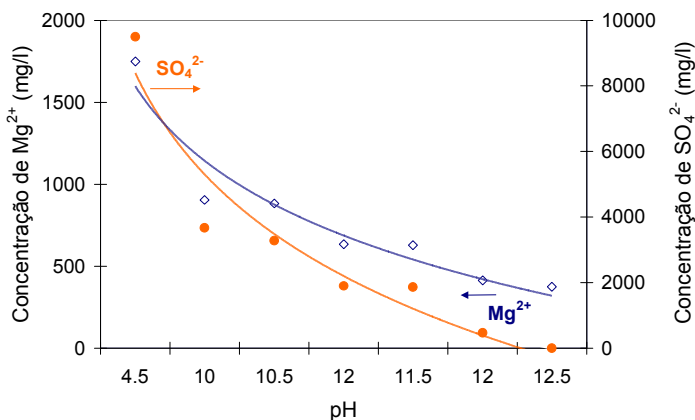


Figura 4- Variação da concentração de magnésio e da concentração de íons sulfatos em função do valor de pH.

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 <sub>4</sub> (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.

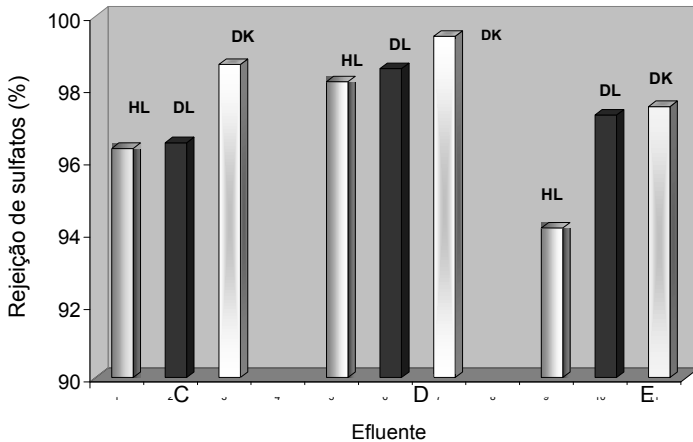


Figura 5 – Comparação entre o desempenho das membranas



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.

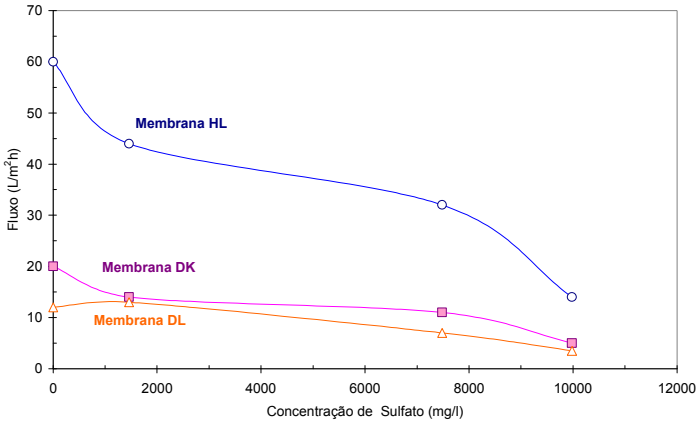


Figura 6-Fluxo de diferentes tipos de membranas em função da concentração inicial de sulfato no efluente

## 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.