

TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTENDO METAIS PESADOS

Aluno: Victor Surerus Leal Costa
Orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira

Introdução

O manganês é um elemento muito utilizado para fins industriais, cujo principal setor consumidor é o siderúrgico, o qual representa, a nível mundial, 85% da demanda. As aplicações deste elemento na indústria siderúrgica são devidas às suas características físico-químicas, atuando como agente dessulfurante (diminuição da quantidade de enxofre) e desoxidante (maior afinidade pelo oxigênio do que o ferro). Nos processos modernos de aciaria, é crescente o emprego de ferroligas à base de manganês. O maior consumo de manganês na indústria siderúrgica é para produção de ferroligas (Costa e Figueiredo, 2001).

O manganês é um metal distribuído nos ambientes geológicos nas formas de óxido, hidróxido, silicatos e carbonatos. Porém, os óxidos constituem as mais importantes fontes comerciais tais como: pirolusita (MnO_2), manganita ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$) e hausmannita (Mn_3O_4) (Costa e Figueiredo, 2001).

As principais fontes de contaminação industriais de manganês em águas e efluentes são: indústria siderúrgica, indústria metalúrgica extrativa, indústria química e minerais provenientes do subsolo.

Existem diversos processos para tratar efluentes líquidos contendo metais pesados a altas concentrações. O mais utilizado é a precipitação química de hidróxidos, carbonatos, sulfetos e óxidos, que obtém, geralmente, alta eficiência de remoção de metais pesados em águas industriais (Peters, R. W. 1985).

Neste contexto, o processo oxidativo avançado (POA) empregando percarbonato de sódio e peróxido de hidrogênio, apresenta-se como uma alternativa de pré-tratamento, no sentido de remover o manganês de corpos d'água por precipitação, seguida por filtração, com a finalidade de obter concentrações estabelecidas pela legislação, a serem descartadas em corpos receptores.

Os POA's são processos que envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet OH$), altamente reativos, que têm a capacidade de oxidação de determinados elementos químicos. O percarbonato de sódio ($2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$) é a reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o carbonato de sódio (Na_2CO_3). O peróxido de hidrogênio é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível, utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo (Neyens & Baeyens, 2003).

Como acontece com as diversas tecnologias ambientais disponíveis, existe interesse industrial em se dispor de processos mais eficientes de remoção de metais de águas e efluentes, em especial ao tratamento por precipitação de águas e efluentes contendo manganês, haja visto sua eficiência estar restrita a faixas de pH excessivamente básicas ($pH > 11$), o que inviabiliza o descarte de efluentes tratados diretamente sobre corpos receptores sem correção prévia de pH.

Objetivos

Efluentes industriais comumente apresentam-se contaminados por íons metálicos. Para que os mesmos possam ser descartados em corpos d'água, as normas ambientais (Resolução CONAMA 357/2005) exigem que os mesmos sejam adequadamente tratados, de modo que a concentração dos metais dissolvidos não ultrapasse os limites legais estabelecidos para o efluente, e o seu descarte não ultrapasse os padrões de água do corpo receptor.

O presente projeto tem como objetivo estudar processos de precipitação de manganês, de águas e/ou efluentes, buscando identificar condições operacionais que permitam alcançar alta eficiência de precipitação (levando a água tratada a níveis residuais de Mn (aq) inferiores a 1,0 mg/L), em faixas de pH idealmente de 5 a 9, de modo que o efluente tratado possa ser diretamente reutilizado ou descartado em corpos d'água. Pretende-se avaliar a precipitação de carbonatos, óxidos e hidróxidos de manganês.

Metodologia

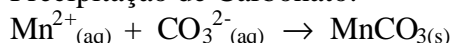
Utilizando amostras de solução sintética de 500 mL de volume e [Mn] inicial = 1000 mg/L obtidos acrescentando 1,53g de $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em cada amostra, o manganês é reagido com Carbonato de Cálcio (Na_2CO_3), Percarbonato de Sódio ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) e/ou Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), a fim de se avaliar a eficiência de remoção.

Os ensaios foram feitos à temperatura de 25°C, com tempo de reação de 1 hora. O precipitado formado foi filtrado por 1 e 4 papéis de filtro, para avaliação da eficiência de filtragem. Utilizando 4 filtros, a concentração de manganês no efluente tratado foi menor. O excesso de reagente utilizado foi de 50% e 200%. A menor concentração de manganês alcançada no efluente tratado, para todas as reações envolvidas no estudo, ocorreu com 200% em excesso dos reagentes, o que assegura ser um parâmetro importante na cinética das reações.

A faixa de pH estudada foi entre 7 e 10. Para a remoção de metais de efluentes líquidos, na forma de hidróxidos, a eficiência de remoção por precipitação aumenta com o aumento do pH.

As reações química envolvidas no processo são:

Precipitação de Carbonato:



Precipitação com Peróxido de Hidrogênio:



Precipitação com Percarbonato de Sódio:



As concentrações de manganês do efluente ao final de cada experiência com os agentes precipitantes utilizados estão reportadas na tabela 1:

Tabela 1: [Mn] para diferentes reagentes, valores de pH e excesso de reagente.

pH	Percarbonato de Sódio	Percarbonato de Sódio	Carbonato de Sódio	Carbonato de Sódio	Somente NaOH	H ₂ O ₂	Reagente Fenton	Carbonato + H ₂ O ₂
Excesso de reagente	50%	200%	200%	50%	-	100%	-	200%
7	103,8	60,1	86	983	1221	688	131	248,8

8	21,7	7,21	28	330	1131	80	48	33,7
9	1,72	0,37	9,45	25	164,5	42	0,71	0,67
10	0,22	0,22	1,85	3,6	2,56	0,27	0,34	0,14

T = 25°C e Tempo de Reação = 1h

O Gráfico 1 refere-se aos valores obtidos da Tabela 1:

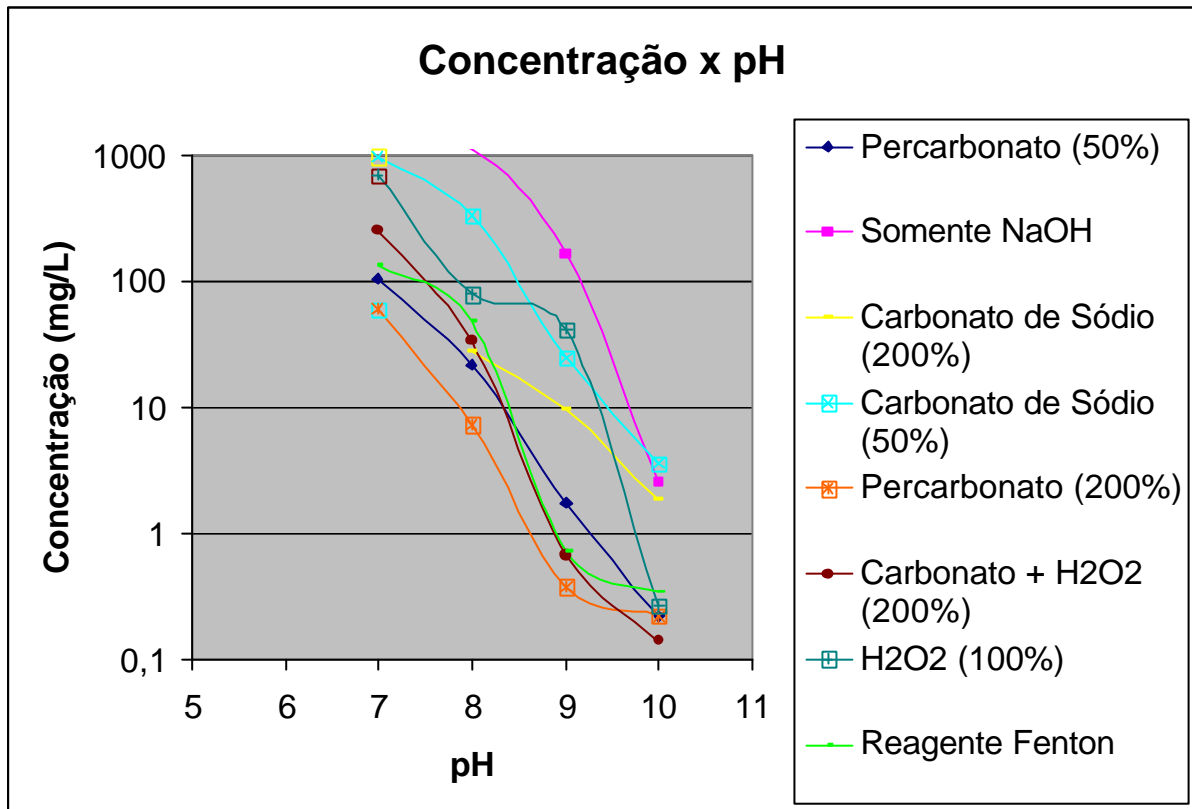


Gráfico 1: [Mn] final x pH para cada agente precipitante

Conclusões

Os resultados dos ensaios realizados encontram-se de acordo com os parâmetros estabelecidos para o descarte de efluentes contendo manganês, que são: $5 < \text{pH} < 9$ e $T < 40^\circ\text{C}$.

A $\text{pH} = 9$, os reagentes Percarbonato de Sódio ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) e Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) com Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), ambos com 200% em excesso do reagente, mostraram-se bastante eficazes para a remoção de manganês, atingindo [Mn] final $< 1 \text{ mg/L}$, de acordo com o padrão de descarte exigido pela Resolução CONAMA 357/2005.

Referências

1 - Dos Santos Juliana Santos. **Remoção de Manganês de Águas e Efluentes Industriais com Utilização do Peróxido de Hidrogênio**. Rio de Janeiro, 2004. 89 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

2 - E. Neyens, J. Balyerns, A. 2002. **Review os classic Fenton´s peroxidation as na advanced oxidation technique** . Department os Chemical Engineering, Katholieche Universiteit Lewven, de Croylaan 46, 3001 Heverlee, Belgium Received 16 march 2002; accepted 10 june 2002.

3 – Peters, R. W., 1985. **Evaluation of Recent Treatment Techniques for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters** . Aiche Symposium Series, v.81, n.243, p. 165-203.