

TRATAMENTOS OXIDATIVOS DE ÁGUAS E EFLUENTES NA METALURGIA EXTRATIVA¹

Luiz Alberto Cesar Teixeira²

Resumo

No presente trabalho são apresentados novos aperfeiçoamentos nas técnicas de tratamento oxidativo de águas e efluentes em plantas de extração de metais não ferrosos à luz das exigências da atual legislação ambiental e de aspectos relevantes ao reuso de águas. São discutidos os seguintes casos: tratamento de água bruta; tratamento de águas de torres de resfriamento; tratamento de águas de lavagem de gases; remoção de metais dissolvidos: Fe, Mn, Ni, Zn, e Sn; remoção de sulfetos e cianetos; abatimento de DQO / DBO.

Palavras-chave: Tratamento de águas; Tratamento de efluentes; Reuso de águas; Peróxido de hidrogênio

TREATMENT OF WATERS AND EFFLUENTS IN THE EXTRACTIVE METALLURGY INDUSTRY

Abstract

The present work discusses new trends on the techniques of oxidative treatment of waters and effluents in non-ferrous metal extraction plants, considering present environmental constraints and interest in water reuse. The following cases are considered: treatment of raw water; treatment of cooling tower water; treatment of wastegas scrubbing water; removal of dissolved metals: Fe, Mn, Ni, Zn, Sn; removal of sulphide and cyanides; COD and BOD abatement.

Key words: Water treatment; Effluent treatment; Water reuse; Hydrogen peroxide

¹ Contribuição técnica ao 12º Seminário de Metais Não-ferrosos, 31 de outubro a 1 de novembro de 2011, São Paulo, SP

² Professor Associado da PUC-Rio em Eng. de Materiais e Eng. Ambiental - Consultor da Peróxidos do Brasil Ltda. (e grupo Solvay); Eng. Metalúrgico, MSc, PhD.

1 INTRODUÇÃO

A metalurgia extrativa é um dos segmentos que mais utiliza água em seus processos produtivos – somente no Brasil, estima o autor um consumo da ordem de 1 bilhão de m³/ano, contra os 30 bilhões de m³/ano que são destinados ao consumo total em irrigação, criação animal, urbano e indústria.⁽¹⁾

São os seguintes, os principais pontos de utilização da água em plantas de extração metalúrgica:

- soluções de processos - desde lixiviação até eletro-recuperação de metais;
- refrigeração de equipamentos e selagem de bombas;
- resfriamento e solidificação em lingotamento contínuo;
- operações de controle de poluição: abatimento de poeiras / lavagem de gases;
- aquecimento; e
- decapagem.

São diversas também, as origens de captação:

- rios;
- mar; e
- poços.

Não são incomuns, inclusive, as situações em que a captação seja feita a grandes distâncias da usina, nos casos em que esta se situa em região de insuficiência de recursos hídricos – como tampouco são de todo incomuns os casos em que água do mar seja a fonte para produção da água de refrigeração ou até de processo.

1.1 Legislação e Proteção dos Recursos Hídricos e do Meio Ambiente em Geral

As atuais (em 2011) exigências legais quanto ao uso de águas e descarte de efluentes em vigor no Brasil situam-se no âmbito federal regulados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – Conama (principalmente pelas resoluções 430 de 2011; 396 e 397 de 2008)⁽²⁾ e pela Agência Nacional de Águas – ANA, além de restrições e condicionantes adicionais que órgãos ambientais estaduais e municipais possam aplicar.

Com a criação da ANA em 2000 para assegurar a gestão dos recursos hídricos, regulamentou-se a outorga para uso de água para os mais diversos usos tais como: indústria; mineração; aquicultura; irrigação e saneamento, dentre outros, e estabeleceu-se a cobrança por m³ outorgado para cada tipo de atividade.

Assim, nesse contexto, a água no segmento industrial passou a ter reconhecido e expressivo valor. Por exemplo, uma usina que capte uma vazão Q m³/h de água da bacia hidrográfica (seja essa captação superficial ou subterrânea), terá uma taxa a ser paga por ano à União só por conta do uso da água - fora os custos de captação, tratamento da água bruta e tratamento dos efluentes para descarte. Não bastasse isso, apesar de o Brasil ser o país detentor das maiores reservas de água doce do mundo, em muitas regiões hoje em dia, não existe excedente de recursos hídricos que permitam novas outorgas de captação de água para uso industrial. E então, formado esse contexto, o reuso de água alcançou vital importância para a viabilidade da expansão dos atuais e para a instalação de novos empreendimentos industriais – e em particular, na indústria de produção metalúrgica.

1.2 O Reuso de Águas na Metalurgia Extrativa

O segmento industrial da extração mineral e metalúrgica é grande consumidor de água. Usinas de grande porte podem consumir e descartar vazões de até 500 m³/h a 1.000 m³/h. A implantação de um projeto de reuso de água dentro de um processo de extração metalúrgica acarreta em redução das vazões de captação e descarte de efluentes, e implica diretamente na redução das taxas de outorga cobradas pelos Comitês de Bacias.

Há, no entanto que se observar que em algumas situações os custos dos tratamentos para reuso podem superar as economias na captação e descarte de efluentes. Ou seja, nem todo projeto de reuso de águas será necessariamente atraente do ponto de vista econômico.

Haverá situações em que um projeto de reuso de águas em uma indústria trará um custo superior ao de uma condição sem reuso – mas terá de ser adotado por contingência de limitação de outorga, ou de licença (ambiental) de operação, ou até mesmo por interesse da política corporativa da empresa com relação à sua imagem de cuidado com o meio ambiente.

1.3 Aspectos Físico-Químicos a Serem Considerados no Reuso de Águas na Indústria

As especificações físico-químicas das águas tratadas para reuso dentro de um processo de extração metalúrgica dependerão das necessidades e tolerâncias das operações que receberão essas águas. Todo projeto de reuso passa pela compatibilização das características dos efluentes tratados com as das águas alimentadas em cada operação que for receber água de reuso.

A situação extrema (favorável) de um projeto de reuso de águas em um processo industrial seria a do reuso total – o assim chamado descarte líquido zero. No entanto, na maioria dos casos torna-se necessário praticar uma determinada vazão de purga do circuito de águas no processo. O motivo disso, é que algumas substâncias vão se acumulando nas águas recicladas podendo alcançar níveis de concentração que prejudiquem o funcionamento do processo.

2 TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES NA INDÚSTRIA METALÚRGICA

Os seguintes são contaminantes e parâmetros típicos controlados nas águas e nos efluentes de usinas metalúrgicas:

- sólidos e colóides em suspensão;
- contagem bacteriana; e
- substâncias dissolvidas: pH; oxigênio dissolvido; óleos e graxas; solventes orgânicos; metais; sulfetos; cianetos; sulfato; cloreto; cloro ativo; surfactantes; DQO, etc.

Dentro do contexto das técnicas existentes para remoção de contaminantes de águas e efluentes, situam-se os processos oxidativos. Estes são geralmente úteis na degradação de contaminantes orgânicos, precipitação de impurezas, e desinfecção.

A escolha do oxidante mais apropriado para uma determinada operação deve ser conduzida de maneira criteriosa e baseada em eficiência, velocidade de oxidação, compatibilidade ambiental, possibilidade de reuso do efluente tratado, e custos.

Dentre os oxidantes mais utilizados pela indústria, aponta-se principalmente o oxigênio, o peróxido de hidrogênio, e o ozônio, como os três mais interessantes para

emprego no tratamento de efluentes em que se visa ao reuso por serem esses não contaminantes sobre o meio aquoso.

Potência oxidativa e preços ou custos de geração estão reportados na Tabela 1.

Tabela 1. Oxidantes limpos comparados

	e_H^0 (V)	Preço Referencial considerando 100% de princípio ativo do oxidante (US\$/t)
O ₂ em ar comprimido	1,2	1-10
O ₂ (puro)	1,2	300
H ₂ O ₂	1,8	1.000
O ₃	2,1	2.500

A comparação mostra claramente que para uso direto dos oxidantes, o oxigênio deve ser considerado como primeira opção, o peróxido em segunda e o ozônio em terceira. Além disso, existem as técnicas de oxidação avançada que combinando peróxido e ou ozônio combinados com ativadores, geram o radical super-oxidante hidroxila (HO*) que tem potencial oxidativo de 2.8 V, bem superior ao dos oxidantes primários.

2.1 Tratamento de Água Bruta

A água bruta captada para uso nos processos de extração, em geral passa por uma sequência (dita convencional) de operações que visam a adequá-la aos diversos usos necessários dentro da usina. Em geral a sequência de operações inclui:

- captação/ gradeamento;
- pré-oxidação (se necessário);
- coagulação;
- floculação;
- decantação;
- filtração; e
- desinfecção.

Uma nova tendência de aperfeiçoamento no Tratamento de Água Bruta é a de substituição de cloro ou hipoclorito por oxidantes não clorados tais como o peróxido de hidrogênio ou ozônio ou mesmo o dióxido de cloro, nas etapas de pré-oxidação e até desinfecção. O motivo principal da conveniência dessa substituição é evitar a geração de organoclorados e, além disso, evitar os riscos de estocagem e manuseio de cloro gás.

2.2 Tratamento de Águas de Torre de Resfriamento

Uma vez já pré-tratada a água bruta, a mesma se apresenta clarificada e desinfetada, entretanto tratamentos adicionais são necessários para o seu emprego em caldeiras ou refrigeração.

Para caldeiras a água deve ser desmineralizada (por Osmose Reversa ou Troca Iônica) e isenta de oxigênio.

Para refrigeração a água deve ser condicionada de modo a minimizar os aspectos:

- ação corrosiva sobre materiais metálicos de equipamentos;
- ação incrustante sobre superfícies de materiais;
- formação de depósitos em pontos do circuito que a água percorre; e
- formação de biofilmes especialmente sobre filtros e trocadores de calor.

Nesta operação de condicionamento de águas de torres de resfriamento, a tendência atual também é a de substituir o biocida oxidante cloro ou hipoclorito por outros oxidantes não clorados, tais como o peróxido de hidrogênio.

Em particular, o peróxido de hidrogênio pode substituir o cloro gás ou hipoclorito de sódio em tratamento de águas em que se objetiva:

- oxidação de matéria orgânica dissolvida sem formação de organoclorados;
- desinfecção (ação microbicida);
- ação algicida; e
- oxidação e precipitação de ferro.

As vantagens do peróxido de hidrogênio sobre os oxidantes clorados são de:

- não agregar íons cloreto à água evitando salinização;
- aumentar o ciclo de concentração = diminuir fluxo de purgas;
- evitar corrosão por *pitting* em tubulações de aço;
- evitar a formação de organoclorados; e
- ter estocagem, manuseio e dosagem mais seguros.

O peróxido de hidrogênio possui uma ação biocida adequada para aplicações em águas de torre de resfriamento e selagem de bombas, embora menos potente do que a do cloro, mas não influenciada pelo pH (ou seja não é necessário condicionar a água a pH um pouco abaixo de pH 7. Estudos realizados^(3,4) revelaram que o peróxido de hidrogênio provoca limitado efeito corrosivo também comparável ao do cloro sobre o aço carbono, abaixo dos índices aceitáveis na prática de tratamento de águas industriais.

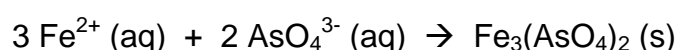
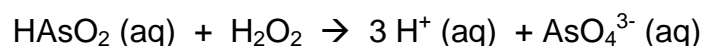
Na prática, a operação com dosagem de 2 mg/L a 6 mg/L em H₂O₂ é capaz de controlar a contagem de bactérias heterotróficas nadantes abaixo de 10⁴ UFC/L. É possível também operar com dosagens mais baixas de 0.5 mg/L a 1.5 mg/L de H₂O₂, mas nesses casos choques periódicos com dosagens mais altas de até 10 mg/L, ou de Ácido Peracético podem ser necessárias.

2.3 Tratamento de Águas de Lavagem de Gases e Outros Efluentes

2.3.1 Remoção de arsênio

A remoção de arsênio de efluentes de plantas de extração de ouro, cobre e zinco pode ser feita por precipitação de arsenato ferroso ou férrico (Fe₃(AsO₄)₂ ou FeAsO₄). Uma vez depositados em aterros, esses compostos são mais estáveis do que os arsenatos de cálcio. Em todos os casos, a precipitação do arsênio do efluente é bem mais eficaz com o As no estado de oxidação 5+ do que no estado 3+. Assim, a oxidação é uma etapa importante no processo de precipitação do As. Dois oxidantes são utilizados pela indústria: o O₂ e o H₂O₂. A oxidação com oxigênio (para oxidar 1 g/L de As) é lenta (tempos de horas), enquanto que com o peróxido é da ordem de minutos. A escolha do oxidante mais adequado deve passar por testes de laboratório comparativos levando-se em conta eficiência, tempo e custos.

Com peróxido, as reações principais são:



O diagrama de Pourbaix a seguir (Figura 1) mostra que o precipitado de Fe₃(AsO₄)₂ pode ser formado na conveniente faixa de pH de 4 a 9. Os referidos diagramas foram gerados pelo autor utilizando o programa HSC da Outotec Ltd.

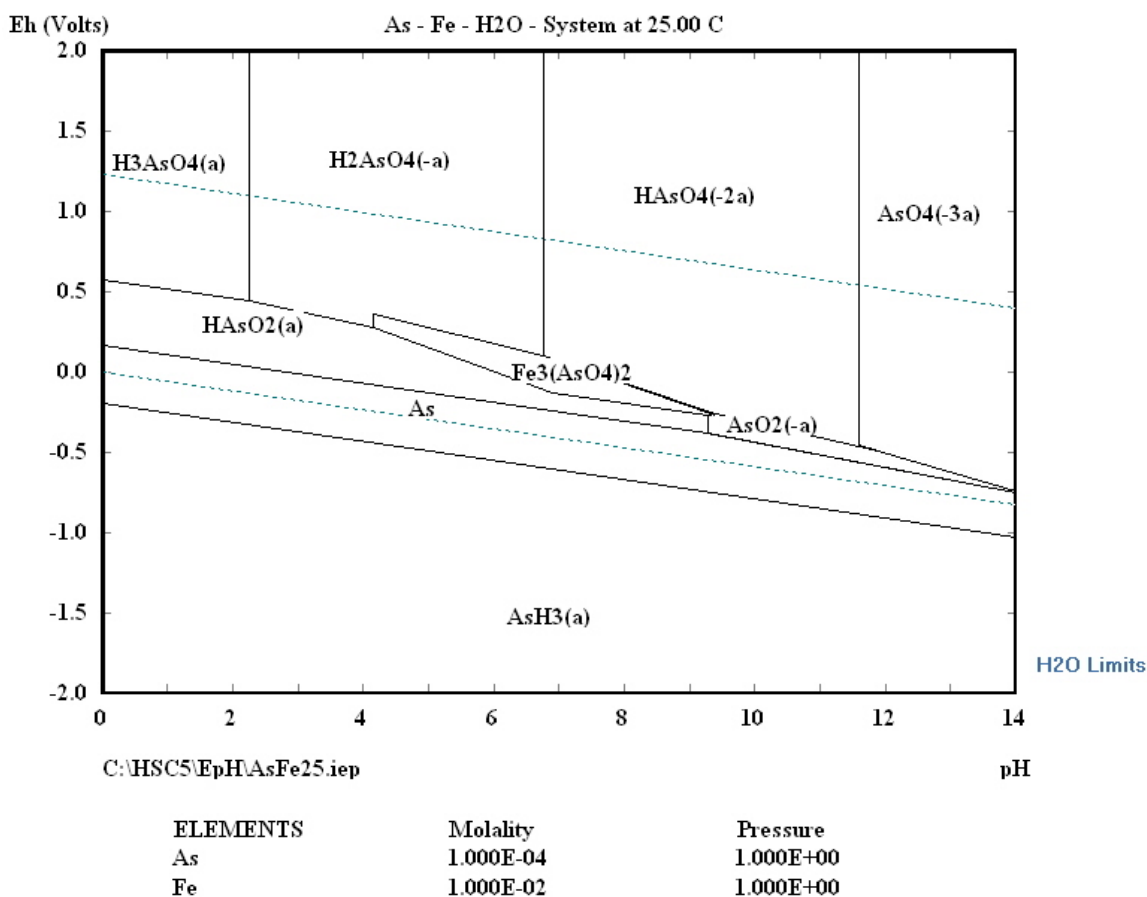
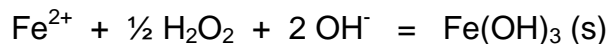


Figura 1. Diagrama e_H pH de predominância de espécies de Fe e As em águas.

2.3.2 Remoção de ferro e manganês

Soluções de processos e águas residuárias são frequentemente contaminadas com íons ferro e manganês. Apesar da remoção desses contaminantes por precipitação dos hidróxidos ser um processo simples e amplamente conhecido, é conveniente assegurar que todo o ferro dissolvido esteja no estado de oxidação 3+, para que o seu hidróxido possa ser eficientemente precipitado a partir de pH = 3.5, com baixo consumo de base.

A remoção de ferro por oxidação pode ser feita com oxigênio, mas com peróxido de hidrogênio é muito rápida, ocorrendo de acordo com a reação:⁽⁵⁾



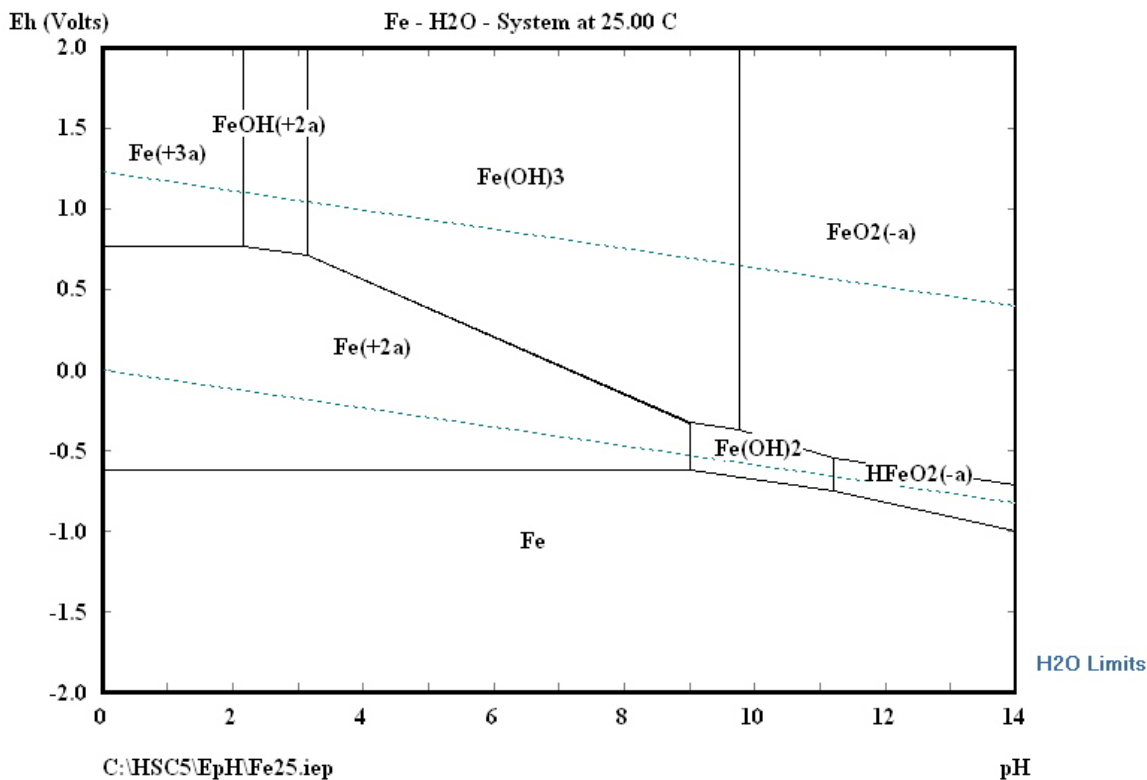
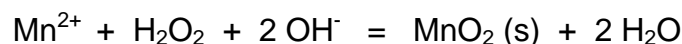


Figura 2. Diagrama e_H pH de predominância de espécies de Fe em águas.

A remoção de manganês é também facilitada pela oxidação do metal do estado 2+ ao estado 4+, o que permite alcançar, em pH até 9, um alto grau de precipitação que com o hidróxido só se alcançaria em faixa de pH superior a 10. Aqui também, a reação do Mn²⁺ com o peróxido é muito mais rápida de que com o oxigênio.⁽⁶⁾ A reação que ocorre é:



Os diagramas de Pourbaix das Figuras 2 e 3 mostram a necessidade de levar tanto o ferro quanto o manganês a seus estados mais oxidados para se poder na faixa de pH de até pH 9, precipitar Fe(OH)₃ e MnO₂ respectivamente.

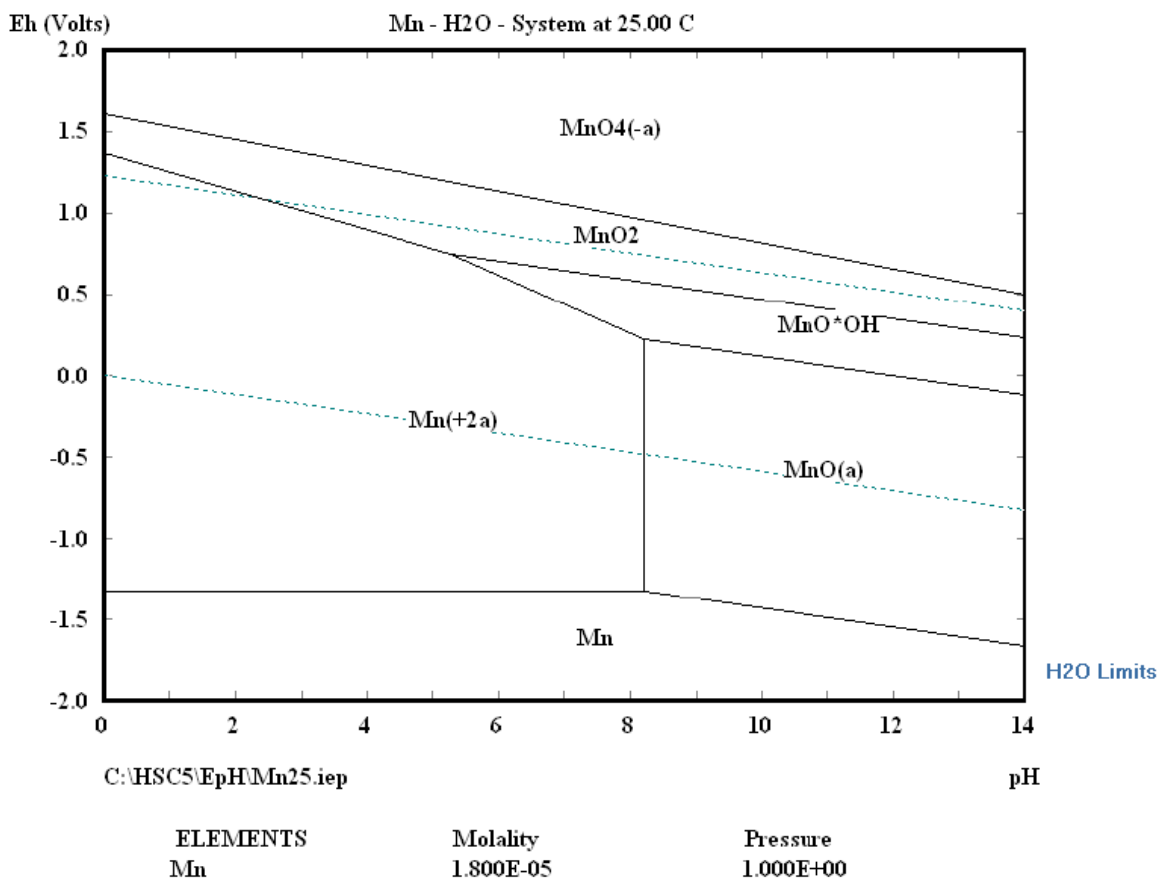
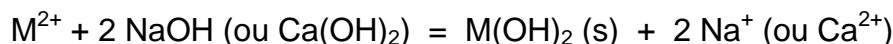


Figura 3. Diagrama e_H pH de predominância de espécies de Mn em águas

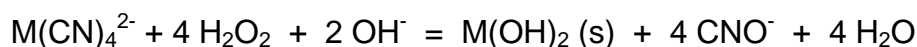
2.3.3 Remoção de níquel, zinco e estanho

Quanto à remoção de níquel, zinco e estanho, tais elementos podem ser precipitados na forma de hidróxidos por ajuste do pH do efluente na faixa de 8,5 a 9, de acordo com a reação a seguir (onde M = Ni, Zn ou Sn), normalmente sem necessidade de co-adição de oxidantes.



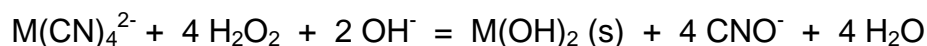
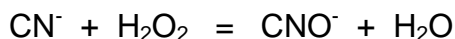
2.3.4 Remoção intensificada de metais na precipitação de hidróxidos

Embora seja geralmente eficaz a remoção de metais de águas e efluentes por precipitação de seus hidróxidos por simples ajuste do pH do efluente para a faixa 8,5 a 9, não é infreqüente encontrar casos de águas e efluentes que tratados visando à precipitação dos hidróxidos, não se alcançar os níveis permitidos para descarte (em mg/L: Fe = 15; Mn = 1; Zn = 5; Ni = 2; Cr = 1 e Sn = 4). Nesses casos, é possível (e deve ser investigado) que os referidos metais, mesmo na faixa de pH apropriada à precipitação dos seus hidróxidos, mantenham-se solúveis por se encontrarem complexados por ligantes (exemplo: cianeto). Sendo esse o caso, a oxidação da substância complexante poderá liberar o íon metálico para precipitação mais eficaz do seu hidróxido:



2.3.5 Oxidação de cianetos

O H_2O_2 é indicado como uma alternativa não-contaminante ao cloro para o tratamento de efluentes clarificados, em especial se os mesmos contiverem íons Cu dissolvidos em concentração superior a 20 mg/L. Na ausência de íons Cu, a reação de oxidação de cianeto tende a ser lenta, requerendo um apreciável excesso de H_2O_2 para proceder mais rapidamente. Tanto cianeto livre quanto os chamados complexos metálicos WAD são oxidados de acordo com as seguintes reações, gerando inicialmente a espécie cianato (CNO^-):⁽⁷⁾



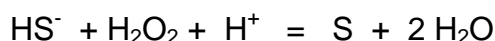
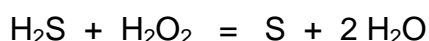
Ao contrário do processo convencional de tratamento com hipoclorito, no tratamento com H_2O_2 não ocorre a formação de compostos tóxicos cloraminas ou cloreto de cianogênio gasoso.

2.3.6 Oxidação de sulfetos

Tanto o oxigênio quanto o peróxido podem ser utilizados; sendo que a oxidação com o oxigênio pode ser muito mais lenta.

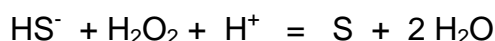
O peróxido de hidrogênio oxida íons sulfeto produzindo enxofre elementar ou íons sulfato dependendo das condições de reação.⁽⁸⁾

Em meio ácido a neutro:

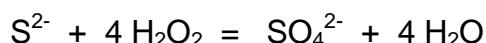


Estas reações, dependendo da composição do efluente, podem ser lentas. Mas a presença ou adição de 10 mg/L - 20 mg/L de íons Fe^{2+} induz um efeito catalisador (reação de Fenton) resultando em tempos de reação da ordem de poucos minutos, a temperatura ambiente.

Em pH neutro, as seguintes reações podem ocorrer, dependendo da quantidade adicionada de H_2O_2 :



Em meio alcalino:



Nestas condições, a reação é rápida, levando apenas alguns minutos para se completar, a temperatura ambiente, mesmo sem adição de catalisador.

2.3.7 Abatimento de DQO

Em geral, a Licença de Operação dentre outros controles, requer o controle da demanda química (e/ou bioquímica) de oxigênio dos efluentes – DQO e DBO, por estes poderem conter várias substâncias orgânicas tais como solventes e surfactantes.

O enquadramento de níveis de DQO (e DBO) em efluentes, para descarte de acordo com a legislação ambiental geralmente pode ser efetivado por operações de tratamento biológico (tais como de lodo ativado) que levam à redução da DBO contida. Nos casos em que o efluente contém níveis excessivos de substâncias não

biodegradáveis, o tratamento biológico não é suficiente, tornando-se necessário a adoção de tratamento adicional com sistemas oxidantes mais potentes. Nestes casos o peróxido de hidrogênio pode ser empregado em adição direta ou como um Processo de Oxidação Avançada para a oxidação dos compostos ditos recalcitrantes, levando ao enquadramento do valor da DQO aos limites das normas ambientais.

Deve-se atentar para a necessidade de nos efluentes tratados com H_2O_2 em que haja controle de DQO, de que seja eliminado o residual de H_2O_2 (excesso não reagido), já que o mesmo interfere positivamente na determinação analítica da DQO gerando valores mais altos dos que seriam da DQO real do efluente tratado.

3 CONCLUSÃO

No tratamento oxidativo de águas, soluções de processos e efluentes líquidos, deve-se sempre que possível empregar oxidantes não-contaminantes tais como o oxigênio, o peróxido de hidrogênio, o ozônio, ou suas combinações em processos de oxidação avançada.

Com o uso de oxidantes limpos reduz-se a geração de resíduos perigosos e acúmulo de passivos ambientais. Além disso, contribui-se para incrementar o reuso de água, reduzir os custos globais de tratamento e atender à legislação ambiental.

Em especial, o peróxido de hidrogênio tem ação plenamente comprovada em inúmeras plantas de produção metalúrgica no Brasil e em todo o mundo, particularmente na remoção de metais, cianetos, sulfetos e substâncias orgânicas de águas e efluentes.

As reações são geralmente rápidas, e eficientes dependendo da correta seleção de condições para remoção dos contaminantes.

REFERÊNCIAS

- 1 Agência Nacional de Águas,
http://www.ana.gov.br/AcoesAdministrativas/CDOC/CatalogoPublicacoes_2011.asp,
consultado em 10 junho 2011
- 2 Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Legislação,
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>, consultado em 10 junho 2011
- 3 PERES, F.A.S. et al, "Tratamento de Águas de Refrigeração com Peróxido de Hidrogênio", Química Nova, Vol XV, 2008, in press
- 4 VEIGA, A.A. Et Al, "A minimização da Cloração no Reúso de Efluentes em Torres de Resfriamento", Revista de Ciência e Tecnologia, Vol 10, No 1 – Jun 2010, p. 54-68
- 5 TEIXEIRA, L. A. C., "Remoção de Cobre, Cromo, Ferro, Níquel, Zinco e Cianetos de Efluentes" In: 38 Seminário de Laminação, ABM, CD ROM, 2001, Florianópolis.
- 6 TEIXEIRA, L.A.C. et al, "Preliminary Studies on Precipitating Manganese Using Caro's Acid and Hydrogen Peroxide", Mine Water Environ, 29, 2010, p. 154-157
- 7 TEIXEIRA, L. A. C., "Cyanide Destruction By Chemical Oxidation" In: Effluent Treatment in The Mining Industry, Univ. de Concepcion, Chile, 1998, p.389-399.
- 8 TEIXEIRA, L.A.C., "Trat. Efluentes Ind. Siderúrgica", Congresso Anual da ABM,,Rio de Janeiro, RJ,2003