

## REMOÇÃO DE FLUORETO EM EFLUENTE UTILIZANDO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA COM DESCARTE DIRETO PARA CORPO HÍDRICO \*

Matheus Neves Lana<sup>1</sup>  
Alberto Vicente Belezia<sup>2</sup>  
Jocemir da Silva Santos<sup>3</sup>

### Resumo

A regulação ambiental de processos industriais que geram efluentes contendo fluoretos é mundialmente restrita devido à alta toxicidade do íon. Na Ternium, a água de resfriamento recirculada no spray do Lingotamento Contínuo (WTP#2) dissolve parte do pó fluxante, resultando em concentrações de 20 a 30 mg/L de fluoreto. Para desenvolvimento do processo de tratamento de fluoreto que atendesse a legislação, mantendo no efluente tratado concentração de Fluoreto menor que 10mg/L e Alumínio menor que 3,0mg/L, foi realizada uma pesquisa utilizando um equipamento de Jar Test convencional totalizando 165 ensaios. Os ensaios foram planejados segundo revisões bibliográficas descrevendo o método da precipitação química de fluoreto de cálcio, auxiliado por Cátions de Alumínio. Na conclusão da pesquisa, foi desenvolvida uma Rota Tecnológica para tratamento do efluente gerado na purga do sistema WTP#2 atendendo a legislação, atingindo uma remoção de 70% a 80% de Fluoreto. Ao final foi realizada uma etapa de otimização das dosagens, cujo resultado foi a redução do número de etapas de tratamento e uma redução na quantidade de produtos químicos utilizados, conseqüentemente reduzindo o custo de tratamento. A redução do custo de tratamento foi da ordem de 3 milhões de reais anuais, mantendo o efluente tratado com as concentrações dos contaminantes abaixo dos limites da regulação ambiental.

**Palavras-chave:** Tratamento de efluente; Precipitação; Fluoreto

### EFFLUENT FLUORIDE REMOVAL USING CHEMICAL PRECIPITATION METHOD WITH DIRECT DISCHARGE TO WATER BODY

#### Abstract

The environmental regulation of industrial processes that generate fluoride-containing effluents is globally restricted due to the high toxicity of the ion. At Ternium, recirculated cooling water in the Continuous Casting Spray (WTP # 2) dissolves part of the flowing powder, resulting in concentrations of 20 to 30 mg / L of fluoride. For the development of the fluoride treatment process that complied with the legislation, keeping in the effluent treated Fluoride concentration less than 10mg / L and Aluminum less than 3.0mg / L, a research was carried out using a conventional Jar Test equipment totaling 165 tests. The trials were planned according to literature reviews describing the method of chemical precipitation of calcium fluoride, aided by Aluminum Cations. At the conclusion of the research, a Technological Route was developed to treat the effluent generated in the purge of the WTP # 2 system fulfilling the legislation, reaching a removal of 70% to 80% of Fluoride. At the end, a dosage optimization step was carried out, which resulted in a reduction in the number of treatment steps and a reduction in the amount of chemicals used, thus reducing the cost of treatment. The reduction in treatment costs was of the order of 3 million reais annually, keeping the effluent treated with concentrations of contaminants below the limits of environmental regulation.

**Keywords:** Effluent Treatment; Precipitation; Fluoride

<sup>1</sup> Engenharia Química, Engenheiro Especialista de Processo, Energia e Utilidades/Tratamento de Águas e Efluentes, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenharia de Produção, Engenheiro Especialista de Processo, Energia e Utilidades/Tratamento de Águas e Efluentes, Rio de Janeiro, RJ, Brasil..

<sup>3</sup> Engenharia Química, Engenheiro de Processo, Energia e Utilidades/Tratamento de Águas e Efluentes, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A regulação ambiental de processos industriais que geram efluentes contendo fluoretos é mundialmente restrita devido à alta toxicidade do íon. No Brasil, de acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA n° 430/2011, o limite permissível para o lançamento desse tipo de efluente em corpos hídricos é de apenas 10 mg/L. Concentrações acima do aceitável podem levar à contaminação de águas de superfície e subterrânea, além do solo, da fauna e da flora. Cabe a indústria recorrer a eficientes métodos de remoção do fluoreto a fim de garantir o enquadramento do efluente gerado em seu processo.

Na Ternium Brasil Ltda., a água de resfriamento recirculada no spray do Lingotamento Contínuo (WTP#2) dissolve parte do pó fluxante, que auxilia na lubrificação entre o aço líquido e o molde da placa, resultando em concentrações de 20 a 30 mg/L de fluoreto. O efluente a ser tratado é a purga desse sistema, cuja vazão é no máximo de 300 m<sup>3</sup>/h.

A técnica mais simples de remoção dos íons fluoreto dissolvidos na água é o processo de precipitação química, graças à adição de produtos químicos. Na Estação de Tratamento de Efluente (ETE) da Ternium, o constituinte iônico (F<sup>-</sup>), da purga do WTP#2, é removido através da presença de contraíons que reduzem sua solubilidade, convertendo-o em uma forma insolúvel. Os contraíons são oriundos de substâncias como hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>).

A eficiência do processo depende do controle da dosagem dessas substâncias e do controle de pH do meio. Atualmente o sistema de remoção de fluoreto instalado na Ternium obtém bons resultados de remoção de fluoreto, mantendo a concentração do contaminante abaixo do limite legal permitido (F<sup>-</sup> < 10 mg/L e Al<sup>+3</sup> < 3,0 mg/L)

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

Nesta seção é descrita a fonte de contaminação do fluoreto a ser tratado, bem como o sistema de circulação de água. No final da seção há o detalhamento das rotas de remoção de fluoreto estudadas.

#### 2.1.1 Pó Fluxante

O pó fluxante é uma escória sintética usada no lingotamento contínuo de aços, tendo como função principal a lubrificação, sendo aplicado quando o vazamento do metal líquido do distribuidor para o molde ocorre através da válvula submersa, isto é, com jato protegido [1].

O pó fluxante possui cinco funções principais [2], descritas a seguir e ilustradas na Figura 1.

1. Isolamento térmico para o aço líquido, prevenindo a sua solidificação na superfície do molde;
2. Prevenção contra a reoxidação, por evitar o contato do aço líquido com a atmosfera oxidante;
3. Absorção de inclusões (por exemplo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>3</sub>);
4. Lubrificação entre a casca solidificada e o molde;
5. Controle da transferência de calor entre o aço e o molde.

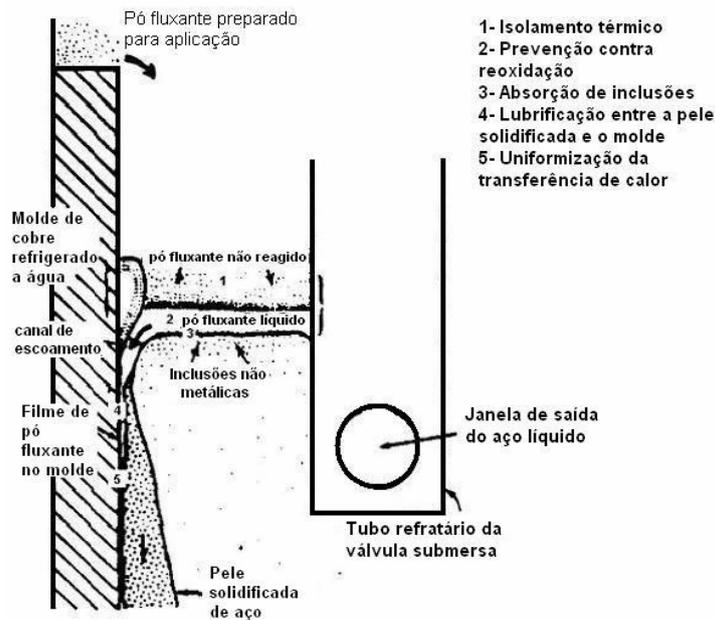


Figura 1. Principais funções do pó fluxante no lingotamento contínuo [2].

Segundo Rocha *et al.* [4], o pó fluxante e o aço apresentam imiscibilidade e densidade diferentes. No molde, o pó fluxante fica sobre o aço líquido, justamente devido a sua menor densidade. A composição química é que determina o comportamento das funções principais do pó fluxante. Na Tabela 1 abaixo estão as concentrações médias de um pó fluxante.

Tabela 1. Composição química média do pó fluxante.

Constituintes	Faixa de composição química (%)
CaO	25-45
SiO <sub>2</sub>	20-50
F	04-10

Adaptado de Viera [3]

A água de resfriamento que entra em contato direto com a placa de aço dissolve parte do pó fluxante, e devido a presença de flúor no pó fluxante, há geração de ácido fluorídrico na água. O ácido fluorídrico se dissocia gerando íons fluoreto livres na água de circulação.

### 2.1.2 Planta de Tratamento de Água 2 (WTP#2)

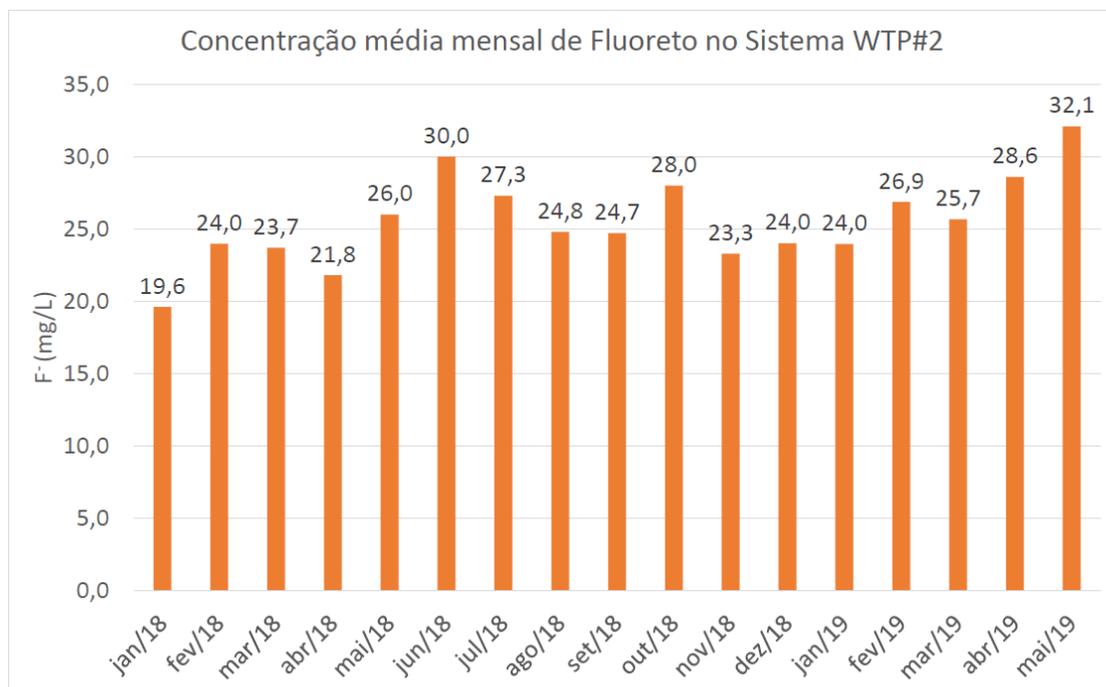
A entrada do sistema da Planta de Tratamento de Água 2 (WTP#2 – *Water Treatment Plant 2*) consiste da água utilizada pelos consumidores (*Power Plant*, Lingotamento Contínuo, Bombas de Vácuo e Resfriamento de Gás da Aciaria). Essas correntes recebem injeção de polímero antes de entrar nos tanques de decantação, para acelerar o processo de sedimentação. Essa água contendo impurezas e o polímero entra na unidade de sedimentação, que compreende de uma bacia de concreto com dois módulos, operando com ponte rolante para raspagem do lodo sedimentado e um dispositivo tipo *Clamp Shell* para remoção de lama.

Após este passo, a água é bombeada para os filtros de cascalho (os FAT's – Filtros de Alta Taxa) para reter as partículas que não foram detidas no tanque de decantação. Cada filtro precisa ser limpo, em caso de saturação; a limpeza é feita com ar e água e depois apenas com água.

Após a filtração, a temperatura da água na entrada da torre de resfriamento é da ordem de 47°C e é resfriada em três células independentes para 35°C.

A reposição de água é realizada com água industrial. Para controle do ciclo de concentração de sais na água de circulação é realizada a purga do sistema através do bombeamento de água da bacia da torre de resfriamento para o sistema de tratamento de fluoreto. A Figura 2 mostra o gráfico com a concentração média mensal de fluoreto no sistema WTP#2.

A água circulante (CW2 – *Circulation Water 2*) é bombeada da bacia da torre de resfriamento para o sistema de distribuição mantendo a pressão em uma faixa específica entre 5,5 a 6,5 bar, através de uma malha de controle que utiliza um CLP (Controlador Lógico Programável) que comanda os inversores de frequência das bombas. A Figura 3 mostra o fluxograma do processo da WTP#2.



**Figura 2.** Gráfico da concentração média mensal de fluoreto no sistema WTP#2.

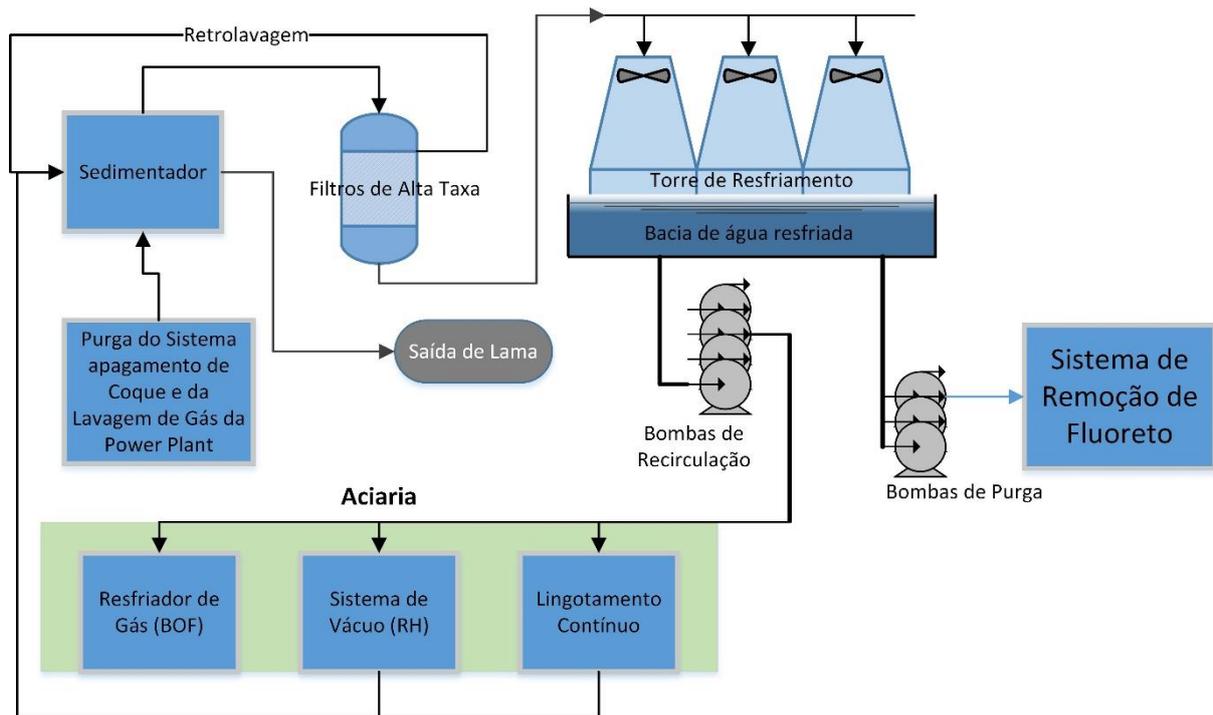


Figura 3. Fluxograma de Processo da WTP#2

### 2.1.3 Estudo de remoção de fluoreto

O método da precipitação química de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) é descrito por muitos autores como o método ideal para tratamento de efluentes ricos em fluoreto ([5]; [6]). Consiste na adição de cálcio ao efluente (sob a forma de hidróxido ou cloreto) para formação do fluoreto de cálcio seguida de adição de um coagulante (geralmente,  $\text{Al}^{3+}$ ), que favorece a precipitação do sal formado.

Serão descritas duas rotas de remoção: a primeira, onde se adiciona alumínio ao efluente previamente à adição de cálcio, e a segunda, onde primeiro se adiciona o produto à base de cálcio para, posteriormente, inserir-se o alumínio.

Foram realizados 165 ensaios de remoção de remoção de fluoreto em um equipamento de *Jar Test* convencional.



Figura 4. Equipamento de Jar Test utilizado para realização dos ensaios de remoção de fluoreto.

### 2.1.3.1 Rota 1: Adição de $Al^{3+}$ anterior à adição de $Ca^{2+}$

A primeira etapa consistiu na acidificação da amostra, onde o pH era ajustado para 3,0 pela adição de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 98%. Na segunda etapa, adicionava-se o produto químico a base de  $Al^{3+}$ , em quantidade definida com base na razão estequiométrica  $Al^{3+}:F^-$  pré-estabelecida para cada ensaio. O pH foi ajustado para valores pré-estabelecidos através de adição gradual de  $H_2SO_4$  98% ou NaOH 50%. Na terceira etapa ocorreu o aumento do pH adicionando-se gradualmente suspensão de hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ) até que se atingisse pH = 11,8. Na sequência é adicionado um polímero aniônico para a sedimentação. Na sequência, ocorre a acidificação do efluente, através da dosagem de  $H_2SO_4$  98% até que o pH atingisse o valor de 7,5. Assim, adicionava-se polímero para nova etapa de sedimentação. O fluxograma apresentado na Figura 5 representa a sequência de etapas da Rota1.

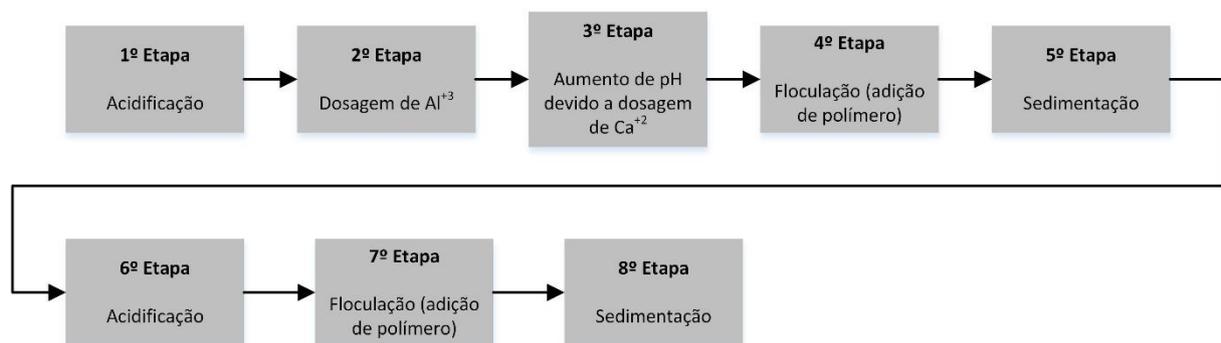


Figura 5. Sequência das etapas da rota 1.

### 2.1.3.2 Rota 2: Adição de $Al^{3+}$ posterior à adição de $Ca^{2+}$

A primeira etapa consistiu na adição de hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ) que correspondia à concentração estequiométrica de  $Ca^{2+}$  suficiente para respeitar a razão  $Ca^{2+}:F^-$  especificada para o ensaio. Em seguida, adicionava-se produto

químico a base de  $Al^{3+}$ , em quantidade definida com base na razão estequiométrica  $Al^{3+}:F^-$  pré-estabelecida para cada ensaio. O pH foi ajustado para valores pré-estabelecidos através de adição gradual de  $H_2SO_4$  98% ou  $NaOH$  50%.

Logo após, deu-se início ao primeiro momento de floculação da amostra seguida de sedimentação devido a dosagem de polímero, quarta e quinta etapa prevista.

Na sequência, buscou-se acidificação do efluente, através da dosagem de  $H_2SO_4$  95-98% até que o pH atingisse valor entre 6,5 e 8,0. Assim, adicionava-se novamente polímero que permite a floculação seguida de sedimentação da amostra, como previsto para as três últimas etapas da rota. A Figura 6 ilustra a sequência de etapas da rota 2.

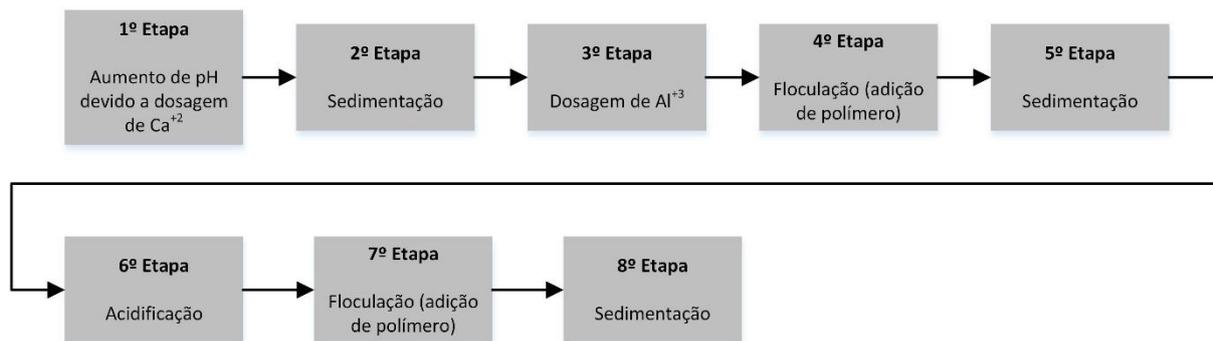


Figura 6. Sequência das etapas da rota 2

## 2.2 Resultados

Essa seção apresenta os resultados obtidos em escala laboratorial para o tratamento do efluente industrial rico em fluoreto através das duas rotas descritas anteriormente. Foram realizados 165 ensaios de remoção e a seguir apenas os resultados mais importantes são exibidos, resultados estes que permitiram a conclusão do estudo.

As Tabelas 2 a 7 demonstram somente os parâmetros que sofreram variação entre os ensaios, mantendo assim os demais parâmetros constantes.

Os resultados de remoção de fluoreto utilizando a rota 1 e hidróxido de alumínio como fonte de  $Al^{3+}$  são vistos na Tabela 2. Foram realizadas diversas repetições dos ensaios com produtos dos maiores fabricantes nacionais em escala industrial.

Tabela 2. Resultados dos experimentos da rota 1, adicionando  $Al(OH)_3$

[F <sup>-</sup> ] inicial (ppm)	$Al^{3+}:F^-$ :	pH	[F <sup>-</sup> ] final (ppm)
18,6	15,3	3,1	16,80
19,9	10,0	3,0	19,00
19,8	10,0	7,0	19,40
18,7	10,0	5,0	15,80
18,7	20,0	5,0	15,20
18,7	25,0	5,0	15,60
18,70	30,0	30,0	15,30

Os resultados de remoção de fluoreto nos ensaios demonstrados na Tabela 2 não foram satisfatórios.

Na Tabela 3, estão os resultados dos ensaios realizados seguindo o mesmo procedimento dos ensaios da Tabela 2, alterando a fonte de  $Al^{3+}$  para sulfato de alumínio isento de ferro.

**Tabela 3.** Resultados dos experimentos da rota 1, adicionando  $Al_2(SO_4)_3$  Isento

[F <sup>-</sup> ] inicial (ppm)	Al <sup>3+</sup> :F <sup>-</sup> :	pH	[F <sup>-</sup> ] final (ppm)
18,6	67,1	4,2	0,267
18,7	10,0	3,0	0,78
18,7	10,0	4,0	0,78
18,7	10,0	5,0	0,64
18,7	10,0	6,0	0,67
18,7	10,0	7,0	0,85
17,4	7,0	5,5	11,80
17,4	8,0	5,5	11,50
17,4	9,0	5,5	9,33

Os resultados obtidos de remoção de fluoreto são satisfatórios pois obedecem a regulação ambiental, mantendo o fluoreto do efluente tratado abaixo de 10mg/L. Foram realizados testes similares utilizando o sulfato de alumínio ferroso, que estão demonstrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Resultados dos experimentos da rota 1, adicionando  $Al_2(SO_4)_3$  Ferroso

[F <sup>-</sup> ] inicial (ppm)	Al <sup>3+</sup> :F <sup>-</sup> :	pH	[F <sup>-</sup> ] final (ppm)
19,0	6,0	6,0	12,60
19,0	7,0	6,0	11,60
19,0	8,0	6,0	8,65
19,0	9,0	6,0	7,58

A alteração do produto utilizado possibilitou a redução da proporção estequiométrica  $Al^{3+}:F^-$ , mantendo a concentração de fluoreto no efluente a ser descartado dentro do limite legal.

Na Tabela 5, foram realizados os ensaios utilizando a rota 2. O produto utilizado foi o sulfato de alumínio ferroso. Nestes ensaios foram realizadas variações na proporção estequiométrica entre  $Ca^{+2}:F^-$  e  $Al^{3+}:F^-$ .

**Tabela 5.** Resultados dos experimentos da rota 2, adicionando  $Al(SO_4)_3$  Ferroso

[F <sup>-</sup> ] inicial (ppm)	Ca <sup>+2</sup> :F <sup>-</sup> :	Al <sup>3+</sup> :F <sup>-</sup> :	[F <sup>-</sup> ] final (ppm)
19,0	5,0	10,0	1,52
19,0	10,0	10,0	1,37
19,0	20,0	10,0	1,18
19,0	40,0	10,0	1,26
22	10,0	2,0	3,10
22	10,0	1,9	2,96
22	10,0	1,8	3,08

Nessa configuração, os resultados de remoção de fluoreto foram satisfatórios, mesmo utilizando menores quantidades de produtos químicos. A concentração final de fluoreto demonstra que a rota 2 é mais eficiente que a rota 1 e ainda permite uma redução das proporções estequiométricas entre as espécies químicas envolvidas. Uma avaliação mais detalhada das condições ótimas de trabalho foi estudada e está representada na Tabela 6

**Tabela 6.** Resultados da etapa de otimização das concentrações, utilizando a rota 2 e adicionando  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  Ferroso

[F <sup>-</sup> ] inicial (ppm)	Ca <sup>2+</sup> :F <sup>-</sup>	Al <sup>3+</sup> :F <sup>-</sup>	[F <sup>-</sup> ] final (ppm)	[Al+3] final (ppm)
22,0	5	2,0	1,50	2,28
22,0	5	1,4	1,31	4,20
22,0	10,0	2,0	5,47	0,23
22,0	10,0	1,5	7,64	0,39

Os resultados demonstrados na Tabela 6, mostram que a redução na proporção estequiométrica de  $\text{Ca}^{2+}:\text{F}^-$  causa um aumento na concentração de alumínio no efluente de descarte, demonstrando uma provável interação entre os íons de cálcio e alumínio. Dessa forma, a quantidade ótima de produtos químicos para remoção de fluoreto por precipitação está em  $\text{Ca}^{2+}:\text{F}^-=10,0$  e  $\text{Al}^{3+}:\text{F}^-=1,5$ .

A rota 2 é mais eficiente que a rota 1 também no custo de tratamento do efluente.

A Tabela 7 apresenta o comparativo do custo com produtos químicos no tratamento.

**Tabela 7.** Comparativo dos custos de tratamento de efluente (para efluente com 22ppm de F<sup>-</sup>)

Rota	Melhor proporção estequiométrica	Custo com produtos químicos (R\$/m <sup>3</sup> )	Custo mensal de tratamento de 200m <sup>3</sup> /h (R\$)
Rota 1	$\text{Al}^{3+}:\text{F}^-=7,0$	3,65	R\$ 525.600,00
Rota 2	$\text{Ca}^{2+}:\text{F}^-=10,0$ e $\text{Al}^{3+}:\text{F}^-=1,5$	1,85	R\$ 266.400,00

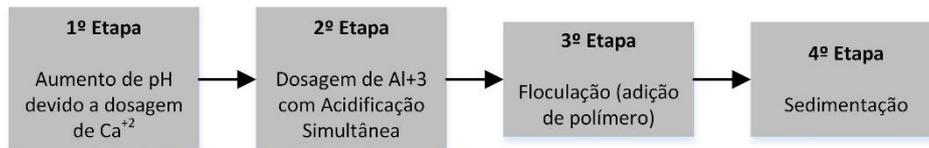
Em síntese, a mudança da rota 1 para rota 2 consiste em alterar a sequência de adição de cálcio e de alumínio, o que permitiu reduzir a quantidade de produtos adicionados matendo as concentrações de fluoreto e alumínio ao final do processo dentro dos limites ambientais permitidos. Inferindo ainda uma economia de R\$ 259.200 (R\$3.110.400/ano) com produtos químicos no processo, representando uma redução de 50% no custo total.

### 3 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados é possível concluir que a rota 2, onde a adição de  $\text{Al}^{3+}$  ocorre após a adição de  $\text{Ca}^{2+}$ , fornece bons resultados de remoção de fluoretos com dosagens menores de reagente que aquelas praticadas na rota 1. Os hidróxidos de alumínio comerciais mostraram-se ineficazes.

Para essa rota, o pH que apresenta melhor resultado é o igual a 6,5. Os resultados iniciais mostravam que a razão  $\text{Ca}^{2+}:\text{F}^-$  que maximiza a remoção de fluoreto era igual a 20 e a razão mínima de  $\text{Al}^{3+}:\text{F}^-$ , para que se obtivesse resultados dentro de uma margem de segurança, ao utilizar-se o sulfato de alumínio ferroso, era igual a 2. Entretanto, razões superiores podem ser praticadas permitindo resultados ainda melhores.

As etapas 2, 6, 7 e 8 da rota 2 não exerciam influência sobre a eficiência do processo e puderam, portanto, ser dispensadas, dando origem a uma rota 2 modificada, que é atualmente utilizada para o tratamento do efluente em questão. A rota 2 modificada está ilustrada na Figura 7.



**Figura 7.** Sequência das etapas da rota 2 modificada.

Ao realizar os ensaios de otimização, avaliando, novamente a razão de cálcio que fornece os melhores resultados, porém com razão de  $Al^{3+}:F^-$  igual a 2,0 (ao invés de 10,0), constatou-se que a razão de  $Ca^{2+}:F^-$  ótima foi igual a 10 e não 20. Isso pode ser explicado por, provavelmente, haver uma interação forte entre as concentrações dos dois reagentes e, portanto, ao se reduzir a razão de trabalho de  $Al^{3+}:F^-$  de 10 para 2, a razão ótima de  $Ca^{2+}:F^-$  também é reduzida.

Essa condição ótima das quantidades de produtos químicos, possibilitou uma redução de 50% no custo com produtos químicos, totalizando uma economia de R\$3.110.400 por ano.

## REFERÊNCIAS

- 1 Garcia, A *et al.* Lingotamento contínuo de aços. Coleção Metalurgia e Materiais. São Paulo: ABM; 2006.
- 2 Branion, RV. Mold Fluxes for Continuous Casting. I&SM, p.41-50, September 1986.
- 3 Vieira, FB. Desenvolvimento de uma metodologia para seleção de pó fluxante para o lingotamento de placas de aços com comportamento peritético. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002. 97p (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- 4 Rocha, VC. Estudo comparativo entre fluxantes aplicados no lingotamento contínuo do aço sae 1046 mod. Rio de Janeiro: 46º Seminário de Aciaria – Internacional, ABM Week, 2015.
- 5 Chang, MF.; Liu, JC. Precipitation removal of fluoride from semiconductor wastewater. Journal of Environmental Engineering, v. 133, p. 419-425, 2007.
- 6 Gurtubay, L. *et al.* Viability study on two treatments for an industrial effluent containing sulphide and fluoride. Chemical Engineering Journal, v. 162, p. 91-96, 2010.