

TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTENDO METAIS PESADOS

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

Introdução

O metal manganês está geralmente presente, em maior ou menor teor, nos efluentes líquidos de processos de extração de metais.

Os processos físico-químicos não apresentam alta eficiência de remoção e precipitação de manganês, sendo que o processo de remoção utilizado atualmente consiste no aumento do pH a valores maiores do que 10, formando, assim, precipitados de hidróxido de manganês. Porém, a legislação atual estabelece a faixa de pH entre 5 e 9 para descarte em corpos d'água. Sendo assim, torna-se necessária uma etapa adicional de redução do pH do efluente tratado a valor inferior a pH 9 para posterior lançamento nos corpos receptores.

O padrão de manganês para lançamento de efluentes regulamentado pelo CONAMA 357/2005 é de 1 mg/L.

Neste contexto, torna-se interessante pesquisar um processo de precipitação que permita alcançar alta eficiência de remoção do manganês em uma única etapa, na faixa de pH de 5 a 9. Como é conhecido que compostos oxidados de manganês tais como o MnO_2 são bastante insolúveis, decidiu-se no presente trabalho estudar o efeito da oxidação na eficiência de remoção desse metal por precipitação. Optou-se por pesquisar tal processo oxidativo utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e percarbonato de sódio ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), com a presença de carbonato de sódio (Na_2CO_3) visto que tais agentes precipitantes não agregariam elementos deletérios ao efluente tratado.

Metodologia Experimental

Para cada experimento foi preparado 500 mL de solução sintética de manganês (II), contendo 1000 mg/L do metal.

Os testes de remoção de manganês foram realizados de duas maneiras: sem a adição de oxidante, precipitando o metal apenas com a variação de pH, e com a adição de oxidantes: peróxido de hidrogênio, peróxido de hidrogênio + carbonato de sódio, e percarbonato de sódio.

Em todos os testes utilizou-se um becher de 600 mL, agitador mecânico, e para o ajuste do pH, adicionou-se solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH).

A faixa de pH utilizada situou-se entre 7 e 10 nos primeiros testes, com a temperatura de 25 °C e tempo de reação de 1 hora. Com a definição do valor ótimo de pH com máxima eficiência de remoção, avaliou-se o tempo de reação para a extração de manganês com pH = 9 e tempo de reação entre 0,5 e 4 h.

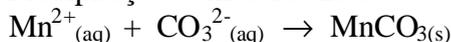
Estudo da Eficiência de Remoção pela Variação com pH

Os ensaios foram feitos à temperatura de 25°C, com tempo de reação de 1 hora. O precipitado formado foi filtrado por filtro com diâmetro de 8 μm . O excesso de reagente utilizado foi de 50%, 100% 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 situou-se 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; este comportamento não ocorre com os metais zinco e cobre, que apresentam caráter anfótero.

As reações químicas envolvidas no processo são:

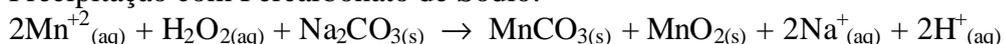
Precipitação com Carbonato:



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] (mg/L) para diferentes reagentes precipitantes, valores de pH, excesso de reagente e quantidade dos agentes precipitantes

pH	Percarbonato de Sódio	Percarbonato de Sódio	Carbonato de Sódio	Carbonato de Sódio	Somente NaOH	Carbonato + H ₂ O ₂
Excesso de reagente	50%	100%	200%	400%	-	100%
Quantidade do reagente	8,56 g	11,42 g	2,89 g	5,78 g	-	2,89 g (Na ₂ CO ₃) 1,54 mL (H ₂ O ₂)
7	103,8	60,1	983	86	1221	248,8
8	21,7	7,21	330	28	1131	33,7
9	1,72	0,37	25	9,45	164,5	0,67
10	0,22	0,22	3,6	1,85	2,56	0,14

T = 25°C e Tempo de Reação = 1h

O gráfico 1 ilustra os dados de concentração de manganês pelos valores de pH e de diferentes agentes precipitantes da Tabela 1:

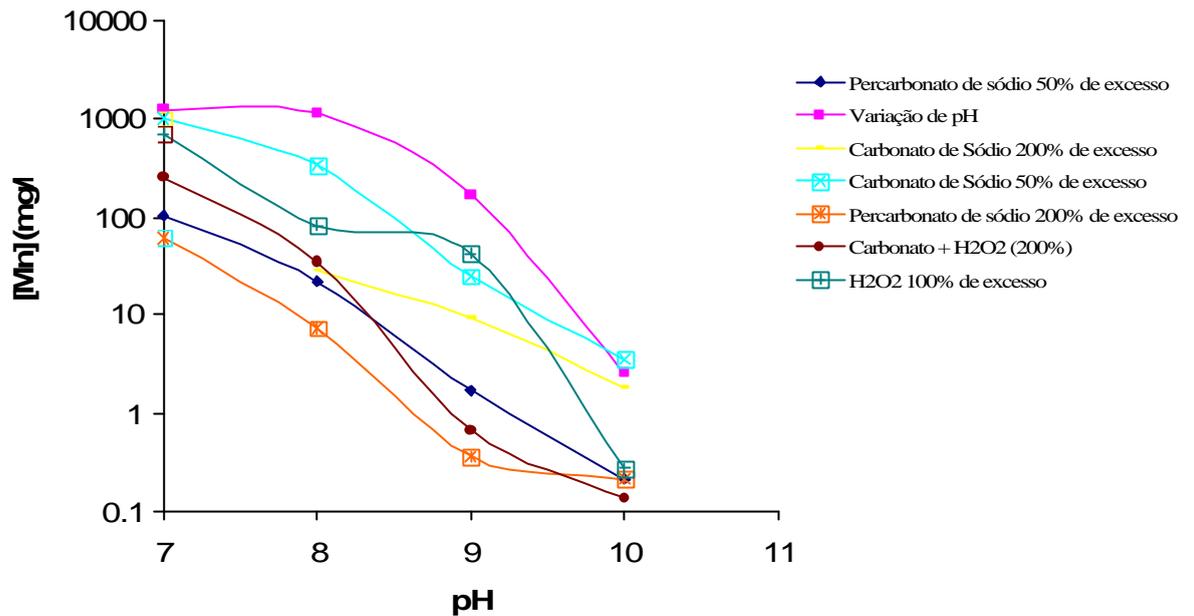


Gráfico 1: Concentração de manganês (mg/L) pela variação de pH utilizando diferentes agentes precipitantes com tempo de reação de 1 hora

Apresentação e Discussão dos Resultados

Experimentos Realizados com Variação de pH

Os experimentos foram conduzidos com tempo de reação de 1 hora a temperatura ambiente. Os valores de pH foram variados numa faixa entre 7 e 10 de modo a obter a variação da remoção de manganês nos efluentes.

Supõe-se que com 1 hora de reação o equilíbrio tenha sido alcançado. Entretanto, experimentos posteriores asseguraram que o equilíbrio para o tempo de 1 hora não é obtido para a reação de precipitação de $Mn(OH)_2$.

Efeito dos Reagentes

A referência para avaliação de efeitos foi a curva da remoção de manganês pela adição de NaOH.

Efeito da Oxidação

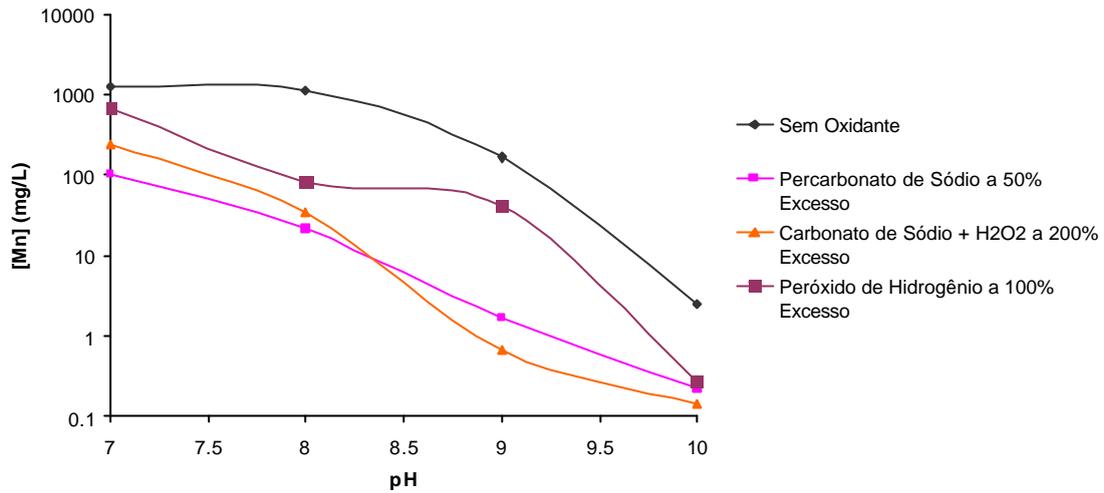


Gráfico 2: Efeito da oxidação na concentração residual de manganês; t = 1 h e T = 25°C

Efeito do Carbonato

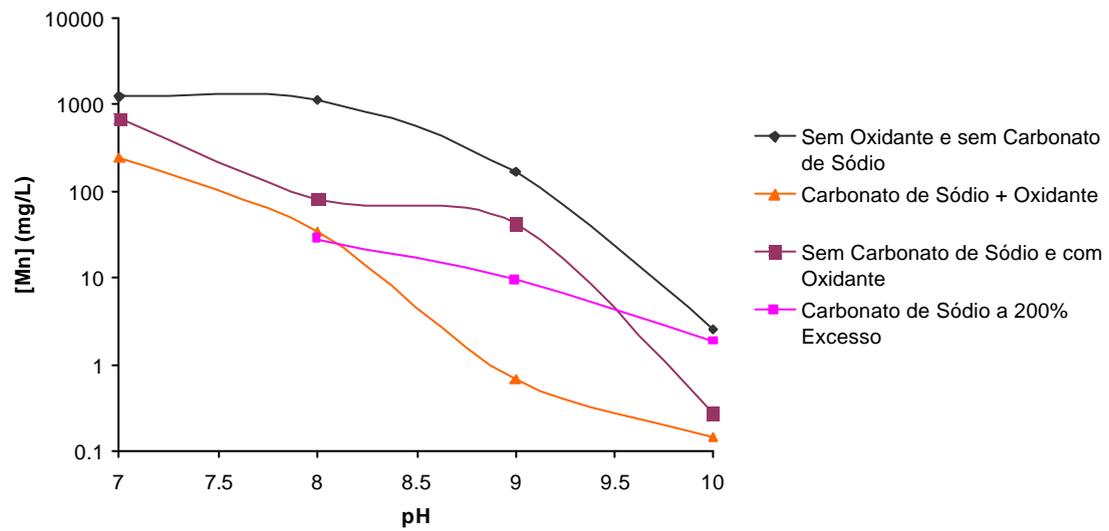


Gráfico 3: Efeito do carbonato na concentração residual de manganês; t = 1 h e T = 25°C

Efeito do Peróxido de Hidrogênio

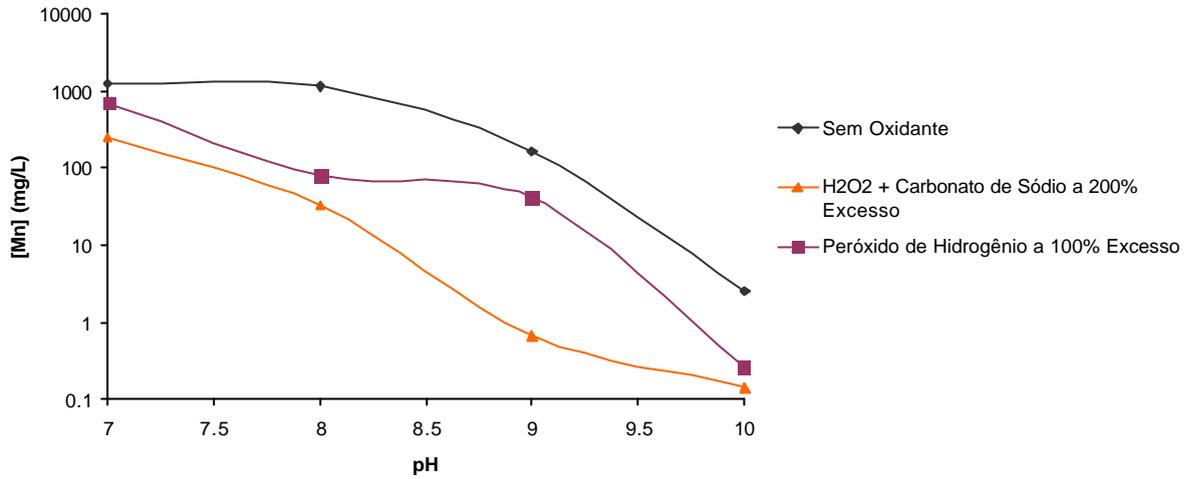


Gráfico 4: Efeito do peróxido de hidrogênio na concentração residual de manganês; t = 1 h e T = 25°C

Efeito do Percarbonato de Sódio

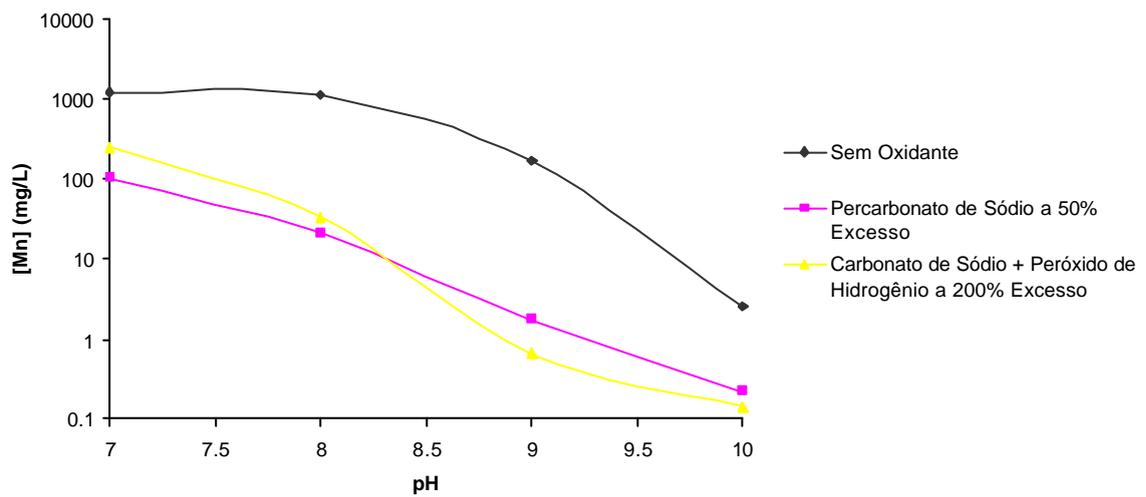


Gráfico 5: Efeito do percarbonato de sódio na concentração residual de manganês; t = 1 h e T = 25°C

Visualizando o gráfico 7, nota-se que não há diferença na utilização de Percarbonato de Sódio e Carbonato de Sódio + Peróxido de Hidrogênio. O equilíbrio para as duas situações é alcançado a partir de pH = 8,5.

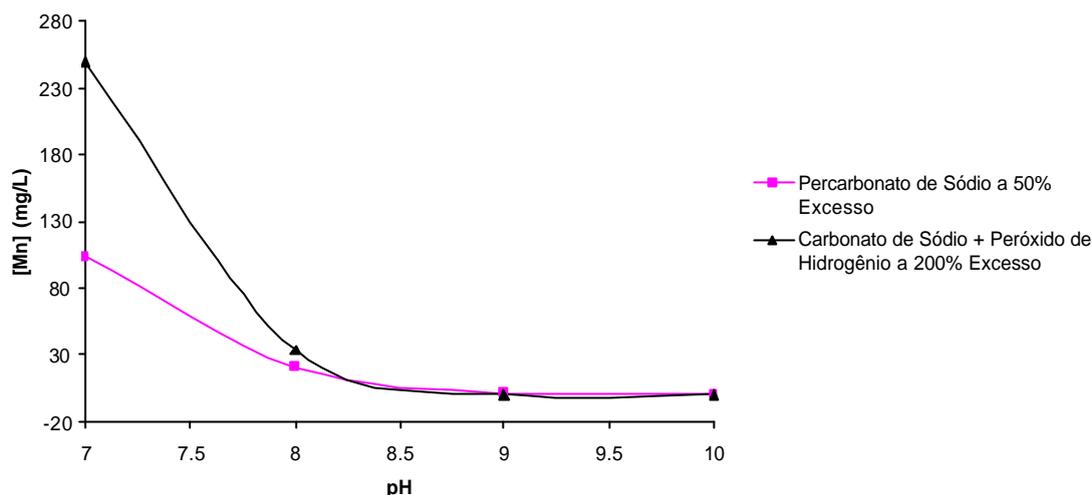


Gráfico 6: Comparação entre as curvas de redução de manganês utilizando percarbonato de sódio e carbonato de sódio + peróxido de hidrogênio; $t = 1 \text{ h}$ e $T = 25^\circ\text{C}$

Experiências Cinéticas de Remoção de Manganês

Estudo da eficiência de remoção pelo tempo de reação

Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25°C , com tempo de reação de 0,5, 1, 2 e 4 horas. O $\text{pH} = 9$ foi mantido constante em todos os ensaios, pois apresentou máxima eficiência de remoção dentro do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005. O precipitado formado foi filtrado por filtros de diâmetro de $8 \mu\text{m}$.

Utilizou-se excesso de 200% para os agentes precipitantes peróxido de hidrogênio e carbonato de sódio com peróxido de hidrogênio; para o reagente percarbonato de sódio, foi utilizado excesso de 50% do reagente, pois a eficiência de remoção obtida com os excessos de 50% e 200% foi a mesma.

A referência para avaliação de efeitos foi a curva da remoção de manganês pela adição de NaOH.

Efeito dos Reagentes

Efeito da Oxidação

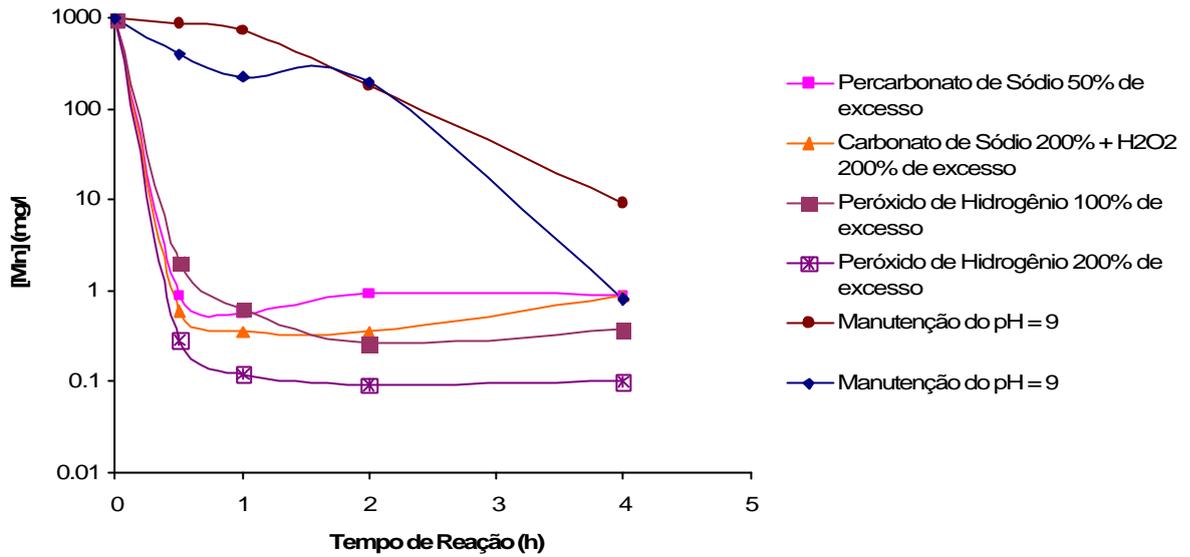


Gráfico 7: Efeito da oxidação na concentração residual de manganês; t = 1 h e T = 25°C

Efeito do Carbonato com Oxidante

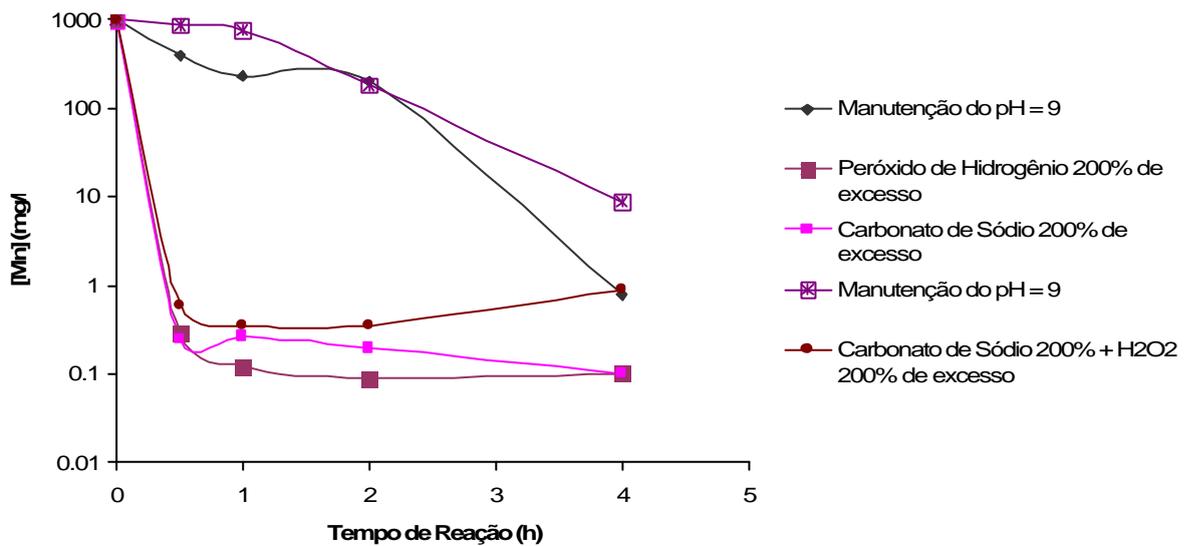


Gráfico 8: Efeito do carbonato de sódio + oxidante na concentração residual de manganês; t = 1 h e T = 25°C

Efeito do Carbonato sem Oxidante

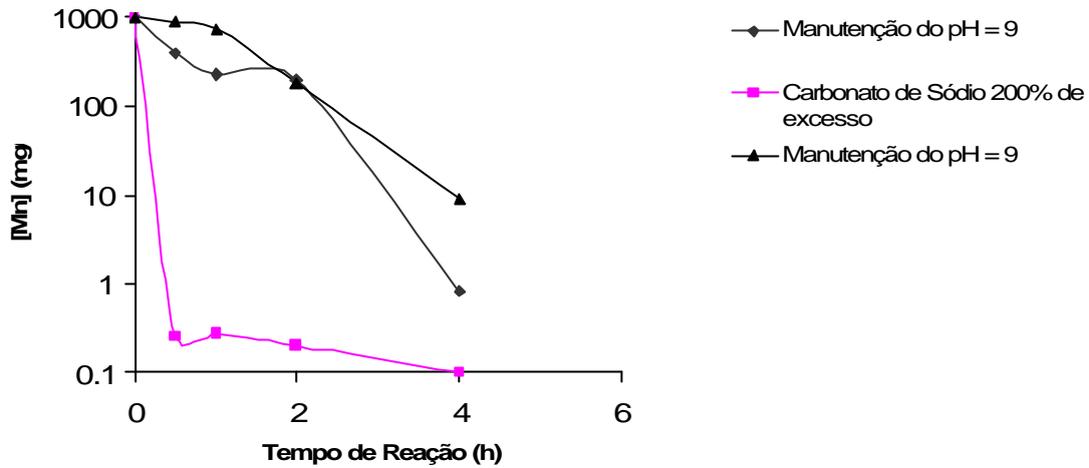


Gráfico 9: Efeito do carbonato de sódio na concentração residual de manganês; t = 1 h e T = 25°C

Efeito do Percarbonato

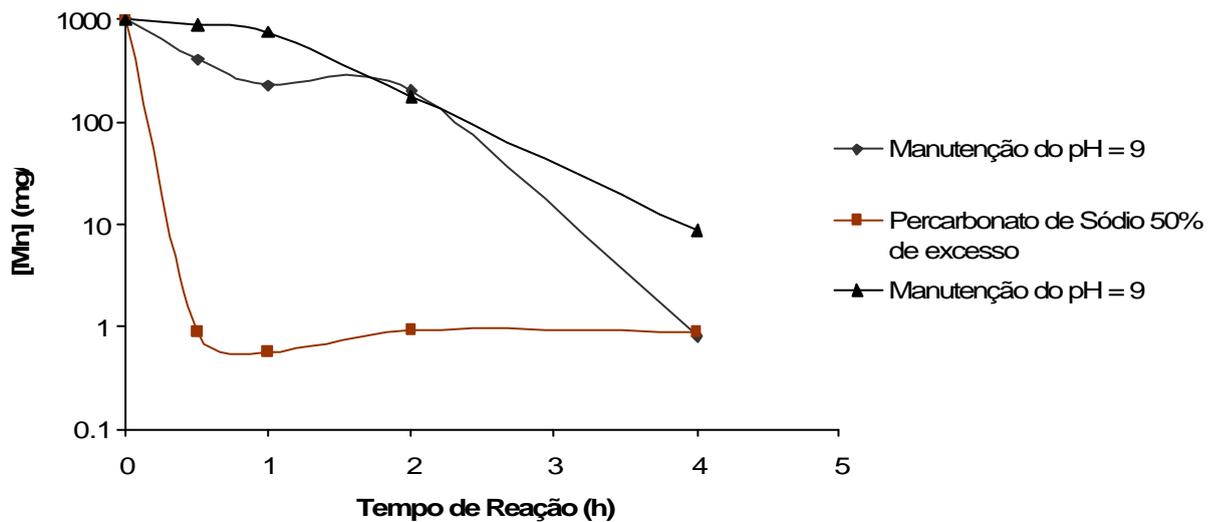


Gráfico 10: Efeito do percarbonato de sódio na concentração residual de manganês; t = 1 h e T = 25°C

Discussão

De acordo com o gráfico 8, a eficiência de remoção de manganês utilizando peróxido de hidrogênio + carbonato de sódio é igual à situação onde utiliza-se cada um dos agentes precipitantes separadamente.

Para a reação de formação de Hidróxido de Manganês a cinética é considerada lenta, sendo necessários tempos de 4 horas para a remoção desejável. Todavia, para as demais reações, o equilíbrio (fase estacionária) é alcançado em 1 hora.

Conclusões

|

Os testes realizados com peróxido de hidrogênio (1,54 mL 50%), peróxido de hidrogênio (1,54 mL 50%) + carbonato de sódio (2,89 g), e percarbonato de sódio (8,56 g) em 1 hora de reação mantendo pH = 9 apresentaram $[Mn^{2+}]$ final em acordo com a legislação ambiental CONAMA 357/2005, que é de $[Mn^{2+}] < 1$ mg/L, com T = 40°C e pH = 9.

Os agentes precipitantes peróxido de hidrogênio e percarbonato de sódio apresentaram resultados satisfatórios com 1 hora de reação, não evidenciando melhora nos resultados com tempos de reação maiores.

A espécie carbonato aparece como importante agente precipitante em processos envolvendo precipitação de carbonato de manganês, cuja utilização diminui o custo do processo de tratamento do efluente.

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.