AVALIAÇÃO DE TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE SULFATO PRESENTE EM EFLUENTE DA VOTORANTIM METAIS ZINCO TRÊS MARIAS

P.S. Pina[1], A. D. de Souza[1]; E. S. Rutkowski[1], J. A. de Magalhães[1]
[1] Votorantim Metais Zinco – Três Marias, Rodovia BR 040, km 284, MG.
E-mail: pablo.pina@vmetais.com.br, adelson.souza@vmetais.com.br, estanislau.rutkowski@vmetais.com.br, jose.magalhaes.jm2@vmetais.com.br

RESUMO

O tratamento de efluentes contendo sulfato é um desafio enfrentado hoje por várias empresas do setor mínero-metalúrgico, notadamente as que processam minerais sulfetados ou utilizam ácido sulfúrico como insumo de processo. O crescimento da consciência ambiental por parte das empresas do setor, associado à legislação ambiental cada dia mais restritiva em relação ao descarte de efluentes contendo sulfato estão impulsionando a busca por tecnologias efetivas para remoção deste íon, comumente encontrado em diversos efluentes industriais.
As tecnologias disponíveis no mercado são convencionalmente baseadas nos processos de precipitação química (gesso, etringita e sulfato de bário), redução biológica (Paques), membranas (Processo SPARRO®) e resina de troca iônica (Processo GYP-SIX® e Sulf-IX® - BioteQ).
O presente trabalho aborda um estudo realizado pela Votorantim Metais Zinco, unidade de Três Marias (VMZ TM), com objetivo de avaliar em escala piloto duas tecnologias disponíveis no mercado para remoção de sulfato e metais pesados.
O estudo foi direcionado para o tratamento do efluente percolado da Barragem Córrego Lavagem, que recebe atualmente o rejeito do processamento de zinco da VMZ TM. Dentre as tecnologias avaliadas estão: (I) Processo Sulfateq® (Paques) – redução biológica de sulfato; (II) Processo Etringita – precipitação de gesso e etringita. Dentre as opções estudas pela VMZ TM, a que apresentou maior viabilidade técnico-econômica foi a opção II, sendo elegida para construção de uma planta industrial nas dependências da VMZ TM, com capacidade de tratamento de $5m^3/h$ e investimento (CAPEX) e custo operacional (OPEX) estimados em cerca de R$4,5MM e R$3,00/m^3, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Efluentes, Sulfato, Processos e Etringita.

1. INTRODUÇÃO

O íon sulfato é um contaminante comumente encontrado em efluentes, incluindo efluentes provenientes da indústria de papel, produção de fertilizantes, indústria têxtil, manufatura de pesticidas, anodização de alumínio, mineração e beneficiamento de minerais sulfetados e em processos de oxidação natural de minerais sulfetados expostos ao intemperismo, gerando drenagem ácida de mina (DAM) (Tait *et al*., 2009).

A presença de sulfatos acelera o processo de corrosão de tubulações. Em corpos d'água com concentrações superiores a 250mg/l, os aspectos organolépticos são comprometidos e afetam adversamente a vida aquática. Águas com concentrações de íon sulfato maiores que 500mg/l, se ingeridas, apresentam efeito laxativo em humanos e em animais (USEPA, 2002).

O aumento da concentração de sulfato em efluentes está sendo considerado como um dos principais problemas para o futuro das indústrias do setor mínero-metalúrgico, notadamente aquelas localizadas em países com tradição na exploração mineral e na industrial metalúrgica e que possuem limitações no suprimento de água para consumo humano, como por exemplo, África do Sul e Austrália (Bowell, 2000).

As tecnologias disponíveis no mercado são convencionalmente baseadas nos processos de precipitação química (gesso, etringita e sulfato de bário), redução biológica (Paques), membranas (Processo SPARRO®) e resina de troca iônica (Processo GYP-SIX® e Sulf-IX® - BioteQ) (INAP, 2003).

As tecnologias existentes para remoção de sulfato de efluentes industriais, em sua maioria, não atendem o critério de reduzir sulfato a concentrações inferiores a 250mg/l, de forma economicamente viável. Contudo, o custo de tratamento depende de características físico-químicas específicas do efluente e do local onde o mesmo será tratado. O que afetará diretamente a escolha da tecnologia apropriada. Algumas das tecnologias frequentemente avaliadas para tratamento de efluentes contendo sulfato são resumidas na Tabela I, adaptada de INAP (2003).

Tabela I – Sumário de tecnologias para tratamento de efluentes contendo sulfato.

Resumo de Tecnologias para Remoção de Sulfato

Processos	Calcário / Cal	SAVMIN	CESR	Sulfateq® - Paques
Pré-tratamento	não	não	não	sim
Concentração sulfato afluente	3000mg/L	650mg/L	3000mg/L	8000mg/L
Concentração sulfato efluente tratado	1250mg/L	70mg/L	200mg/L	250mg/L
%Remoção sulfato	50%	> 90%	> 90%	> 90%
Produção de salmora	não	não	não	não
Produção de lodo/lama	baixa/moderada	moderada/alta	alta	baixa/moderada
Monitoramento	moderado/alto	alto	alto	moderado/alto
Manutenção	baixa	baixa	baixa	baixa
Capex	-	-	-	MM R$ 5,0 ($5m^3$/h - VMZ TM)
Opex	R$ 0,20/m^3	R$ 0,35/m^3	R$ 1,50/m^3	R$ 0,50/m^3
Vantagens	Remoção de metais pesados e baixo custo	Baixa concentração de sulfato, reciclagem da etringita e remoção de metais pesados	Baixa concentração de sulfato e remoção de metais pesados	Baixa concentração de sulfato, recuperação de enxofre e metais pesados
Desvantagens	Redução de sulfato limitada e geração de lama	Geração de lama	Geração de lama	Custo da fonte de carbono e geração de lodo e lama
Melhorias	Reciclagem ou venda de lama	Reciclagem ou venda de lama	Reciclagem ou venda de lama	Reciclagem ou venda de lama e utilização de fontes alternativas de carbono (baixo custo)

Com objetivo de minimizar o impacto das suas atividades no meio ambiente e futuramente reciclar a totalidade da água consumida em seu processo a VMZ TM, vem avaliando tecnologias disponíveis no mercado para tratamento de efluentes contendo sulfatos e metais pesados. O presente trabalho foi direcionado para o tratamento do efluente percolado da Barragem Córrego Lavagem (BCL), que integra o sistema de controle de contaminação (SCC-BCL) instalada nesta barragem de rejeitos. A BCL recebe atualmente o rejeito do processamento de zinco da VMZ TM, com geração aproximada de 1.200t/dia. O SCC-BCL consiste de 12 poços dispostos ao longo do muro de contenção da BCL, com a função de bombear o efluente contendo metais pesados que venha a percolar. Desta forma, evitando a contaminação de corpos d'água localizados à jusante da BCL, conforme mostrado na Figura 1. As tecnologias avaliadas neste estudo foram: (I) Processo Paques – redução biológica de sulfato; (II) Processo Etringita – precipitação de gesso e etringita. Dentre as opções estudadas pela VMZ TM, a que apresentou maior viabilidade técnico-econômica foi a opção II, sendo elegida para construção de uma planta industrial nas dependências da VMZ TM, com capacidade de tratamento de $5m^3$/h e investimento (CAPEX) e custo operacional (OPEX) estimados em cerca de R$4,5MM e R$3,00/m^3, respectivamente.

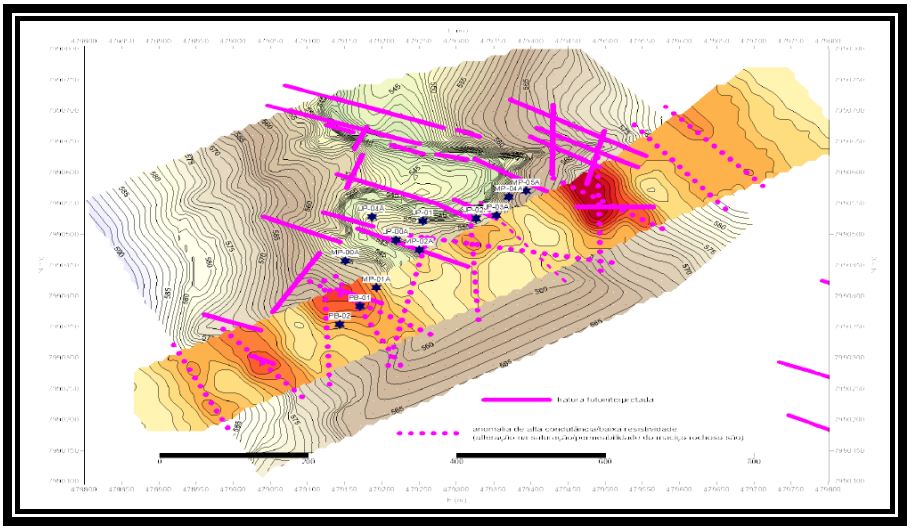

Figura 1 – Disposição dos poços que integram o SCC-BCL.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes em escala piloto para avaliar o Processo Etringita foram conduzidos na planta Piloto VMZ TM, empregando 10litros de efluente coletado na BCL em cada batelada. A amostra de efluente era adicionada a um béquer de vidro e mantida sob agitação mecânica (150rpm) e a temperatura ambiente (25-30^{0}C). Cal industrial (Belocal) e hidróxido de alumínio P.A. (Synth) foram empregados nas etapas de precipitação de gesso e etringita, respectivamente. A Tabela II mostra a caracterização química do efluente da BCL, enquanto a Figura 2 apresenta um resumo do procedimento experimental empregado nestes testes.

Tabela II – Caracterização química do efluente do SCC-BCL.

Caracterização Química Efluente BCL									
pH	Ca mg/L	Mg mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Zn mg/L	Mn mg/L	Pb mg/L	Cd mg/L	Cu mg/L	Al mg/L
4,4	517,7	1562,0	8439,0	493,8	533,7	0,1	0,5	0,5	3,4

Os ensaios para avaliação da tecnologia Sulfateq® (Paques) foram conduzidos em uma planta piloto integrada enviada ao Brasil pela empresa Paques, com capacidade para tratar de 10 a 15l/h de efluente. Os mesmos foram conduzidos na unidade da VMZ em Juiz de Fora, empregando amostra de efluente do SCC-BCL (Tabela II). A PP Paques era composta por bioreatores, clarificadores, reatores agitados mecanicamente, bombas, compressor e controlador lógico programável (PLC) (Figura 3).

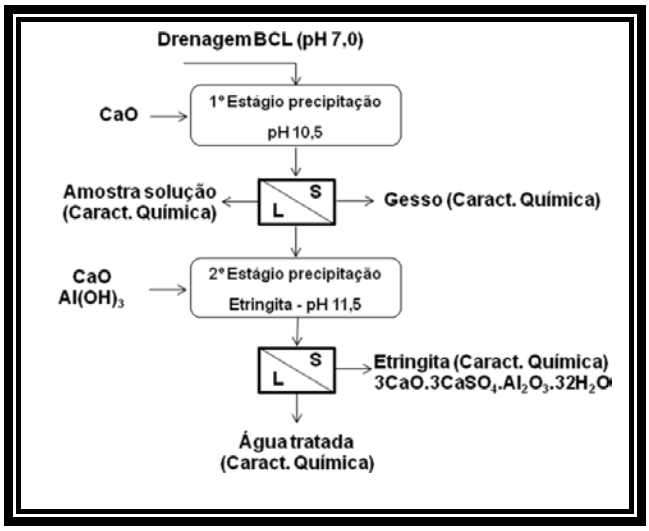

Figura 2 – Fluxograma de blocos dos ensaios de precipitação etringita.

Figura 3 – Fotografia Planta Piloto Paques (Souza, 2008).

3. PROCESSO SULFATEQ® - PAQUES

O uso de processos que utilizam bactérias redutoras de sulfato (BRS) na remoção de sulfato contido em efluentes gerados no setor mínero-metalúrgico tem aumentando significativamente nos últimos anos. O processo biológico para remoção de sulfato é relativamente simples. As BRS utilizam uma fonte de matéria orgânica como doadora de elétrons, geralmente etanol, para catalisar a redução do íon sulfato a sulfeto. Parte do sulfeto gerado biologicamente é utilizada para precipitação e posterior recuperação de metais de interesse na forma de sulfeto metálicos (ZnS, CuS, NiS, etc). Enquanto, o sulfeto excedente é convertido a enxofre elementar, que também pode ser utilizado novamente na produção de ácido sulfúrico (Souza, 2008). O fluxograma da tecnologia Sulfateq® é apresentado na Figura 4 e o processo pode ser representado, de forma simplificada, pelo conjunto de equações a seguir:

$$3SO_4^{2-} + 2C_2H_5OH \rightarrow 3HS^- + 3HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O \quad (1)$$

$$Me^{2+} + HS^- + HCO_3^- \rightarrow MeS + CO_2 + H_2O \quad (2)$$

$$HS^- + H^+ + 1/2O_2 \rightarrow S^0 + H_2O \quad (3)$$

O processo biológico apresenta como principais vantagens a recuperação dos metais pesados e enxofre, flexibilidade para utilização de diversas fontes de carbono, bem como, baixa concentração de sulfato no efluente tratado, geralmente inferior a 300mg/l. Contudo, é necessário pré-tratamento do efluente para ajuste de pH e remoção de metais pesados, em função da alta sensibilidade das BRS a estes dois parâmetros. Adicionalmente, tempo de residência superiores a 20h são frequentemente observados nos processos biológicos (INAP, 2003).

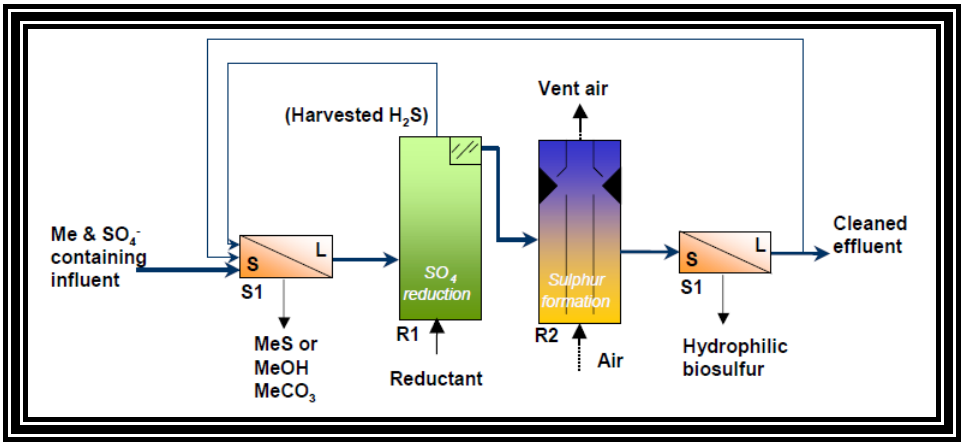

Figura 4 – Fluxograma simplificado de tecnologia Sulfateq® (Paques).

4. PROCESSO ETRINGITA

A etringita é um mineral hidratado contendo cálcio, alumínio e sulfato em sua composição. O mineral ocorre naturalmente em ambiente alcalinos, como mineral secundário em rochas de origem ígnea ricas em cálcio (Ayuso e Nugteren, 2005). Os cristais de etringita

caracterizam-se por apresentar estrutura do tipo prisma hexagonal ou agulhas (acicular) (Chrysochoou e Dermatas, 2006). A formação de etringita ocorre preferencialmente entre pH 11,5 e 12,0, removendo ambos os íons da solução, cálcio e sulfato. A reação de formação da etringita pode ser representada da seguinte forma:

$$6Ca^{2+} + 3SO_4^{2-} + 2Al(OH)_3 + 38H_2O \rightarrow 3CaO.3CaSO_4.Al_2O_3.32H_2O + 6H_3O^+ \quad (4)$$

Hidróxido de alumínio e/ou aluminato de sódio ou de cálcio podem ser utilizados com fonte de alumínio para formação da etringita, sendo a razão mássica SO_4^{2-}/Al^{3+} igual a 0,19(g/g). Convencionalmente, excesso de cerca de 20% de alumínio é empregado para precipitação da etringita, com objetivo de maximizar a cinética de precipitação e reduzir a concentração de sulfato a valores menores que 50mg/l. O tempo de residência necessário para precipitação da etringita é da ordem de 0,5 à 5h, dependendo das características químicas da solução. Durante a precipitação de etringita, óxido de cálcio ou outro agente neutralizante necessita ser utilizado para controlar o pH dentro do faixa ideal para formação do precipitado.

Segundo Mynemi *et al*., (1998), a etringita é a fase predominante ou mais estável em elevada alcalinidade, faixa de pH entre aproximadamente 11,0 e 12,5, e em soluções ricas em sulfato. Além do pH e da concentração de sulfato, a temperatura, a concentração de CO_2 e a atividade H_2O também influenciam de forma significativa a formação e a estabilidade da etringita. O aumento da temperatura favorece a formação de mono-sulfoaluminatos em detrimento a etringita. Enquanto, a presença de concentrações significativas de CO_2 e baixa atividade H_2O favorecem a decomposição da etringita em aragonita ($CaCO_3$).

A precipitação de etringita é empregada na remoção de sulfato proveniente de drenagem ácidas de mina (Processos SAVMIN e CESR) e para remoção de cátions metálicos (ex: Cr, Zn, Pb, Se, entre outros) e outros anions (ex: Cl, F, entre outros) além do sulfato. Em função do grande potencial para remoção de sulfato via precipitação de etringita, o grupo de Desenvolvimento Tecnológico da VMZ TM iniciou um estudo para aplicação desse processo no tratamento do efluente gerado no SCC-BCL. O processo em estudo está descrito no fluxograma simplificado apresentado na Figura 5 e consiste basicamente das seguintes etapas:

- ***1ª etapa*** *- Precipitação de Gesso:* A drenagem proveniente da BCL é alimentada em um reator e mantida sob agitação mecânica. Suspensão de CaO (15% p/p) é adicionada a solução até a polpa formada atingir pH da ordem de 10,5, precipitando cálcio sob a forma de gesso e magnésio e metais pesados sob a forma de hidróxido. A polpa é posteriormente enviada para as etapas de separação sólido/líquido.
- ***2ª etapa*** *- Precipitação de Etringita:* A solução proveniente da primeira precipitação é alimentada em um reator e mantida sob agitação mecânica. Suspensão de hidróxido de alumínio (15% p/p) e CaO (15% p/p) é alimentada nessa etapa, visando a formação da etringita e remoção de cálcio e sulfato da solução. A polpa formada é novamente enviada para uma etapa de separação sólido/líquido. A etringita pode ser armazenada e, posteriormente, comercializada (indústria de cimento) ou enviada para uma etapa de regeneração do hidróxido de alumínio.
- ***3ª etapa*** *- Ajuste de pH:* A solução gerada na etapa de precipitação da etringita é enviada para outro reator onde é injetado gás CO_2 na solução, objetivando a redução do pH para a faixa entre 8,0 e 9,0 e remoção de dureza via formação de $CaCO_3$. A suspensão obtida nesta etapa é enviada para uma etapa de separação sólido/líquido. O *overflow* é

descartado ou reutilizado no processo industrial, enquanto o *underflow* (sólido) é utilizado como agente neutralizante no processo de produção de zinco.

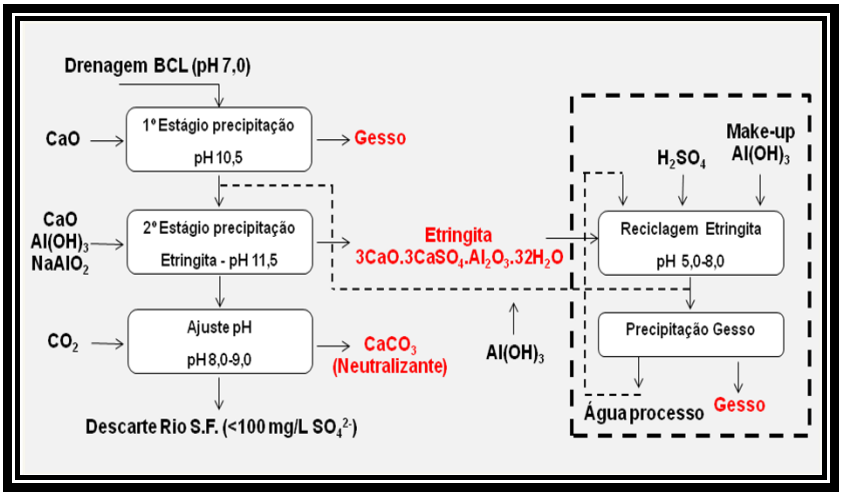

Figura 5 – Fluxograma simplificado de tratamento de efluentes – Precipitação Etringita.

5. RESULTADOS

O mesmo efluente foi utilizado nos testes de remoção de sulfato via precipitação de etringita e processo biológico (tecnologia Sulfateq®). A Figura 6 apresenta a variação da concentração de sulfato na alimentação e no efluente tratado, bem como o percentual de remoção de sulfato, durante 20 dias de teste em sistema contínuo. A concentração de sulfato média no efluente tratado foi de 910±290mg/l, enquanto o percentual de remoção de sulfato médio foi de 88,63 ±3,64%. Apesar da elevada redução de sulfato observada neste estudo, em média superior a 85%, o efluente tratado apresentou concentração de sulfato superior a 500mg/l. Que é bastante superior ao limite máximo determinado pela legislação ambiental e objetivado pela VMZ TM, que é de no máximo 250mg/l.

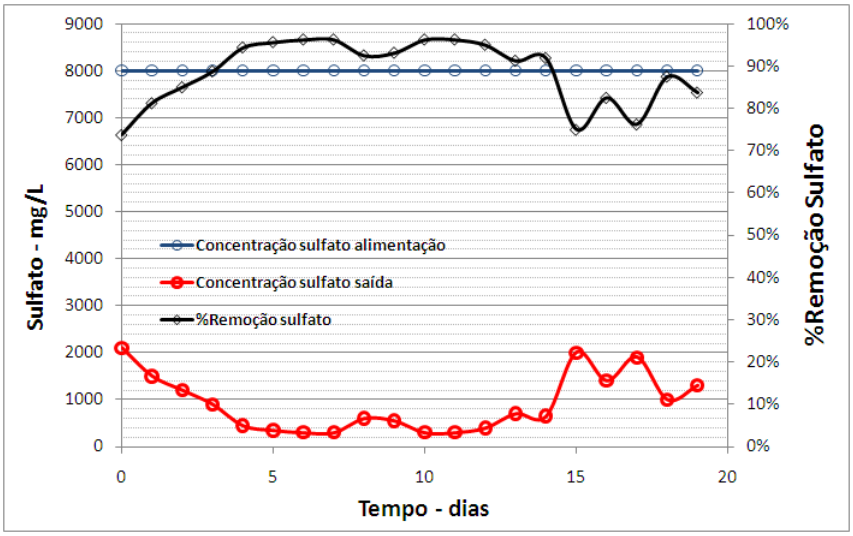

Figura 6 – Variação da concentração de sulfato – Teste Piloto Tecnologia Sulfateq® (Paques).

O teste em escala de bancada indica que a precipitação de etringita pode ser empregada para remoção de sulfato da drenagem da BCL. A composição química da solução, bem como dos sólidos gerados nas etapas de precipitação pH 10,5 (gesso - magnésio e metais pesados) e pH 11,5 (etringita - cálcio e sulfato) são apresentados na Tabela III. A remoção de metais pesados e magnésio ocorre de forma eficiente na primeira etapa de precipitação, enquanto a segunda etapa de precipitação remove o cálcio e o sulfato residual também de maneira eficaz. Desta forma, a solução obtida após o tratamento via rota de processo proposta atente as especificações da legislação ambiental vigente para descarte de efluente industrial.

Tabela III – Caracterização química teste precipitação etringita.

Etapa Processo	Amostra	Caracterização Química elementar							
		Ca	Mg	Zn	SO_4^{2-}	Cd	Pb	Mn	Al
1°Precipitação Gesso	Solução - mg/L	753	14	<1,0	2140	<1,0	<1,0	-	-
	Sólido - %	15,4	8,8	2,7	-	0,003	0,004	2,8	0,002
2°Precipitação Etringita	Solução - mg/L	96	1	<1,0	193	<0,1	<0,1	<0,1	-
	Sólido - %	26,6	0,3	0,01	-	0,0005	0,0006	0,0006	6,9

O consumo específico global de CaO, incluindo as duas etapas de precipitação, é aproximadamente 6kg CaO /m^3, enquanto o consumo de hidróxido de alumínio é de cerca de 1,3kg $Al(OH)_3/m^3$. Desta forma, considerando o tratamento de 5m^3/h de efluente e a não regeneração do hidróxido de alumínio, estima-se um consumo diário de 0,72t CaO e 0,16t $Al(OH)_3$. Baseado nestas premissas estima-se um OPEX de R$3,00/$m^3$ de solução tratada, sendo que o custo de reagente responde por 75% deste valor. Neste estudo não foi considerado a etapa de reciclagem de $Al(OH)_3$, que tem potencial para reduzir o OPEX do processo. Considerando somente as etapas de precipitação do gesso, de etringita e ajuste pH (CO_2), estima-se, no nível de FEL1 (Front-End-Loading), um CAPEX de R$4,5MM, para construção de uma planta com capacidade de tratamento de 5m^3/h, para tratar o efluente do SCC-BCL.

6. CONCLUSÕES

Ensaios realizados em escala piloto objetivando remoção de sulfato do efluente SCC-BCL
(VMZ TM) indicam que é possível alcançar reduções de sulfato superiores a 85 e 95%, empregando a tecnologia Sulfateq® e precipitação de etringita, respectivamente. O processo de precipitação química, etringita, mostrou-se mais adequado para tratamento deste efluente, alcançando concentrações de sulfato na solução tratada inferiores a 200mg/l.

Com base nos ensaios em escala piloto, estima-se, no nível de FEL 1, OPEX de R$3,00/$m^3$ de solução tratada e CAPEX de R$4,5MM, para construção de uma planta com capacidade de tratamento de 5m^3/h, para tratar o efluente do SCC-BCL, empregando processo de precipitação de etringita.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Ayuso, A. E. & Nugterem, H.W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. Water Research, (39), 2005.

Bowell, R.J. Sulfate and salt minerals: the problem of treating mine waste. Mining and Environmental Management, p.11-14, 2000.

Chrysochoou, M.& Dermatas, D. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. Journal of Hazardous Materials, 139, 2006.

INAP. Treatment of sulphate in mine effluents, International network for acid prevention, Lorax environmental, October, 2003.

Mynemi, S.C.B., Traina, S. J. & Logan, T. J. Ettringite solubility and geochemistry of the $Ca(OH)_2$-$Al_2(SO_4)_3$-H_2O system at 1atm pressure and 298K. Chemical Geology, 148, 1998.

Souza, A. D. Relatório interno VMZ-TM. 2008.

Tait S., Clarke W. P., Keller J. & Batstone D. J. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallization. Water Research, 43, p.762-772, 2009.

USEPA, Economic analysis of the implementation of permeable reactive barriers for remediation of contaminated ground water, United States Environment Protection Agency, Whashigton, 2002.