REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS NO EFLUENTE TRATADO DA VOTORANTIM METAIS

W.A. Ribeiro[1], G.A. da Costa1, A.C dos Santos[1], C. Fonseca[1], A. Fagundes[1], J. Cunha[1], C. Antônio[1], R. Ferreira[1], N. Moura[1]
[1] Votorantim Metais Zinco S.A. Unidade de Três Marias
BR 040, Km 284, Três Marias, MG, 39205-000. e-mail: geovanete.costa@vmetais.com.br

RESUMO

O tratamento de efluentes líquidos industriais da unidade de Três Marias, está adequado para extrair metais pesados (zinco, chumbo e cádmio) a partir do controle de pH e dosagem de sulfeto de sódio. A partir de janeiro de 2009 a unidade passou a ser cobrada através do órgão ambiental responsável pela fiscalização, além do controle efetivo dos metais acima citados, que houvesse um controle no parâmetro de manganês no efluente tratado, adequando os valores de lançamento ao parâmetro de legal que é menor ou igual a 1,0 mg/l. Como os valores de manganês no efluente tratado estavam acima do limite de especificação, justificou-se a condução deste trabalho, que visou a adequação do mesmo a legislação vigente. Para que este projeto chegasse ao seu objetivo, tornaram-se necessárias adequações no sistema de controle de pH dos tanques de processo, melhorias no sistema de agitação dos tanques, revisão do tempo mínimo de reação necessário e treinamento da equipe responsável pela operação. Como resultado imediato, observamos que os teores de manganês se mantiveram em valores abaixo de 1mg/l, atendendo com folga a legislação vigente.

PALAVRAS CHAVE: efluentes; legislação; manganês.

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos industriais da Unidade de Três Marias apresentam em sua composição elevadas concentrações de metais pesados como podemos ver na tabela abaixo:

Tabela I – Composição do efluente líquido

Amostra	pH	Cd (mg/l)	Zn (g/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (g/l)	Pb (mg/l)	SO4 (g/l)
2	2,1	2,7	18,3	616	99,3	586	2,1	3,6	45,9
3	5,3	0,89	0,58	14,4	0,40	471	0,069	2,6	2,8
4	7,8	0,04	0,002	4,3	0,10	618	1,8	0,38	9,6
5	7,5	0,06	0,0003	24,5	<0,10	534	1,7	0,10	8,6
7	8,2	<0,01	0,0008	<0,5	<0,10	0,74	0,0004	<0,10	8,1
8	6,7	0,71	0,007	16,8	0,10	495	1,2	0,12	6,1
9	1,3	4,4	0,162	<0,5	14,7	5,9	0,004	4,6	5,6
10	2,7	0,24	0,60	286	1574	587	6,6	6,1	34,4
11	2,3	0,26	0,42	195	1147	536	4,7	6,6	24,3
12	6,5	6,9	0,23	316	0,16	495	2,3	0,96	11,6
13	5,7	9,1	14,7	872	0,19	660	5,0	8,1	40,6
14	5,8	7,9	1,53	286	0,42	464	1,4	2,0	10,9
15	5,4	8,1	5,1	436	8,2	515	2,4	2,9	21,1
16	0,96	0,06	0,006	<0,5	4,2	618	0,088	0,42	20,7
17	7,8	0,70	0,0002	13,2	<0,10	526	1,8	0,12	9,2
18	6,8	6,9	0,171	271	<0,10	505	2,4	0,64	10,8

Legenda:
2- Tanque da Eletrólise (Ponto A).
3- Filtração de Zinco (Tanque 430)
4- pH 9 Após a adição de Sulfeto de sódio.
5- Saída da piscina (E1).
7- Água de condensados.
8- Filtrado do filtro rotativo.
9- Água do Scruber.
10- Água do rejeito da flotação.
11- Água do filtrado da Flotação.
12- Filtrado do pH7.
13- Filtrado do TM.
14- Água da barragem nova.
15- Água do ponto D (chegada de todas as águas residuais da fábrica)
16- Água de lavagem das resinas da desmineralização.
17- Over do pH9, antes da adição de sulfeto de sódio.
18- Over do pH7 (saída dos espessadores 1026/1027).

O tratamento desses efluentes líquidos industriais consiste em 3 etapas, onde inicialmente o pH dos efluentes é elevado a uma faixa entre 7,0 a 7,5 para que ocorra a recuperação de no

mínimo 97,50% do zinco contido, através da precipitação do metal na forma de sulfato básico de zinco. Em uma segunda etapa são removidos metais que necessitam de um pH mais elevado como cádmio e chumbo e o restante do zinco trabalhando com pH entre 8,8 a 9,0.

Em uma terceira etapa é feito o polimento desse efluente tratado utilizando solução de sulfeto de sódio em uma dosagem de 0,4 a 1,0 l/m³ de água tratada, concluindo assim a remoção dos metais pesados permitindo o lançamento do efluente líquido industrial dentro dos parâmetros exigidos pela legislação.

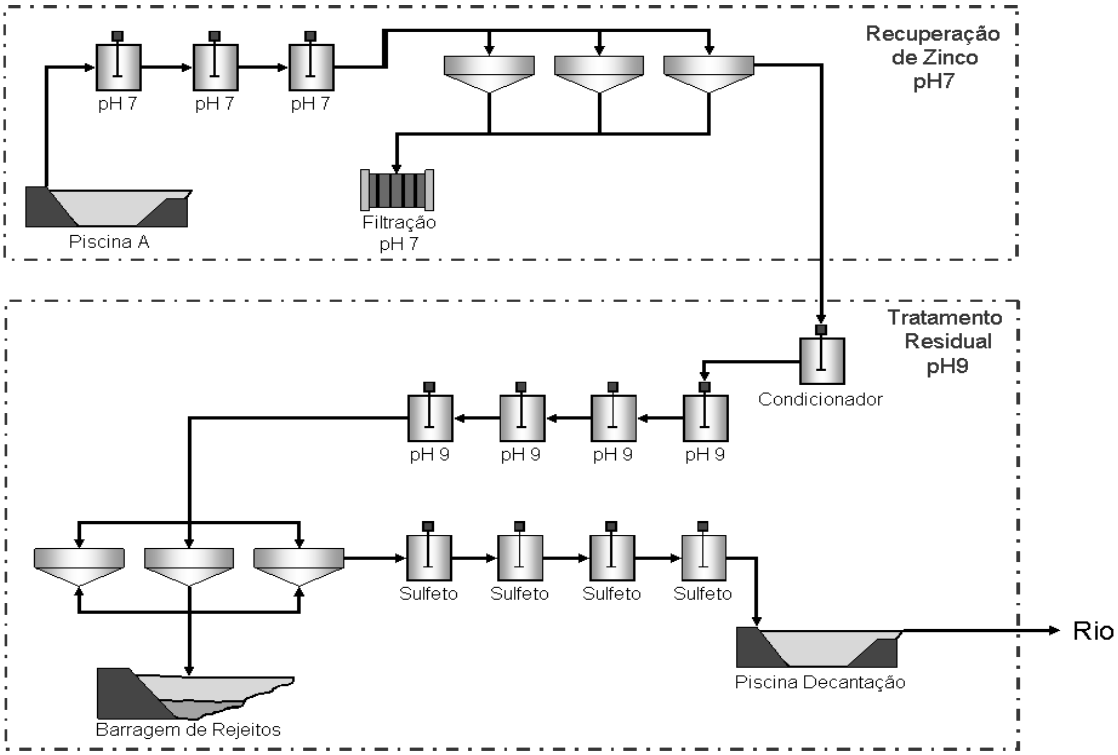

Figura 1 - Mostra o processo antes do projeto de remoção de manganês.

Com o início do projeto para adequação da concentração de manganês do efluente líquido industrial tratado e os estudos realizados, observou-se que seria possível remover o manganês trabalhando com o pH mínimo de 9,20 e máximo de 9,40, utilizando uma dosagem de sulfeto que pode variar de 2,0 a 3,0 l/m³ de efluente tratado, evitando a operação com pH na faixa de precipitação de magnésio o que tornaria o projeto inviável em função do elevado consumo de cal.

2. METODOLOGIA DOS TESTES

As condições necessárias para a remoção do manganês dos efluentes líquidos industriais foram definidas em testes piloto. Para isto, elaboramos um planejamento de experimento no qual avaliamos a influência de fatores como: tempo de residência, dosagem de sulfeto de sódio, velocidade da agitação e pH na eficiência de retirada de manganês.

Os fatores foram testados em vários níveis, até se chegar aos parâmetros com melhor eficiência para remoção do manganês sem influenciar de forma negativa nos demais parâmetros que já estavam sob controle no processo de tratamento de efluentes líquidos industriais, como por exemplo, o pH que está limitado a 9,0. Portanto uma restrição do projeto consiste em estabilizar a concentração de manganês do efluente tratado e descartado sem alterar de forma negativa os parâmetros já controlados e em acordo com a legislação.

Após a validação em planta piloto dos fatores nos melhores níveis pH, velocidade de agitação, dosagem de sulfeto de sódio e tempo de residência, foram realizados testes em escala industrial para confirmação dos resultados obtidos nos testes de planta piloto. Confirmado o tempo de residência ideal de 60 minutos, dosagem de sulfeto de sódio entre 2,0 a 3,0 litros por m³ de efluente tratada, pH entre 9,20 a 9,40 e agitação eficiente tomando como referência a agitação utilizada nos testes de planta piloto, foram definidas ações para implementação das alterações no processo industrial.

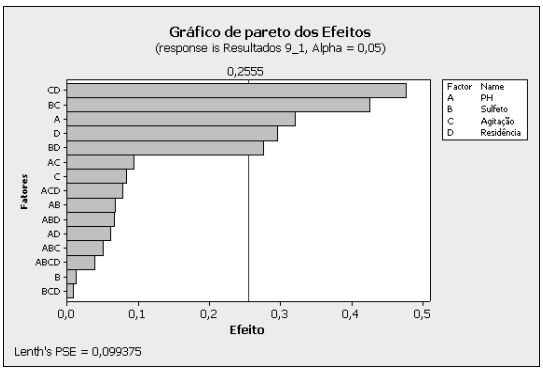

Gráfico 1: Interação entre os fatores.

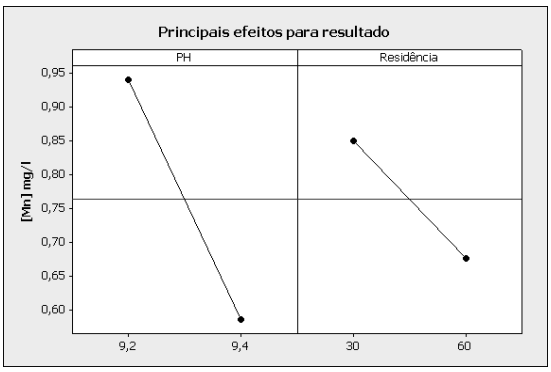

Gráfico 2: Efeito individual dos fatores.

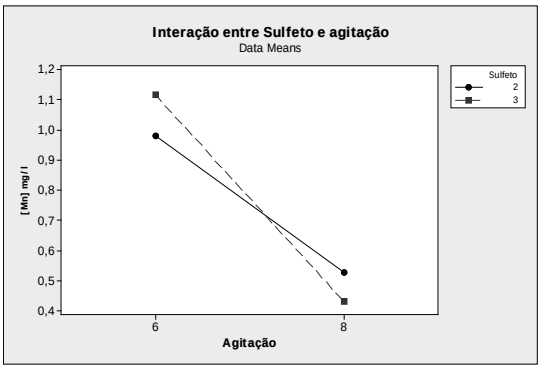

Gráfico 3: Interação entre a dosagem de sulfeto e a velocidade agitação.

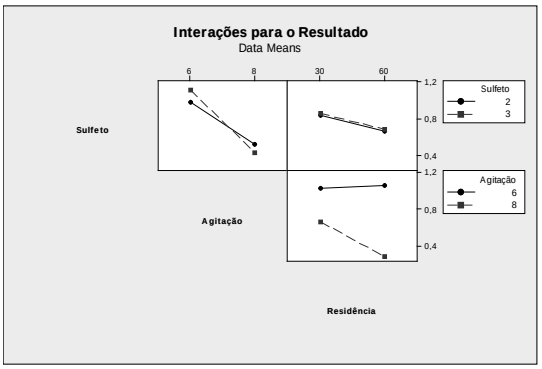

Gráfico 4: Interações existentes entre os fatores.

* GRAF. 1 mostra a interação entre os fatores Velocidade de agitação medida em Hz com tempo de residência (CD), a dosagem de sulfeto de sódio com a agitação da solução (BC) e a interação entre a dosagem de sulfeto sódio com o tempo de residência (BD).

* GRAF. 2 mostra influência individual dos fatores pH e tempo de residência, onde o pH quanto mais próximo de 9,40 melhor será a eficiência de remoção do manganês, porém também ocorrerá a precipitação com pH na faixa de 9,20. Para o tempo de residência quanto mais próximo de 60 minutos melhor será a remoção.

* GRAF. 3 mostra a interação entre a dosagem de sulfeto de sódio com a velocidade de agitação média em Hz durante os testes piloto.

* GRAF. 4 mostra a interação entre os fatores dosagem de sulfeto de sódio, agitação e tempo de residência, CD, BC e BD.

4. IMPLEMENTAÇÃO EM CAMPO

Após realização dos testes em planta piloto e confirmação dos resultados com simulações em escala industrial, foram feitas as adequações necessárias na ETEI (ver figura abaixo), para início da operação contínua, corrigindo falhas no sistema de agitação dos tanques, adequando as baterias de tanques para um processo de transferência do volume tratado por transbordo, evitando utilização de bombas e atendendo o tempo de residência necessário, modificando o ponto de dosagem de sulfeto de sódio e otimizando o controle de pH, considerando que a faixa de trabalho é muito estreita.

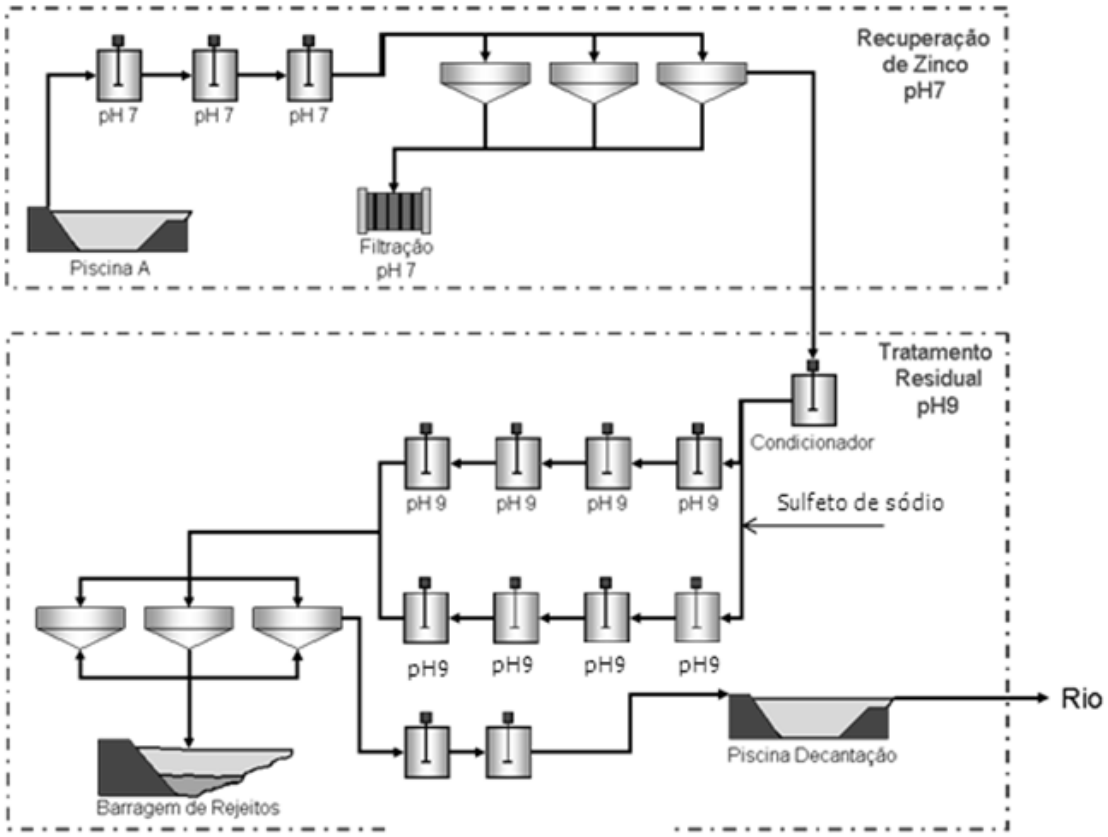

Figura 3: Demonstra o processo adequado para remoção do manganês.

5. RESULTADOS FINAIS

Após a conclusão do trabalho os resultados foram alcançados, permitindo a Votorantim Metais Unidade de Três Marias fazer o lançamento dos efluentes líquidos industriais tratados na ETEI dentro dos padrões de descarte conforme a Resolução CONAMA 357, de março de 2005.

Tabela II - Lançamento de efluentes

TABELA X - LANÇAMENTO DE EFLUENTES	
PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	**VALOR MÁXIMO**
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo total	0,5 mg/L Cr
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	**VALOR MÁXIMO**
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroeteno	1,0 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C_6H_5OH
Tetracloreto de Carbono	1,0 mg/L
Tricloroeteno	1,0 mg/L

Fonte: Tabela CONAMA 357 de março de 2005.

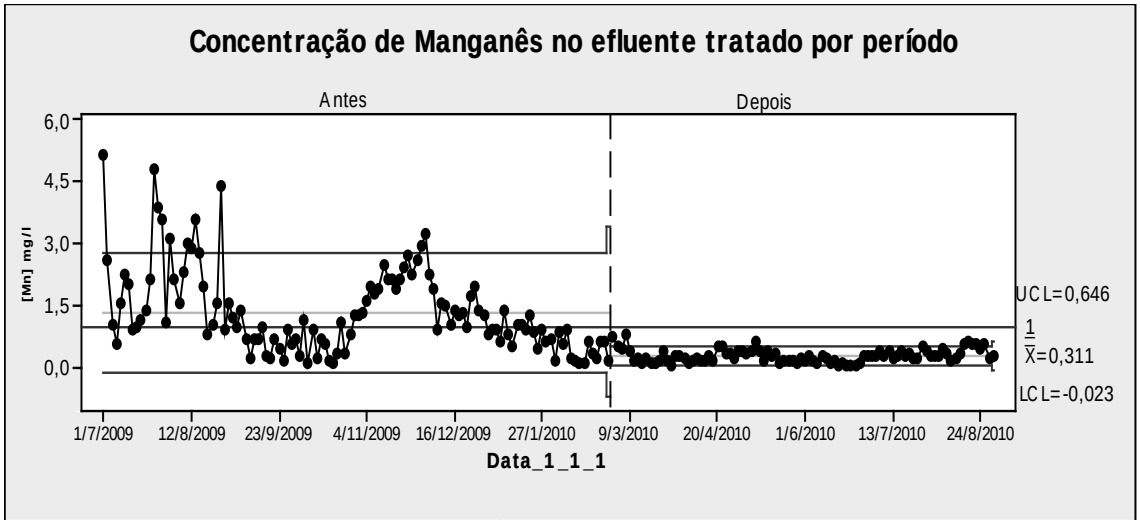

Gráfico 5: Resultados obtidos após a implantação do projeto.

A manutenção dos resultados é garantida com a padronização dos processos, revisão de todos os procedimentos da área e treinamento da equipe de operação.

Votorantim Metais	VM-ZINCO-TM	Código	PP-VM-Zinco-TM-EF-001
		Revisão	9.0 (25/10/2010)
	Padrão de Processo	Área	EF
	TRATAMENTO DE EFLUENTES	Páginas	1/1

Precipitação das impurezas (Zn, Cd, Cu, Pb e Mn)	Teores de Zn, Cd,Mn.	Zn ≤ 5,0 mg/l Cd ≤ 0,10 mg/l Mn ≤ 1,0 mg/l	PO-VM-Zinco-TM-EF-005	C	pH nos condicionadores B 1037 / B 1038	9,2 a 9,4	Operador	30/30 minutos	Phmetro	GPP – PI SYSTEM	PO-VM-Zinco-TM-EF-006	3 pontos consecutivos fora
					Dosagem de sulfeto de sódio	2,0 a 3,0 l/m3 de água tratada	operador	2/2 h	Proveta e cronômetro	GPP – PI SYSTEM	PO-vm-Zinco-TM-EF-010	3 pontos consecutivos fora
Espessamento da polpa pH 9	Teores de Zn, Cd, Mn.	Zn ≤ 5,0 mg/l Cd ≤ 0,10 mg/l Mn ≤ 1,0 mg/l	PO-VM-ZincO-TM-EF-005	C	PH na alimetação dos espessadores de pH9	9,1 - 9,2	Operador	1/1 h	Phmetro	GPP – PI SYSTEM	PO-VM-ZincO-TM-EF-006	3 pontos consecutivos fora
Descarte de Efluente liquido industrial tratado.	Teores de impureza dentro do limite de especificação	Zn ≤ 5,0 mg/l Cd ≤ 0,10 mg/l Mn ≤ 1,0 mg/l pH - 6,0 a 9,0 Sólido/suspenso: ≤ 60mg/l	PO-VM-Zinco-TM-EF-031	C	Controle de pH na entrada da piscina B/C	8,0 a 8,8	Operador	1/1 h	Phmetro	GPP – PI SYSTEM	PO-VM-Zinco-TM-EF-031	3 pontos consecutivos fora
			PO-VM-Zinco-TM-EF-011	M	Descarte do efluente tratado.	-	Operador	4/4 h	Análise Química	GPP – PI SYSTEM	PO-VM-Zinco-TM-EF-011	1 ponto fora

Elaborador:	Sigilo:	Aprovador:
Leandro Viana Silva	Uso Interno ao negócio	Eder Lúcio de Castro Martins

Figura 4: Exemplo de revisão do padrão para atendimento as alterações no processo.

6. CONCLUSÃO

A utilização de um método estruturado para estudo desta anomalia, permitiu com que tivéssemos ações assertivas no controle de pH do processo, na adequação das calhas de distribuição do fluxo nos tanques (garantindo o tempo de residência mínimo de um hora), na modificação do ponto de dosagem de sulfeto de sódio e na melhoria do sistema de agitação dos tanques, e os resultados positivos podem ser constatados na redução do teor de manganês no efluente final para valores muito abaixo do requerido pela legislação vigente.

A adequação dos parâmetros de lançamento dos efluentes líquidos devolvidos a natureza na Unidade da Votoratim Metais- Três Marias vem de encontro as crenças de Excelência, Diálogo Aberto e Aliança cultuadas pela Votorantim, e que demonstram o respeito desta empresa com seus funcionários e com a comunidade onde atua.