

CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE E DA ÁGUA TRATADA DE UMA USINA DE FABRICAÇÃO DE FERRO-LIGAS DE MANGANÊS DA REGIÃO DE OURO PRETO - MG

SILVA, A.C.¹, REIS, É.L.², LOPES, A.S.³

¹Universidade Federal de Ouro Preto. alinecostasilva.acs@gmail.com

²Universidade Federal de Ouro Preto. erica@demin.ufop.br

³Departamento de Manganês e Ferro-Ligas/VALE. anderson.silveira@vale.com

RESUMO

Nas unidades de fabricação de ferro-ligas de manganês, são gerados efluentes líquidos advindos, principalmente, de calhas de drenagem hídrica dos pátios de estocagem de matéria-prima, produto e processo de resfriamento da escória. Esses efluentes, em geral, podem conter partículas que terão dificuldades em sofrer decantação natural, conferindo à água características de turbidez e cor. Deste modo, o presente trabalho teve como finalidade a caracterização do efluente e da água tratada do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas, localizada na região de Ouro Preto, Minas Gerais. As principais características examinadas foram: turbidez, sólidos totais (ST), sólidos em suspensão (SS), sólido dissolvidos (SD), pH, Eh, DQO e análise química. A turbidez antes do tratamento foi de 417 NTU e, após a passagem pelo tanque, obteve-se valor igual a 44 NTU, valor superior aos padrões de emissão para classe 1 regulamentados pela legislação ambiental brasileira em vigor (Resolução CONAMA n° 357/2005). Os valores de ST, SS e SD do efluente foram iguais a 225, 114,3 e 110 mg/L, respectivamente. Na água tratada os valores foram de 93, 48,3 e 45 mg/L para ST, SS e SD, respectivamente. O processo de decantação foi capaz de reduzir até 21% da DQO. As concentrações dos elementos Fe, Al, Mn e S estavam acima dos valores máximos permitidos pela Resolução n° 357 de 2005 do CONAMA.

PALAVRAS-CHAVE: efluente; caracterização; ferro-ligas de manganês.

ABSTRACT

In the manufacturing units of iron-manganese alloys are generated liquid effluents arising mainly from gutters of drainage water from warehouse of raw material, product and cooling process of the slag. These effluents, in general, may contain particles that will suffer difficulty to naturally decant, giving the water turbidity and color characteristics. Thus, this study aims to characterize the effluent and the treated water from the settling tank from a manufacturing plant of iron alloys, located in the region of Ouro Preto, Minas Gerais. The main characteristics examined were: turbidity, total solids (TS), suspended solids (SS), dissolved solids (DS), pH, Eh, COD and chemical analysis. The turbidity before treatment was 417 NTU and after passing through the tank got value equal to 44 NTU, a figure slightly higher than the emission standards for Class 1 regulated by the Brazilian environmental legislation in force (Dictum CONAMA no. 357/2005). The values for TS, SS and DS of the effluent were equal to 225, 114.3 and 110 mg/L, respectively. For the treated water the values were 93, 48.3 and 45 mg/L for TS, SS and DS, respectively. The decantation process was able to reduce by 21% of the COD. The concentrations of the elements Fe, Al, Mn and S were above the maximum permitted by Resolution no. 357 of 2005 of CONAMA.

KEYWORDS: effluent; characterization; iron-manganese alloys.

1. INTRODUÇÃO

As normas redigidas pelos órgãos ambientais, que foram se tornando cada vez mais restritivas, estabelecem padrões de enquadramento para os resíduos e efluentes a serem descartados no meio-ambiente. Com o objetivo de avaliar se um resíduo e/ou efluente necessita ou não de tratamento e, caso necessário, qual o procedimento mais adequado, é imprescindível que se realize a caracterização do mesmo, a qual é obtida a partir de diversos testes que mensuram o teor de poluição.

Com base na discussão anterior, procedeu-se à caracterização do efluente e da água tratada de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês da região de Ouro Preto - MG, a qual apresentou em 2010, segundo dados internos da empresa, uma produção de aproximadamente 62 mil toneladas de ferro-ligas, constituindo-se, portanto, uma empresa de grande importância para o setor mineral brasileiro e que gera, também, uma quantidade significativa de resíduos.

Os efluentes da usina são provenientes de calhas de drenagem hídrica de pátios de estocagem de matéria-prima, produtos e rejeitos e também, do resfriamento da escória. Essas calhas conduzem os resíduos até um tanque de decantação de aproximadamente 1200 m², o qual funciona em três etapas: enchimento, esgotamento e limpeza, que ocorre quando a espessura do resíduo sólido presente no fundo do tanque é igual a 0,4 m. Foi realizada a caracterização do efluente bruto, isto é, do material que chega ao tanque de decantação e também do efluente tratado, ou seja, do material que será despejado no corpo receptor. A partir da comparação entre os resultados das amostras, foi possível a avaliação da eficiência do tratamento utilizado e também, se o material a ser descartado apresentava parâmetros físicos e químicos que se enquadravam nas normas exigidas pela Resolução n° 357 de 2005 do CONAMA.

Há grande preocupação no período chuvoso, quando aumenta a carga de partículas carregadas pelas águas que passam pelo tanque de sedimentação da referida empresa. As partículas do tanque em questão variam desde as coloidais, que sedimentam muito vagarosamente, até aquelas grosseiras, que se arrastam ao longo da corrente por distâncias que dependem de suas dimensões. A alta concentração de partículas de dimensões coloidais é responsável pela turbidez persistente e pela coloração das águas.

Dependendo das características do efluente tratado poderá haver assoreamento e poluição por materiais tóxicos e, conseqüentemente, comprometimento da fauna e da flora do manancial hídrico local. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar o tratamento utilizado no tanque de decantação da usina de fabricação de ferro-ligas de manganês como forma avaliar a eficiência do processo utilizado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram coletadas no período chuvoso e os frascos de coleta foram preenchidos, fechados, transportados e armazenados sob resfriamento para uso em análises posteriores. O pH foi medido utilizando potenciômetro da marca Digimed, modelo DM-22. E o potencial redox (Eh) foi obtido a partir de um condutivímetro portátil da marca Instrutherm.

As medidas de turbidez foram realizadas a partir do turbidímetro de marca Alfakit, com faixa de medição de 0 a 1000 NTU. As concentrações de Sólidos Totais (ST) foram determinadas através da medida da massa de resíduos contida, após secura por 1 hora em estufa a 105°C, em 100,00 mL de suspensão do efluente. A concentração de Sólidos Suspensos (SS) foi determinada por meio da massa de sólidos retidos no papel de filtro quantitativo, faixa azul, sendo que esses sólidos estavam

presentes também em 100,00 mL de suspensão. Os sólidos dissolvidos foram determinados subtraindo-se a concentração de SS da concentração de ST (GUEDES, 2004).

Conforme SILVA e OLIVEIRA (2001), métodos titulométricos foram utilizados nas análises dos seguintes parâmetros: alcalinidade, cloreto, demanda química de oxigênio (DQO) e oxigênio dissolvido (OD). A alcalinidade foi determinada por titulometria da amostra, na presença dos indicadores fenolftaleína e metilorange, respectivamente, e o resultado encontrado foi expresso em função da concentração de carbonato de cálcio (CaCO_3).

A determinação da concentração de cloreto foi realizada a partir do método argentométrico, conhecido também como método de Mohr, no qual a amostra foi titulada, após o seu adequado pré-tratamento, com uma solução padrão de nitrato de prata. Durante essa titulação, os íons cloreto foram precipitados na forma de cloreto de prata, AgCl . O indicador utilizado foi o cromato de potássio, K_2CrO_4 , o qual formou, com um excesso de nitrato de prata, o precipitado vermelho de cromato de prata, Ag_2CrO_4 .

O teste de demanda química de oxigênio (DQO) foi realizado a partir da oxidação da matéria orgânica por uma mistura de ácidos crômico e sulfúrico (dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, em meio ácido). A determinação foi possível a partir da titulometria indireta, isto é, ocorreu por meio da titulação do excesso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ presente na solução que sofreu oxidação com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal 0,025 N em presença do indicador ferroína.

A determinação de oxigênio dissolvido (OD) foi realizada a partir do método iodométrico, também conhecido como método de Winkler. Nesse procedimento, foi adicionada à amostra solução de manganês bivalente (Mn^{2+}) seguido de base forte, sendo que, sob condições alcalinas, o oxigênio fez o Mn^{2+} passar a Mn^{4+} . Com a adição, em seguida, de íons iodeto em meio ácido, o manganês oxidado voltou ao estado bivalente liberando uma quantidade de iodo equivalente à concentração inicial de oxigênio dissolvido. O iodo foi titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) na presença do indicador amido, sendo, portanto, um método titulométrico indireto.

Os elementos majoritários presentes nas amostras foram quantificados por espectroscopia de emissão atômica. O equipamento utilizado nas análises foi o espectrofotômetro de emissão atômica com fonte plasma da marca Spectro, modelo Ciros CCD.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela I estão apresentados os valores dos parâmetros analisados para os efluentes bruto e tratado. Os resultados encontrados para o efluente bruto e para o efluente tratado foram comparados entre si para se verificar a eficiência do tanque de decantação. Alguns resultados obtidos para o efluente tratado foram comparados com os padrões de emissão para classe 1 regulamentados pela legislação ambiental brasileira em vigor, no caso, a Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA.

Comparando-se os valores de pH obtidos para o efluente bruto e para o tratado, não ocorreu grande variação sendo que o valor permaneceu em torno de 8, isto é, o valor do pH de ambos são próximos da neutralidade. Para haver enquadramento na classe 1, o pH deve estar entre 6,0 e 9,0.

Em relação à alcalinidade, que equivale à soma das bases tituláveis, pode-se dizer que não há variação significativa entre os valores dos efluentes bruto, $(91,7 \pm 0,319) \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, e tratado, $(94,8 \pm 0,803) \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, o que já era de se esperar observando-se os valores de pH, que não apresentam diferença significativa. A alcalinidade é uma medida que representa a capacidade da água de neutralizar ácidos, servindo para expressar a sua competência de tamponamento

(OHLWEILER, 1974). A maioria das águas naturais apresentam valores de alcalinidade entre 30 e 500 mg/L de CaCO₃, portanto o efluente a ser descartado se encontra nessa faixa (PIANTÁ, 2008).

Tabela I. Análises físico-químicas e o desvio-padrão dos efluentes bruto e tratado do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês da região de Ouro Preto –MG e parâmetros do CONAMA.

	EFLUENTE BRUTO	EFLUENTE TRATADO	PARÂMETROS CONAMA
pH	8,22 ± 0,00	7,80 ± 0,147	6,0 a 9,0
ST	(225,0 ± 3,647) mg.L ⁻¹	(93 ± 5,2) mg.L ⁻¹	-
SS	(114,3 ± 25,85) mg.L ⁻¹	(45,0 ± 5,77) mg.L ⁻¹	-
SD	(110,8 ± 29,43) mg.L ⁻¹	(48,3 ± 7,10) mg.L ⁻¹	≤ 500 mg.L ⁻¹
Turbidez	(416,71 ± 0,36790) NTU	(43,90 ± 0,1070) NTU	≤ 40 NTU
Eh	(174 ± 2,94) mV	(104,7 ± 0,334) mV	-
Alcalinidade	(91,7 ± 0,319) mg.L ⁻¹ CaCO ₃	(94,8 ± 0,803) mg.L ⁻¹ CaCO ₃	-
DQO	(61,36 ± 3,839) mg.L ⁻¹ O ₂	(48,0 ± 4,24) mg.L ⁻¹ O ₂	-
OD	(14,0 ± 0,0704) mg.L ⁻¹ O ₂	(12,4 ± 0,0704) mg.L ⁻¹ O ₂	≥ 6 mg.L ⁻¹ O ₂
Cloreto	(2,7 ± 0,98) mg.L ⁻¹ Cl ⁻	(3,8 ± 0,48) mg.L ⁻¹ Cl ⁻	≤ 250 mg.L ⁻¹ Cl ⁻

Antes do tratamento, a turbidez, originada de materiais insolúveis, isto é, em suspensão, foi de 417 NTU e, após a passagem pelo tanque de decantação, o valor foi igual a 44 NTU. Segundo a Resolução n° 357 de 2005 do CONAMA, para águas classe 1, é permitido um valor máximo igual a 40 NTU. Em relação aos sólidos totais presentes, pode-se dizer que, tanto para o efluente bruto quanto para o tratado, aproximadamente 50% deles correspondem a sólidos suspensos e 50% a sólidos dissolvidos, conforme pode ser visualizado na figura 1.

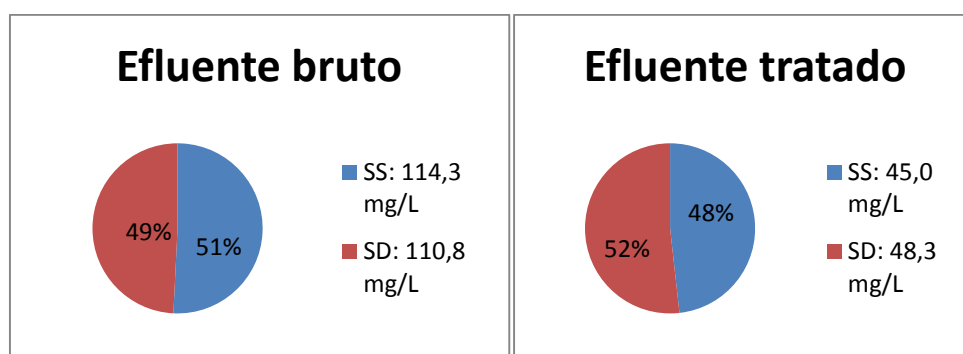


Figura 1. Porcentagens de SS e SD nos efluentes bruto e água tratada do tanque de decantação de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês.

Os valores de sólidos totais para os efluentes bruto e tratado foram, respectivamente, 225,0 mg.L⁻¹ e 93 mg.L⁻¹. Portanto, após tratamento, houve redução de aproximadamente 59% dos sólidos totais. Em relação aos sólidos suspensos, houve redução de aproximadamente 61%. De acordo com a Resolução n° 357 de 2005 do CONAMA, é permitido uma concentração máxima igual a 500 mg.L⁻¹

de SD, portanto, o efluente se encontra dentro das normas quanto a esse quesito, já que a concentração de SD encontrada para o efluente tratado foi igual a $48,3 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os valores de OD encontrados para o efluente antes e após a passagem pelo tanque de decantação foram $(14,0 \pm 0,0704) \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$ e $(12,4 \pm 0,0704) \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$, respectivamente. De acordo com a Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA, o valor mínimo permitido para a água de classe 1 é igual a 6 mg.L^{-1} de O_2 . É de extrema importância a determinação do valor de OD na avaliação da qualidade das águas porque o oxigênio está envolvido em praticamente todos os processos químicos e biológicos. No caso da vida aquática, por exemplo, conforme SANTOS (2008), a exposição a concentrações menores do que 2 mg.L^{-1} de O_2 , pode levar os organismos à morte. Em relação à DQO, que é também um parâmetro importante para se avaliar a carga poluidora do efluente, pode-se dizer que, após tratamento, o valor diminuiu aproximadamente 22%, ou seja, houve redução de poluentes, que é um resultado favorável à qualidade do efluente que será despejado.

A concentração máxima de cloreto permitida é 250 mg/L , portanto a concentração desse componente no efluente tratado, $3,8 \text{ mg.L}^{-1}$, está abaixo do valor máximo permitido pela norma. Altas concentrações de Cl^- provocam sabor salgado à água, podem causar corrosão de estruturas metálicas e apresentam influência negativa nos ecossistemas aquáticos por provocar alteração da pressão osmótica em células de micro-organismos, sendo, portanto, um parâmetro que sempre deve ser mensurado em caracterizações (SANTOS, 2008).

A tabela II apresenta os teores dos elementos majoritários presentes no efluente bruto e na água tratada do tanque de decantação da usina de fabricação de ferro-ligas.

Tabela II – Elementos majoritários dos efluentes bruto e tratado do tanque de decantação da usina de fabricação de ferro-ligas de manganês da região de Ouro Preto – MG e parâmetros do CONAMA.

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mn	S	Sr
Unidade	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Efluente bruto	0,1415	0,00703	0,01792	0,00527	0,082	0,01523	0,753	0,012	0,0918
Efluente tratado	0,1875	0,01452	0,01643	0,00861	0,3071	0,01263	0,789	0,00828	0,0977
Parâmetros do CONAMA	0,1	0,7	-	0,009	0,3	-	0,1	0,002	-

Não houve variação significativa na concentração dos elementos após tratamento, com exceção do ferro e do bário. A concentração de Fe no efluente bruto foi de $0,082 \text{ mg.L}^{-1}$ e, no efluente tratado, $0,3071 \text{ mg.L}^{-1}$. Já para o bário, a concentração no efluente bruto foi $0,00703$ e, no efluente tratado, foi $0,01452 \text{ mg.L}^{-1}$. Isso provavelmente é devido a uma espécie de pré-concentração da fase em suspensão na água tratada.

A Resolução nº 357 do CONAMA estabelece valores máximos permitidos para concentrações de alguns elementos em águas de classe 1. Comparando-se os valores encontrados para o efluente tratado com o que é exigido pela norma, é possível afirmar que as concentrações de Al e Fe se encontram acima, tendo em vista que os valores máximos permitidos para esses elementos são, respectivamente, $0,1 \text{ mg/L}$ e $0,3 \text{ mg/L}$.

Para os elementos Mn e S, os valores máximos permitidos pela Resolução n° 357 do CONAMA são 0,1 mg/L e 0,002 mg/L, respectivamente. Portanto, as concentrações encontradas para o efluente tratado são superiores ao que é permitido, sendo que a concentração de Mn, 0,789 mg.L⁻¹, é cerca de sete vezes maior do que o exigido pela norma; e a de S, 0,00828 mg.L⁻¹, é aproximadamente quatro vezes maior. No solo da região, não é característico a presença de Mn, portanto, como o efluente é gerado em uma usina produtora de ferro-ligas de manganês, é possível afirmar que ele possivelmente vem da matéria-prima minério de manganês, dos finos da liga produzida e/ou da escória resfriada (REIS, 2005).

O bário encontra-se em concentração abaixo do limite exigido pela legislação ambiental (Resolução n° 357 do CONAMA) que estabelece também limites para os metais pesados Hg, Cr, Cu, mas suas concentrações não foram mensuradas na análise, pois estão em teores menores do que o limite quantificado pelo ICP-OES. Portanto, como o limite de quantificação do aparelho é baixo (0,00851 mg.L⁻¹ e 0,00364 mg.L⁻¹ para Cr e Cu, respectivamente), pode-se afirmar que o efluente a ser descartado no corpo receptor não apresenta toxicidade causada por Ba, Hg, Cr ou Cu.

4. CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho, pôde-se concluir que:

- O efluente tratado encontra-se dentro dos valores estabelecidos para água classe 1 da Resolução n° 357 do CONAMA quanto aos parâmetros pH, concentração de sólidos dissolvidos, oxigênio dissolvido (OD) e concentração de cloreto (Cl⁻).
- Após o tratamento, houve redução de aproximadamente 90% da turbidez, mas o valor obtido para o efluente tratado, 43,90 NTU, ainda se encontra acima do valor máximo permitido pelo CONAMA para águas enquadradas na classe 1. Desse modo, é necessário melhorar o tratamento, o que pode ser feito a partir de testes nos quais se adiciona agentes auxiliares no processo de separação sólido-líquido.
- As concentrações dos elementos Al e Fe, respectivamente, 0,1875 mg.L⁻¹ e 0,3071, estão um acima do que é exigido pela legislação.
- As concentrações dos elementos Mn e S, respectivamente, 0,789 mg.L⁻¹ e 0,00828 mg.L⁻¹, estão acima dos valores máximos permitidos pela legislação ambiental, sendo que a concentração de Mn é cerca de sete vezes maior e a de S oito vezes aproximadamente.
- O efluente tratado não apresenta risco de contaminar o corpo receptor com metais pesados tais como Ba, Cr, Cu e Hg, que é um resultado muito positivo, já que esses metais são extremamente tóxicos para os organismos vivos.

É necessário melhorar o tratamento para enquadramento de alguns parâmetros, conforme já citado, o que está sendo realizado pelo grupo de pesquisa.

5. AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao CNPq, a UFOP, a Fundação Gorceix e a VALE/Manganês.

6. REFERÊNCIAS

CONAMA. Resolução CONAMA nº 357/2005. Qualidade das águas. p. 280-303, 2005.

GUEDES, C. D. Coagulação/floculação de águas superficiais de minerações de ferro com turbidez elevada. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Ouro Preto, 2004.

OHLWEILER, O. A. Química analítica quantitativa. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1974.

PIANTÁ, C. A. V. Emprego de coagulantes orgânicos naturais como alternativa ao uso de sulfato de alumínio no tratamento de água. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

REIS, É. L. Caracterização de resíduos provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês sílico-carbonatado da RDM - Unidade Morro da Mina. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto – Escola de Minas, 2005.

SANTOS, E. S. Análises físico-químicas de águas e de solos. Paraná, 2008.

SILVA, S.A. & OLIVEIRA, R. Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias. Campina Grande, DEC/CCT/UFGP, 2001.

