



Tratamento de efluentes aquosos contendo íons metálicos

Métodos para tratamento de efluentes aquosos

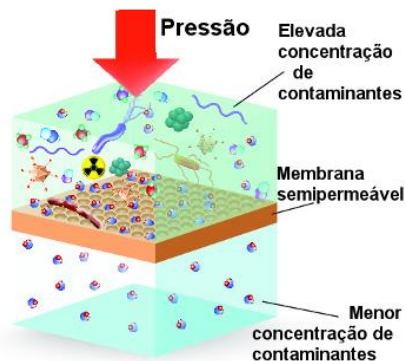
As tecnologias para o tratamento de efluentes aquosos industriais podem ser divididas em três grandes grupos:

Métodos químicos: Precipitação química, redução ou oxidação química, formação de fases gasosa insolúvel, etc.

Métodos físicos: Filtração, sedimentação, flotação, resina de troca iônica, etc.

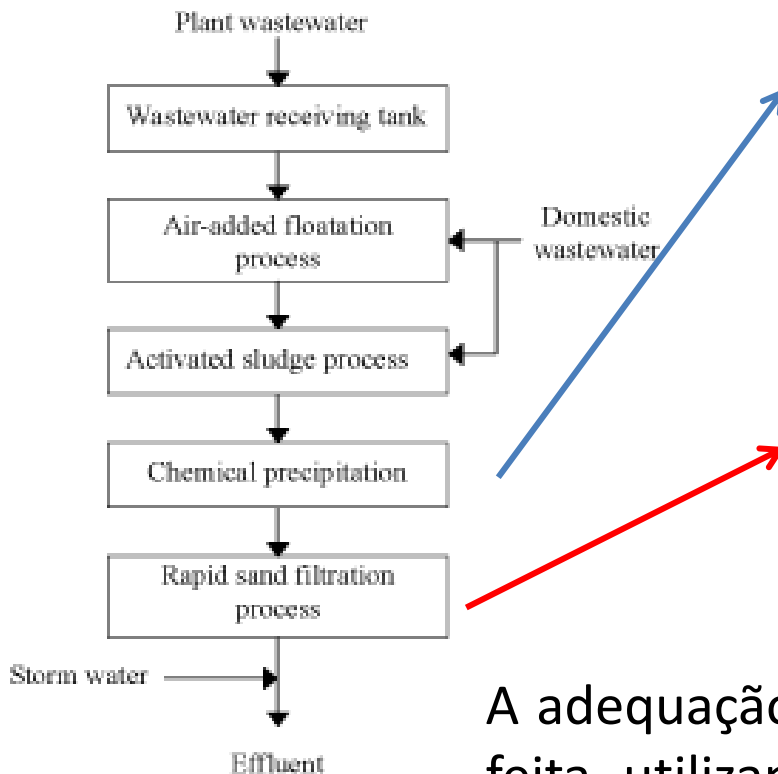
Métodos Biológicos: Envolvem a utilização de organismos vivos.

OSMOSE REVERSA



Considerações Gerais

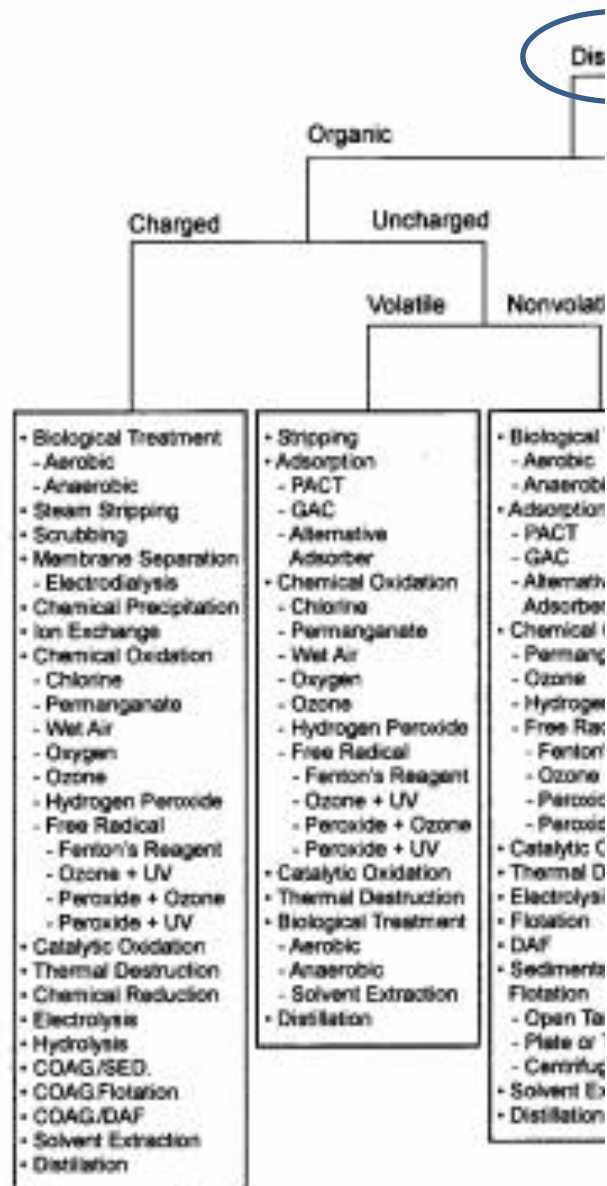
A escolha do método a ser utilizado deve ser feita avaliando a efetividade e o custo do mesmo. A figura abaixo mostra um fluxograma com operações de precipitação química seguida de filtração em areia.



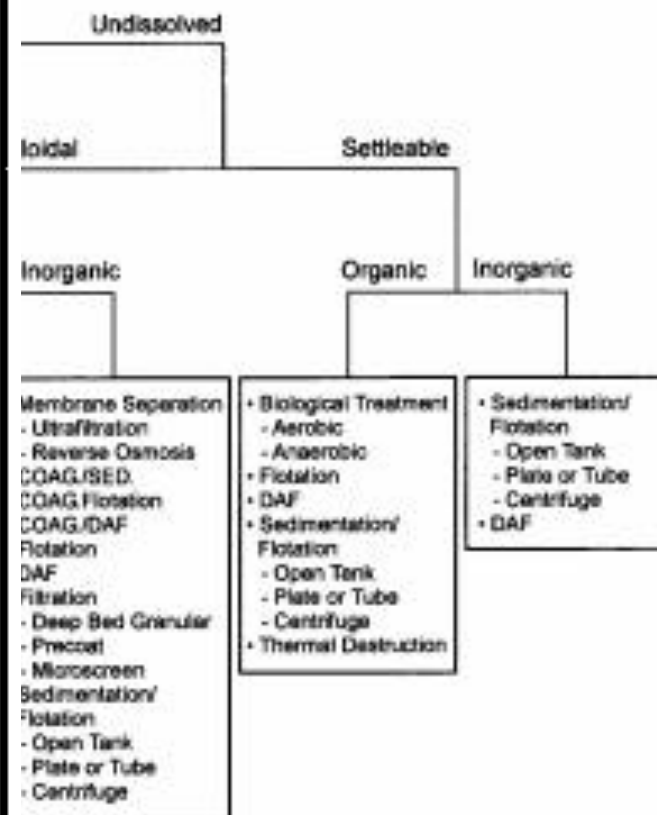
A precipitação química é um método muito barato mas, normalmente, não reduz a concentração de íons metálicos abaixo de 5 ppm. Principalmente devido à formação de precipitado muito fino.

Para eliminar as partículas muito finas, normalmente o efluente passa por um sistema de filtração após a etapa de precipitação. Os teores metálicos após essa etapa não são menores que 1ppm.

A adequação final do efluente, normalmente, ainda é feita utilizando métodos com maior custo. Resina, osmose, ultra-filtração, etc.



- COAG/SED.
- COAG/Flotation
- COAG/DAF
- Chemical Precipitation
- Ion Exchange
- Chemical Oxidation
 - Chlorine
 - Permanganate
 - Wet Air
 - Oxygen
 - Ozone
 - Hydrogen Peroxide
 - Free Radical
 - Fenton's Reagent
 - Ozone + UV
 - Peroxide + Ozone
 - Peroxide + UV
- Catalytic Oxidation
- Membrane separation
 - Electrodialysis
- Chemical Reduction



- Métodos Químicos

Esses métodos de tratamento utilizam de dois tipos de propriedades:

- i. Característica do poluente relacionada com sua capacidade de reagir/interagir com o tratamento químico.
- ii. Característica química do produto da reação entre o contaminante e o reagente químico utilizado no tratamento.

• Métodos Químicos

Em geral seis métodos podem ser utilizados para a remoção de substâncias de efluentes industriais:

1. **Produção de sólido insolúvel.**
2. Produção de gás insolúvel.
3. Redução de carga superficial para a coagulação de suspensão coloidal.
4. Produção de substância biodegradável a partir de substância não biodegradável.
5. **Degradação ou desativação de agente quelante.**
6. **Oxidação ou redução.**

Chemical Treatment Technologies and Appropriate Technology Category

<i>Chemical Treatment Technology</i>	<i>Technology Category</i>		
Alkaline precipitation of metals	1		
Alkaline chlorination of cyanide	2, 6		
Breakpoint chlorination removal of ammonia	2	Hydroxyl free radical oxidation of organics	4, 5, 6
Precipitation of metals as the sulfide	1	<ul style="list-style-type: none"> • Ozone + hydrogen peroxide • Ozone + ultraviolet light • Hydrogen peroxide + ultraviolet light • Fenton's reagent ($H_2O_2 + Fe^{++}$) 	
Precipitation of metals as the phosphate	1		
Precipitation of metals as the carbonate	1	Precipitation of phosphorus as metal phosphate	1
Chemical coagulation	3		
Chemical oxidation of nitrite	2	Removal of arsenic, first by oxidation of arsenite to arsenate, followed by coprecipitation of arsenate with ferric salt	1, 6
		Reduction of ionic mercury to metallic form using hydrazine, sodium borohydride, or other reducing agent	1, 6
		Precipitation of barium as the sulfate	1
		Reduction of hexavalent chromium to insoluble trivalent chromium, pH adjustment to 8.2–8.6	1, 6

Chemical Treatment Technologies and Appropriate Technology Category

<i>Chemical Treatment Technology</i>	<i>Technology Category</i>
Precipitation of phosphorus as metal phosphate	1
Removal of arsenic, first by oxidation of arsenite to arsenate, followed by coprecipitation of arsenate with ferric salt	1, 6
Reduction of ionic mercury to metallic form using hydrazine, sodium borohydride, or other reducing agent	1, 6
Precipitation of barium as the sulfate	1
Reduction of hexavalent chromium to insoluble trivalent chromium, pH adjustment to 8.2–8.6	1, 6
Precipitation of fluoride as calcium fluoride, insoluble at high pH	1
Oxidation of ferrous to ferric, precipitation of ferric oxide, insoluble in the neutral pH range	1, 6

Produção de sólido insolúvel

O procedimento padrão para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas pela indústria metalúrgica é a precipitação alcalina. Todas as técnicas de precipitação levam em consideração a condição de equilíbrio para a reação química de interesse:



$$K = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$$

Onde K é a constante de equilíbrio.

Precipitação de Sólidos

O procedimento básico para o tratamento de efluentes utilizando a técnica de precipitação consiste em:

- 1) Identificar um ou mais compostos insolúveis contendo o poluente como constituinte.
- 2) Identificar compostos solúveis e baratos contendo os outros constituintes do precipitado. *O constituinte do composto solúvel que permanecerá em solução não pode ser um poluente!*
- 3) Realizar ensaios em laboratório visando a confirmar a viabilidade técnica e econômica do processo de tratamento.

Exemplo: Considere o chumbo (Pb) como o poluente a ser tratado.

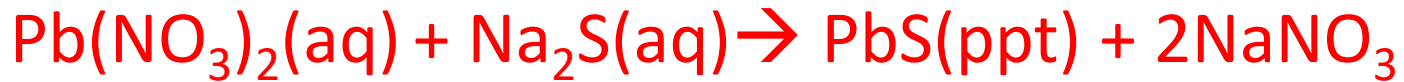
Insoluble Compounds of Lead

<i>Compound</i>	<i>Solubility in Water (mg/L)</i>
Lead hydroxide ($\text{Pb}(\text{OH})_2$)	2.1
Lead carbonate ($\text{Pb}(\text{CO}_3)$)	7.0×10^{-3}
Lead phosphate ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$)	20×10^{-3}
Lead sulfide (PbS)	3.8×10^{-9}

Compostos mais insolúveis de Pb.

Possíveis candidatos: NaCO_3 e Na_2S . Observe que os ânions serão constituintes do precipitado e o cátion (Na^+) não é um contaminante.

Suponha que o chumbo esteja como nitrato de chumbo na solução do exemplo discutido. As reações de precipitação seriam:



Uma vez que o carbonato de sódio é um reagente mais barato a escolha desse reagente como agente precipitador seria mais provável!



Theoretical Solubilities of Hydroxides, Sulfides, and Carbonates for Selected Heavy Metals
(Palmer et al., 1988)

<i>Metal</i>	<i>Solubility of metal ion; mg/L</i>		
	<i>As hydroxide</i>	<i>As carbonate</i>	<i>As sulfide</i>
Cadmium (Cd ⁺⁺)	2.3×10^{-5}	1.0×10^{-4}	6.7×10^{-10}
Chromium (Cr ⁺⁺⁺)	8.4×10^{-4}	—	No precipitate
Cobalt (Co ⁺⁺)	2.2×10^{-1}	—	1.0×10^{-8}
Copper (Cu ⁺⁺)	2.2×10^{-2}	—	5.8×10^{-18}
Iron (Fe ⁺⁺)	8.9×10^{-1}	—	3.4×10^{-5}
Lead (Pb ⁺⁺)	2.1	7.0×10^{-3}	3.8×10^{-9}
Manganese (Mn ⁺⁺)	1.2	—	2.1×10^{-3}
Mercury (Hg ⁺⁺)	3.9×10^{-4}	3.9×10^{-2}	9.0×10^{-20}
Nickel (Ni ⁺⁺)	6.9×10^{-3}	1.9×10^{-1}	6.9×10^{-8}
Silver (Ag ⁺)	13.3	2.1×10^{-1}	7.4×10^{-12}
Tin (Sn ⁺⁺)	1.1×10^{-4}	—	3.8×10^{-8}
Zinc (Zn ⁺⁺)	1.1	7.0×10^{-4}	2.3×10^{-7}

Common Methods and pH Values for Removal of Heavy Metals

Chromium	Reduction to trivalent state by bisulfite or metabisulfite, followed by precipitation at pH 8–9.5.
Copper	pH 10–12, or as the sulfide (by adding sodium sulfide). Evaporative recovery or ion exchange for recovery.
Lead	pH 10–11, or precipitation as the carbonate (by adding soda ash) or as the phosphate (by adding phosphoric acid or a soluble phosphate).
Manganese	Oxidation to insoluble manganous dioxide by chemical oxidants (free chlorine residual, ozone, potassium permanganate), ion exchange.
Mercury	Precipitation as the sulfide, at pH values between 5 and 8. Also, ion exchange, coagulation, and activated carbon.
Nickel	Generally, pH 11–12. In some cases, pH values ranging from 5–10 have produced good results. Precipitation as the carbonate or sulfide has worked well at pH values close to neutral.
Selenium	Dissolved selenium is removed by precipitation at pH 11–12, or by coprecipitation with iron at pH 5.5–8, or with alum at pH 6 or so. Undissolved selenium is removed by sedimentation and/or filtration.
Silver	Because of the value of silver, ion exchange removal followed by recovery of the silver is very common.
Zinc	Wide range of pH values, depending on other substances in the wastewater. Phosphate precipitation at pH 8–9 has worked well.

Precipitação de hidróxidos

Para alguns metais uma simples alteração no pH da solução promove a precipitação dos mesmos como hidróxidos.

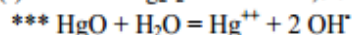
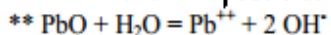
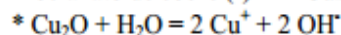
Summary of pH Ranges and Conditions Found to Produce Good Removals of Indicated Metals

	<i>Substance to be Removed</i>			
	<i>Iron</i>	<i>Aluminum</i>	<i>Arsenic</i>	<i>Cadmium</i>
pH and other condition	7–8 all Fe oxidized to Fe+++	6–7, but up to 8.5 may be okay	Co-ppt with iron; therefore, pH 7–8	10 or so, but pH 8 with carbonate is best



CONSTANTES DE PRODUTO DE SOLUBILIDADE (25°C)

Composto	Fórmula	Kps	Composto	Fórmula	Kps	Composto	Fórmula	Kps
Hidróxido de alumínio	Al(OH) ₃	3 . 10 ⁻³⁴	Hidróxido de cobre (II)	Cu(OH) ₂	4,8 . 10 ⁻²⁰	Tiocianato de mercúrio (I)	Hg ₂ (SCN) ₂	3 . 10 ⁻²⁰
Sulfeto de bismuto	Bi ₂ S ₃	1,6 . 10 ⁻⁷²	Sulfeto de cobre (II)	CuS	8 . 10 ⁻³⁷	Hidróxido de mercúrio (II)	HgO***	3,6 . 10 ⁻²⁶
Carbonato de bário	BaCO ₃	5 . 10 ⁻⁹	Carbonato de ferro (II)	FeCO ₃	2,1 . 10 ⁻¹¹	Sulfeto de mercúrio (II)	HgS	2 . 10 ⁻⁵³
Cromato de bário	BaCrO ₄	2,1 . 10 ⁻¹⁰	Hidróxido de ferro (II)	Fe(OH) ₂	4,1 . 10 ⁻¹⁵	Carbonato de níquel	NiCO ₃	1,3 . 10 ⁻⁷
Hidróxido de bário	Ba(OH) ₂ . 8 H ₂ O	3 . 10 ⁻⁴	Sulfeto de ferro (II)	FeS	8 . 10 ⁻¹⁹	Hidróxido de níquel	Ni(OH) ₂	6 . 10 ⁻¹⁶
Fluoreto de bário	BaF ₂	1,7 . 10 ⁻⁶	Hidróxido de ferro (III)	Fe(OH) ₃	2 . 10 ⁻³⁹	Sulfeto de níquel	NiS	1,3 . 10 ⁻²⁵
Iodato de bário	Ba(IO ₃) ₂	1,57 . 10 ⁻⁹	Iodato de Lantânio	La(IO ₃) ₃	1 . 10 ⁻¹¹	Arsenato de prata	Ag ₃ AsO ₄	6 . 10 ⁻²³
Oxalato de bário	BaC ₂ O ₄	1 . 10 ⁻⁶	Carbonato de chumbo	PbCO ₃	7,4 . 10 ⁻¹⁴	Brometo de prata	AgBr	5 . 10 ⁻¹³
Sulfato de bário	BaSO ₄	1,1 . 10 ⁻¹⁰	Cloreto de chumbo	PbCl ₂	1,7 . 10 ⁻⁵	Carbonato de prata	Ag ₂ CO ₃	8,1 . 10 ⁻¹²
Carbonato de cádmio	CdCO ₃	1,8 . 10 ⁻¹⁴	Cromato de chumbo	PbCrO ₄	3 . 10 ⁻¹³	Cloreto de prata	AgCl	1,82 . 10 ⁻¹⁰
Hidróxido de cádmio	Cd(OH) ₂	4,5 . 10 ⁻¹⁵	Fluoreto de chumbo	PbF ₂	3,7 . 10 ⁻⁸	Cromato de prata	Ag ₂ CrO ₄	1,2 . 10 ⁻¹²
Oxalato de cádmio	CdC ₂ O ₄	9 . 10 ⁻⁸	Hidróxido de chumbo	PbO**	8 . 10 ⁻¹⁶	Cianeto de prata	AgCN	2,2 . 10 ⁻¹⁶
Sulfeto de cádmio	CdS	1 . 10 ⁻²⁷	Iodeto de chumbo	PbI ₂	7,9 . 10 ⁻⁹	Iodato de prata	AgIO ₃	3,1 . 10 ⁻⁸
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	4,5 . 10 ⁻⁹	Oxalato de chumbo	PbC ₂ O ₄	8,5 . 10 ⁻⁹	Iodeto de prata	AgI	8,3 . 10 ⁻¹⁷
Fluoreto de cálcio	CaF ₂	3,9 . 10 ⁻¹¹	Sulfato de chumbo	PbSO ₄	1,6 . 10 ⁻⁸	Oxalato de prata	Ag ₂ C ₂ O ₄	3,5 . 10 ⁻¹¹
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	6,5 . 10 ⁻⁶	Sulfeto de chumbo	PbS	3 . 10 ⁻²⁸	Sulfeto de prata	Ag ₂ S	8 . 10 ⁻⁵¹
Oxalato de cálcio	CaC ₂ O ₄ . H ₂ O	1,7 . 10 ⁻⁹	Fosfato de magnésio e amônio	MgNH ₄ PO ₄	3 . 10 ⁻¹³	Tiocianato de prata	AgSCN	1,1 . 10 ⁻¹²
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	2,4 . 10 ⁻⁵	Carbonato de magnésio	MgCO ₃	3,5 . 10 ⁻⁸	Carbonato de estrôncio	SrCO ₃	9,3 . 10 ⁻¹⁰
Carbonato de cobalto (II)	CoCO ₃	1 . 10 ⁻¹⁰	Hidróxido de magnésio	Mg(OH) ₂	7,1 . 10 ⁻¹²	Fluoreto de estrôncio	SrF ₂	2,9 . 10 ⁻⁹
Hidróxido de cobalto (II)	Co(OH) ₂	1,3 . 10 ⁻¹⁵	Carbonato de manganês	MnCO ₃	5 . 10 ⁻¹⁰	Oxalato de estrôncio	SrC ₂ O ₄	5 . 10 ⁻⁸
Sulfeto de cobalto (II)	CoS	3 . 10 ⁻²⁶	Fluoreto de manganês	MnF ₂	7 . 10 ⁻⁹	Sulfato de estrôncio	SrSO ₄	3,2 . 10 ⁻⁷
Brometo de cobre (I)	CuBr	5 . 10 ⁻⁹	Hidróxido de manganês	Mn(OH) ₂	2 . 10 ⁻¹³	Cloreto de tálio (I)	TlCl	1,8 . 10 ⁻⁴
Cloreto de cobre (I)	CuCl	1,9 . 10 ⁻⁷	Sulfeto de manganês	MnS	3 . 10 ⁻¹⁴	Sulfeto de tálio (I)	Tl ₂ S	6 . 10 ⁻²²
Hidróxido de cobre (I)	Cu ₂ O*	2 . 10 ⁻¹⁵	Brometo de mercúrio (I)	Hg ₂ Br ₂	5,6 . 10 ⁻²³	Carbonato de zinco	ZnCO ₃	1 . 10 ⁻¹⁰
Iodeto de cobre (I)	CuI	1 . 10 ⁻¹²	Carbonato de mercúrio (I)	Hg ₂ CO ₃	8,9 . 10 ⁻¹⁷	Hidróxido de zinco	Zn(OH) ₂	3 . 10 ⁻¹⁶
Tiocianato de cobre (I)	CuSCN	4 . 10 ⁻¹⁴	Cloreto de mercúrio (I)	Hg ₂ Cl ₂	1,2 . 10 ⁻¹⁸	Oxalato de zinco	ZnC ₂ O ₄	8 . 10 ⁻⁹
			Iodeto de mercúrio (I)	Hg ₂ I ₂	4,7 . 10 ⁻²⁹	Sulfeto de zinco	ZnS	3 . 10 ⁻²³



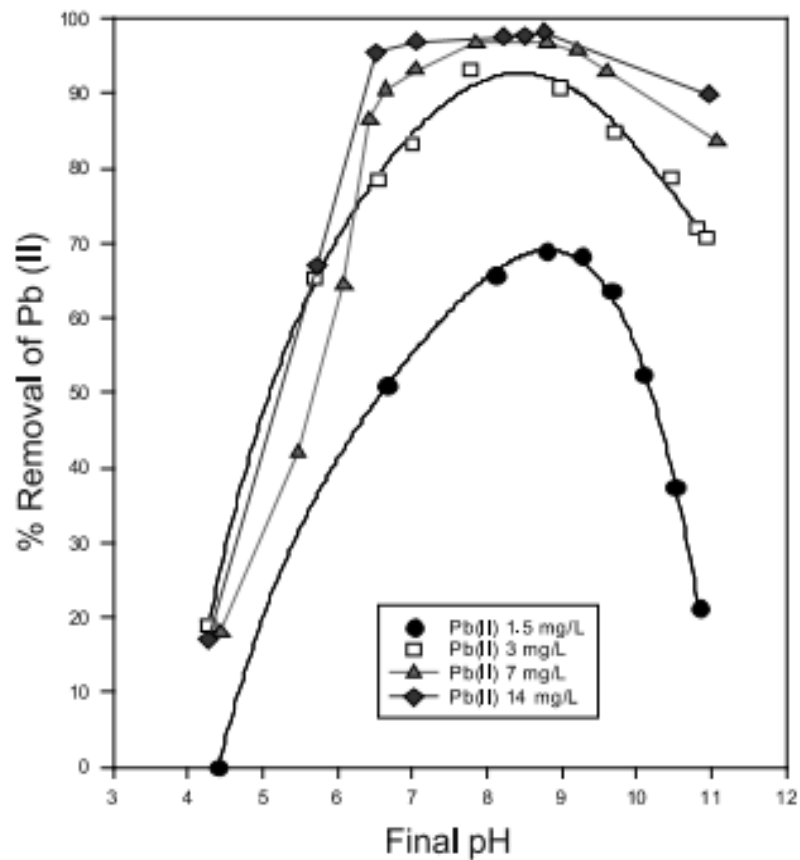


Fig.1. Percentage removal of Pb(II) at different pH in the absence of coagulant.

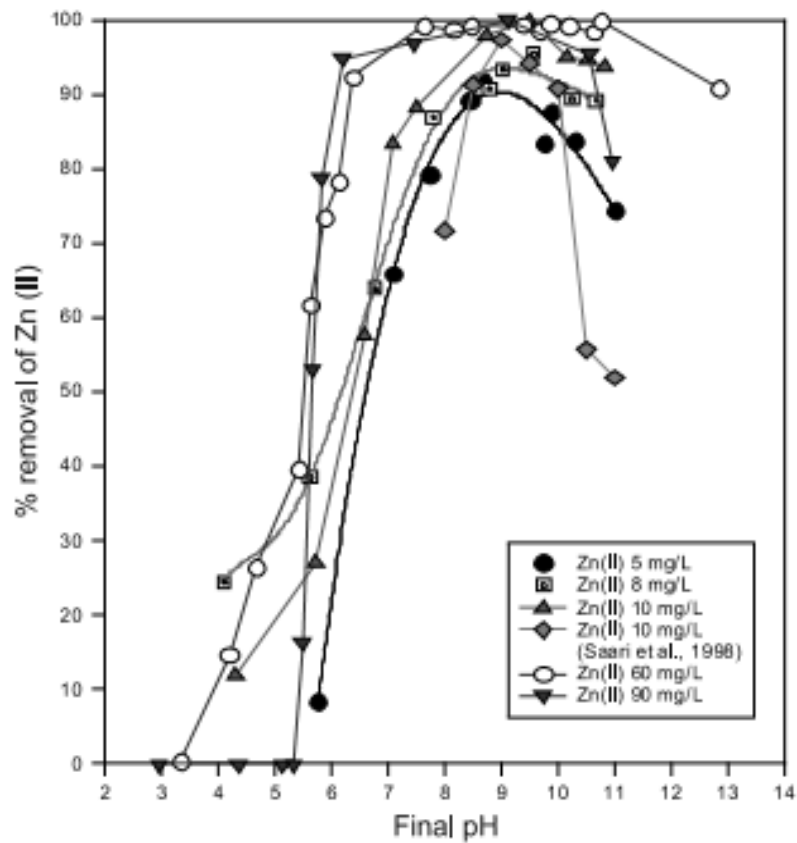
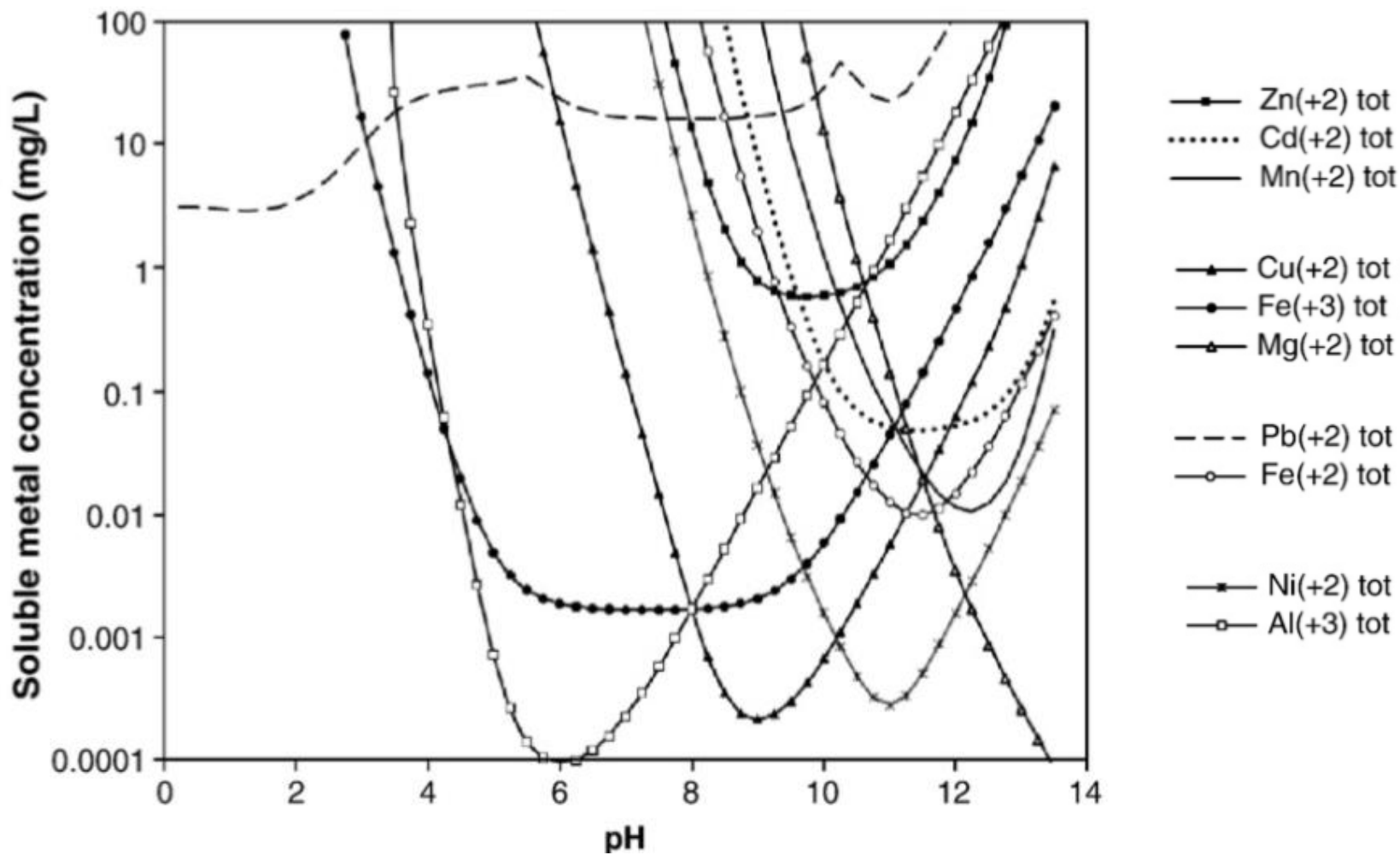
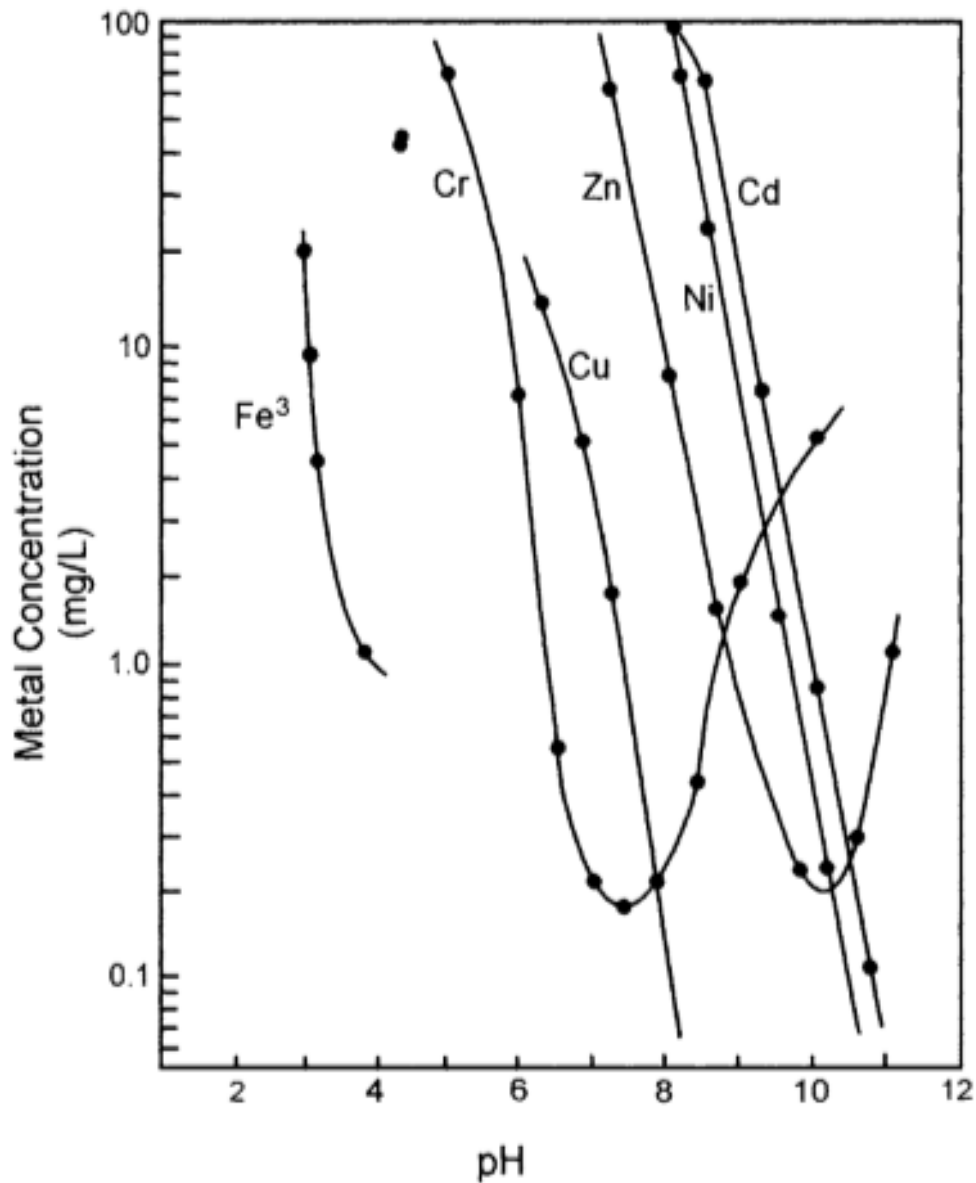


Fig.2. Percentage removal of Zn(II) at different pH in the absence of coagulant.



Dependência da solubilidade dos hidróxidos metálicos com o pH.



Precipitation of heavy metals as hydroxides (Lanouette, 1977).

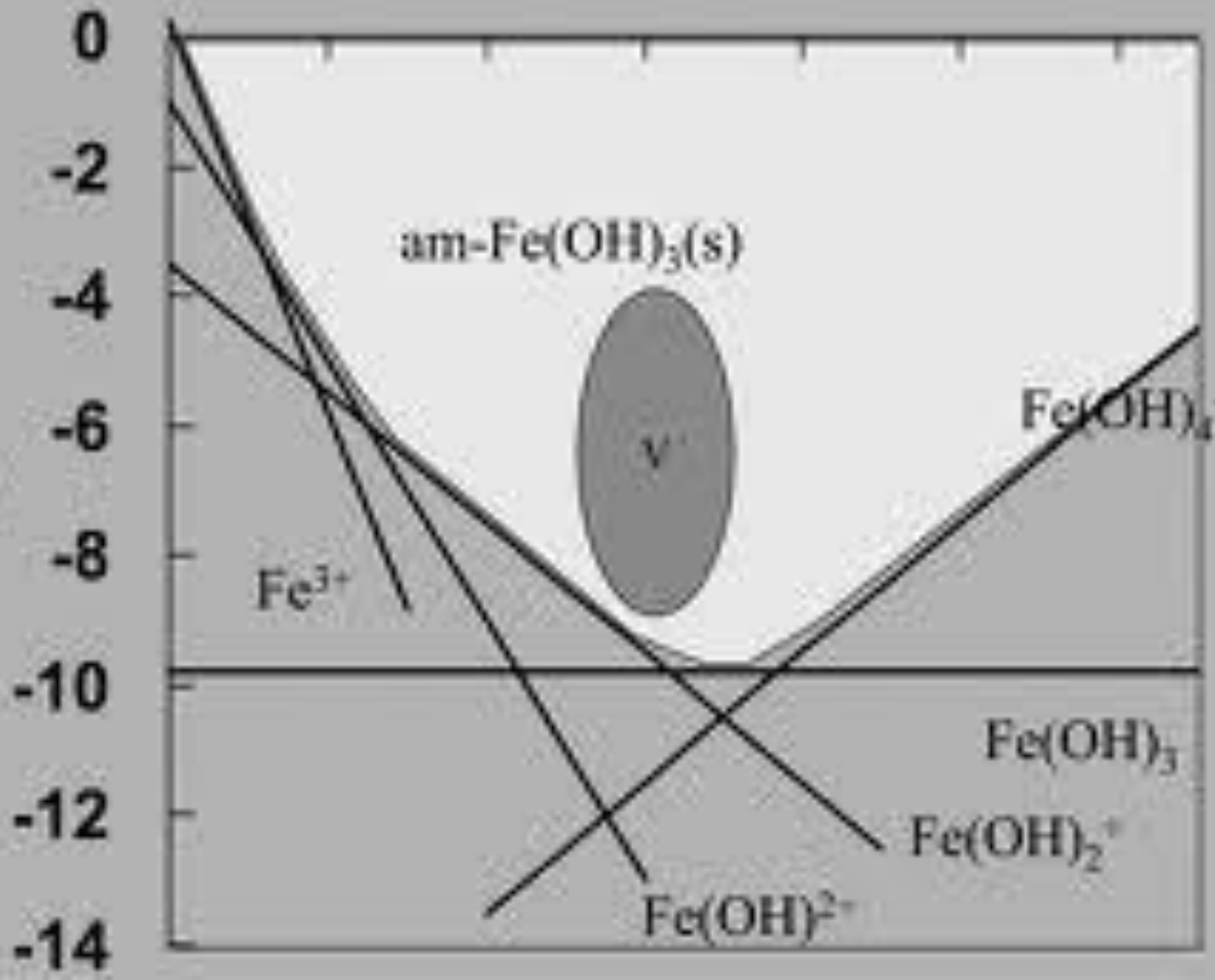
Observe que ocorre uma queda, praticamente linear, na concentração de íons metálicos em solução durante o aumento do pH da solução (A escala no eixo Y é logarítmica).

Alguns metais possuem um valor de pH máximo onde a contração dos mesmos é mínima.

pH

1 3 5 7 9 11 13

LogCi



Precipitação de hidróxidos

Considere a reação de formação do hidróxido de cádmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$).



Da definição de K_{ps} , temos:

$$K_{ps} = [\text{Cd}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

Rearranjando e aplicado logaritmo temos:

$$\log K_{ps} = \log[\text{Cd}^{2+}] + 2\log[\text{OH}^-]$$

Como $[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] = 10^{-14}$, temos:

$$\log K_{ps} = \log[\text{Cd}^{2+}] - 2\log[\text{H}^+] - 28$$

$$-14,34 = \log[\text{Cd}^{2+}] - \log[\text{H}^+] - 28$$

$$\log[\text{Cd}^{2+}] = -2\text{pH} + 13,65 \quad (\text{Equação de uma reta})$$

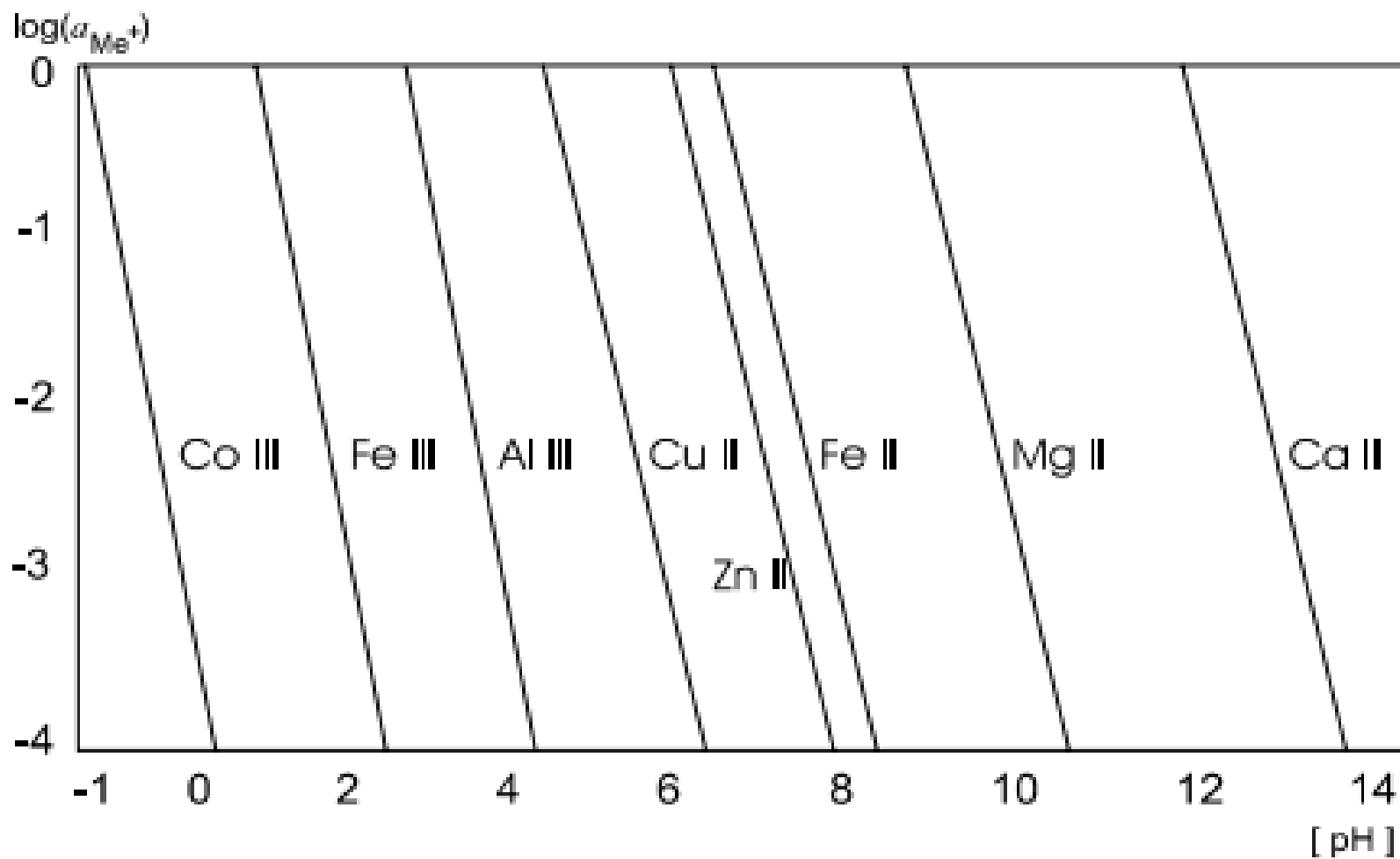
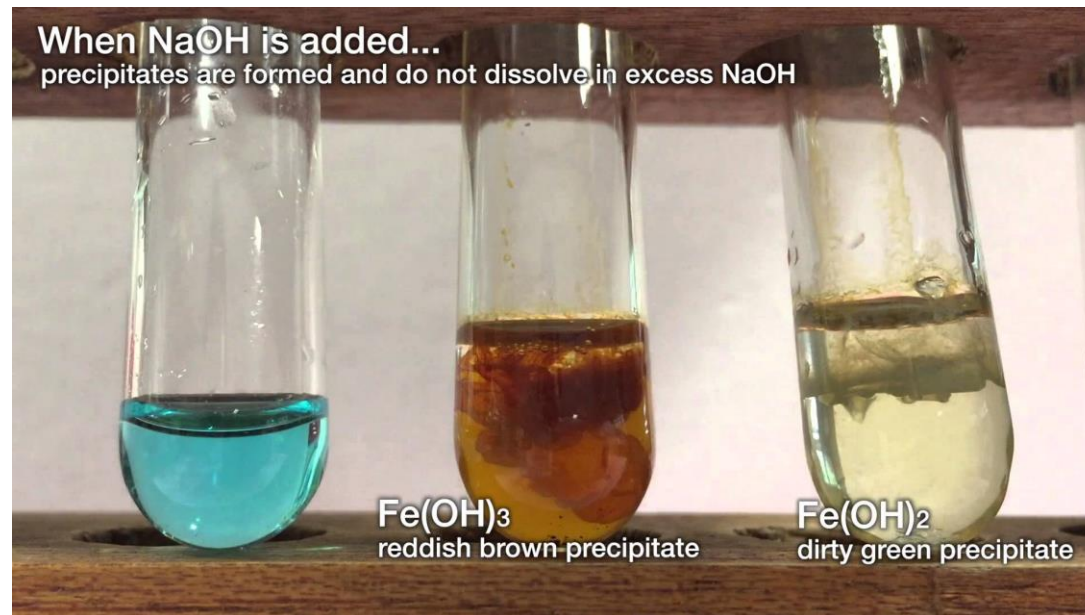


Diagrama esquemático para a precipitação de hidróxidos metálicos (25°C).

Eficiência da remoção de metais pesados utilizando-se da precipitação de hidróxidos

Heavy metal removal using chemical precipitation.

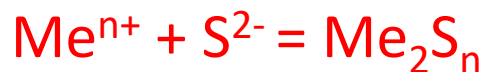
Species	Initial metal conc.	Precipitant	Optimum pH	Removal efficiency (%)	Ref.
Zn ²⁺	32 mg/L	CaO	9–10	99–99.3	Ghosh et al., in press
Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Pb ²⁺	100 mg/L	CaO	7–11	99.37–99.6	Chen et al., 2009b
Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	0.018, 1.34, 2.3 mM	H ₂ S	3.0	100, >94, >92	Alvarez et al., 2007
Cr ³⁺	5363 mg/L	CaO and MgO	8.0	>99	Guo et al., 2006
Hg ²⁺	65.6, 188 µg/L	1,3-benzenediamidoethanethiolate	4.7 and 6.4	>99.9	Blue et al., 2008
CuEDTA	25, 50, 100 mg/L	1,3,5-hexahydrotriazinedithiocarbamate	3.0	99.0, 99.3, 99.6	Fu et al., 2007



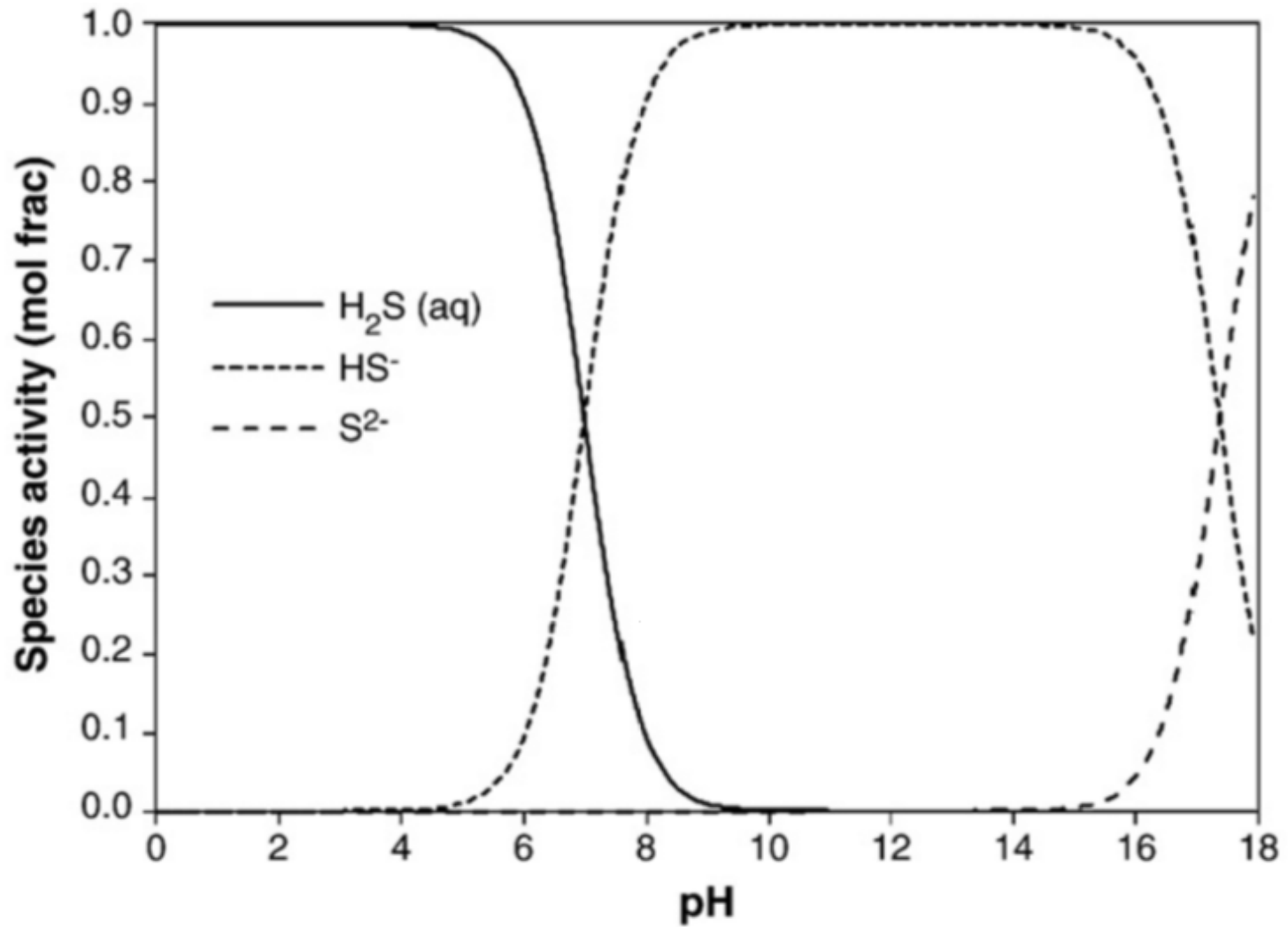
Precipitação de Sulfetos Metálicos

A precipitação de íons metálicos utilizando de S^{2-} como ânion é bastante comum na indústria metalúrgica. Entre outras vantagens, vale destacar que o sulfeto metálico precipitado pode ser utilizado como matéria prima em muitos processos metalúrgicos.

	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}
Sulfeto	1×10^{-28}	1×10^{-22}	1×10^{-36}	1×10^{-18}	1×10^{-28}	1×10^{-23}	1×10^{-22}
Hidróxido	2×10^{-14}	1×10^{-43}	2×10^{-19}	1×10^{-15}	4×10^{-15}	5×10^{-17}	2×10^{-16}



Principais fontes de S^{2-} = $Na_2S(s)$ e $H_2S(g)$

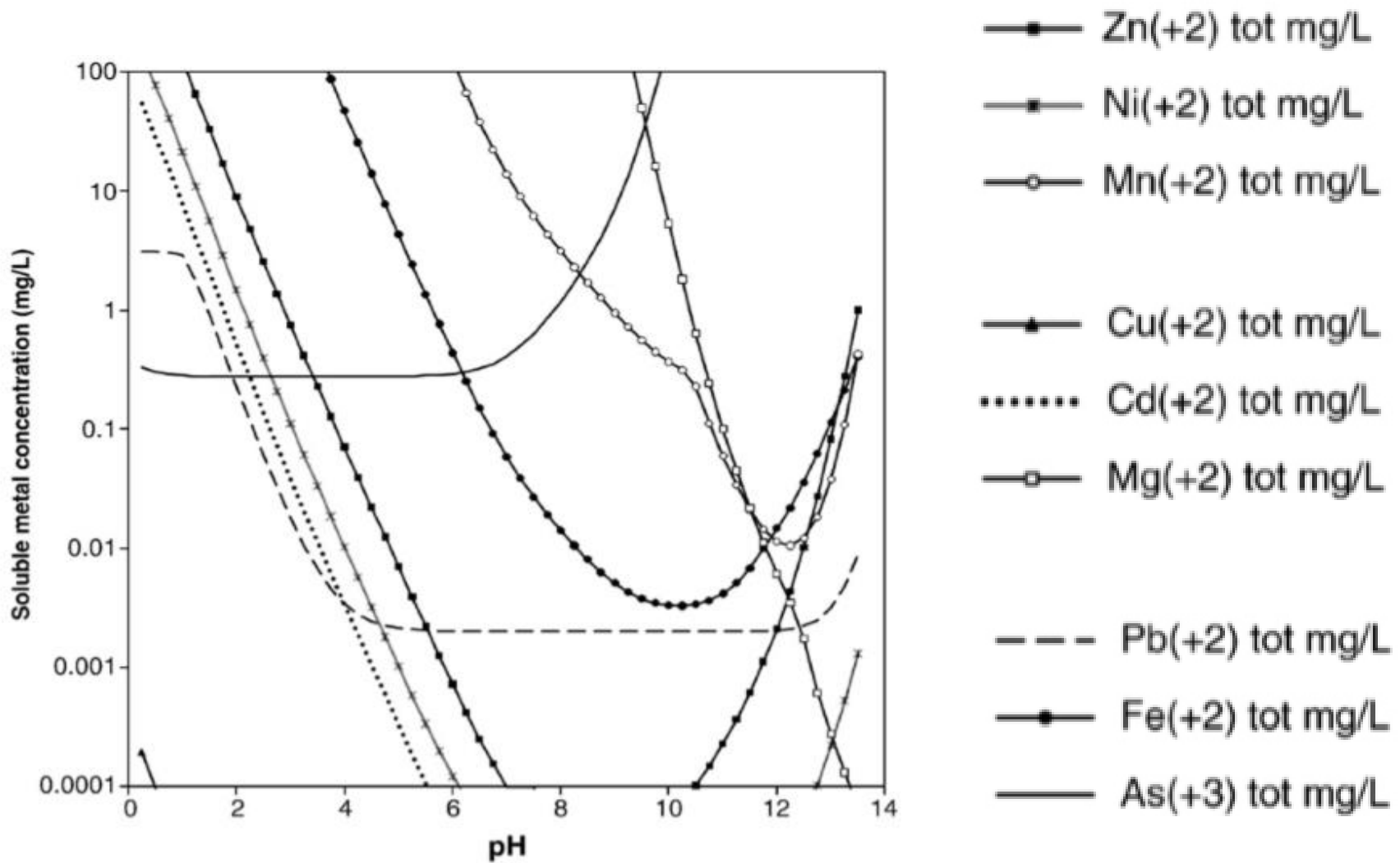


Especiação da espécie contendo enxofre frente ao pH.

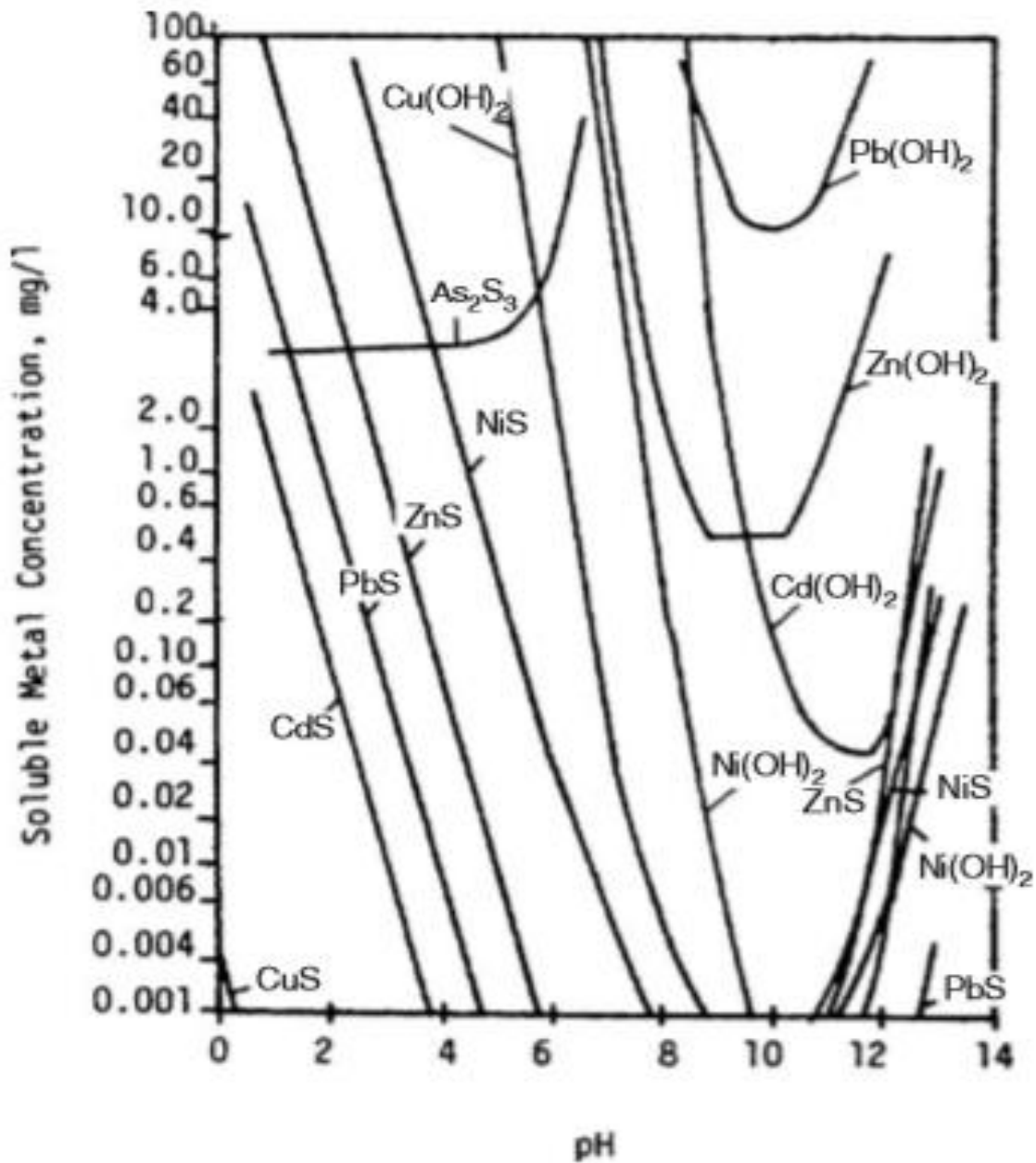
Solubility products from metal sulfides and hydroxides^a. The metal sulfide reactions are defined as $\text{MeS}(s) \leftrightarrow \text{Me}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ or as $\text{Me}_2\text{S}(s) \leftrightarrow 2\text{Me}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$.

Metal ion	Log K_{SP} (metal sulfide)	Log K_{SP} (metal hydroxide)
Hg(II)	-52.4	-25.5
Ag(I)	-49.7	-7.71
Cu(I)	-48.0, -48.5	-
Cu(II)	-35.1	-20.4, -19.7
Cd(II)	-27.7, -25.8	-14.4
Pb(II)	-27.0, -27.5	-15.3
Zn(II)	-23.8	-16.7, -16.9
Ni(II)	-20.7	-17.2, -13.8
Fe(II)	-17.3	-15.2

Observe a menor solubilidade dos sulfetos quando comparados aos hidróxidos.



Solubilidade de diferentes sulfetos metálicos em diferentes pH.



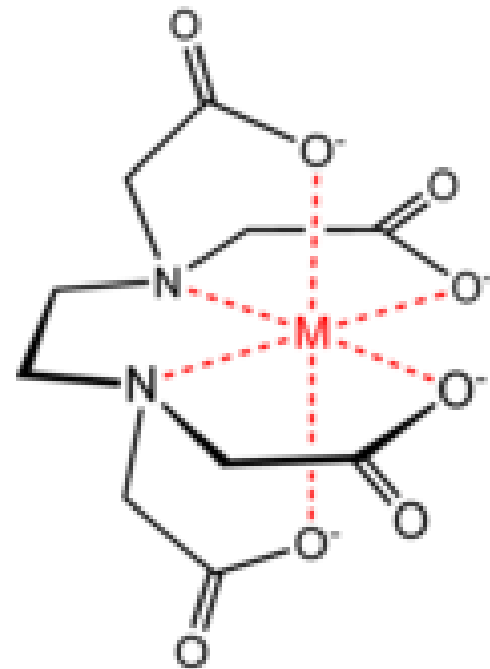
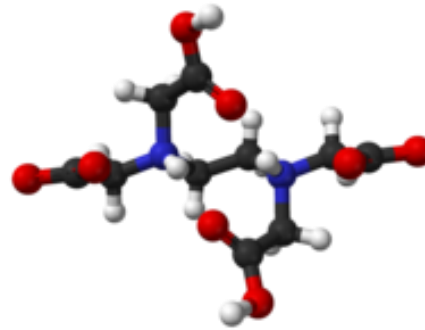
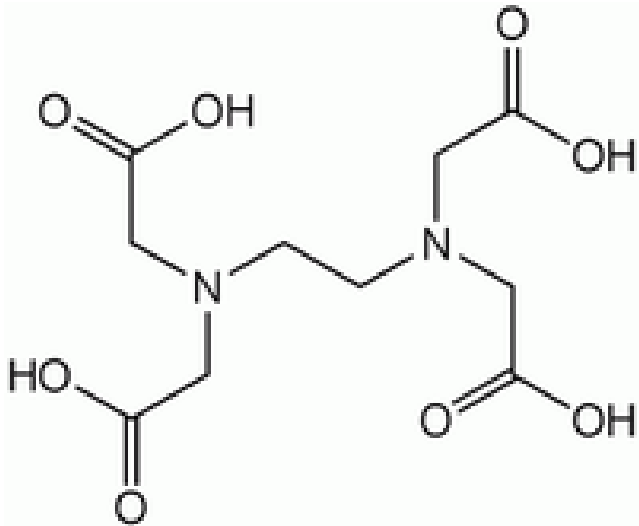
Comparação entre as concentrações de metal no equilíbrio para hidróxidos e sulfetos.

• Vantagens e Desvantagens

- O volume de lama gerado, o reaproveitamento da lama e a qualidade do efluente são melhores do que quando trabalha-se com precipitação de hidróxido.
- A precipitação com sulfeto é relativamente insensível à presença de agentes complexantes.
- Sulfetos removem cromatos e dicromatos sem a necessidade de redução preliminar desse íons ao seu estado trivalente de oxidação.
- Alto grau de seletividade aos metais preciosos.
- Apesar do caráter corrosivo e tóxico dos sulfetos alguns autores dizem que a não aplicação dos mesmos para o tratamento de efluentes líquidos não deve ser atribuída a isso, uma vez que contamos com materiais resistentes a corrosão e equipamentos de segurança disponíveis no mercado.
- A principal desvantagem é atribuída aos custos de transporte e armazenamento dos sulfetos. Além do custo da matéria-prima.

Desativação de agentes complexantes

Normalmente, a precipitação de íons metálicos de soluções industriais pelo simples ajuste do pH e/ou pela adição de sulfetos, fosfatos, carbonatos e outros ânions não ocorre devido à presença de agentes complexantes.



Técnicas para degradação do complexante

1. Destruição do agente complexante por hidrólise ácida.
2. Geração de radicais hidroxil (OH^*)
 1. Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$).
 2. $\text{H}_2\text{O}_2 +$ luz ultravioleta.
 3. $\text{O}_3 +$ luz ultravioleta.
 4. $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
3. Utilização de $\text{KMnO}_4 +$ aquecimento.
4. Utilização de carvão ativo.

