

Tema:

**ALTERNATIVA PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTES GALVÂNICOS
CONTENDO CIANETO COM
REMOÇÃO E REUTILIZAÇÃO DOS
CONTAMINANTES**

Eng. Rui Simas

Curitiba, 26 de julho de 2.007

Introdução

- A alternativa de minimização do impacto ambiental, de um processo de galvanoplastia que gera resíduos classificados como perigosos, voltada apenas ao tratamento dos efluentes e a disposição dos resíduos sólidos, não leva a competitividade que o mercado exige.

Introdução

- Torna-se necessário uma alternativa para minimização da geração de resíduos com a separação e reutilização dos componentes dos banhos eletrolíticos que estavam contaminando os efluentes.

(sustentabilidade)

Objetivos Gerais

- Propor alternativas para tratamento de efluentes galvânicos cianídricos com remoção e reutilização dos contaminantes do banho de processo.

(subsidiar os associados quanto ao tratamento de efluentes galvânicos).

Objetivos Específicos

- Identificar as indústrias e processos geradores;
- Identificar as características dos efluentes a serem tratados;
- Estudar a remoção dos contaminantes do efluente;
- Reutilizar o cianeto removido em situações reais de uso;
- Avaliar economicamente o processo tratamento e reutilização do cianeto versus os tratamentos convencionais de destruição por oxidação.

Cianeto

- Cianureto ou Cianeto é o nome da qualquer composto químico que contém o grupo ciano $C\equiv N$.
- Cianetos inorgânicos contém o íon CN^- , uma substância extremamente tóxica, um dos venenos mais letais conhecidos pelo homem. Possui um típico odor amargo lembrando amêndoas.

Ação Tóxica do Cianeto

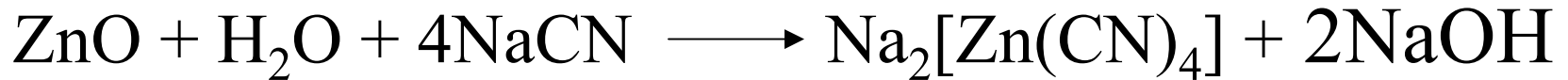
- Causam a morte por qualquer meio de penetração no organismo: por inalação em 5 minutos em concentração de 300 mg/m^3 de ar e por ingestão em quantidades acima de 50 mg.
- A toxidez para peixes tem sido de 0,025 mg/L (a maior parte do cianeto está na água, na forma de HCN).

Acidentes com Cianeto

Local	Ano	Impacto
Gana	Outubro de 2001	Rompimento da bacia de contenção da South African Company Goldfields Ltd., contaminando o rio Asuman, causando a morte de centenas de peixes, crustáceos e aves.
Romênia	Janeiro de 2000	Mais de 100 m ³ de uma mistura, contendo cianeto e metais pesados, vazaram de uma mineração de ouro contaminando o rio Tisza, Romênia, causando a morte de pelo menos 15 toneladas de peixe.
Gana	Junho de 1997	Vazamento na mina de ouro Teberebie, contaminando o rio Angonaben acarretando na morte de peixes e destruindo todas as plantações às margens do rio.
Guiana	Agosto de 1995	Rompimento da bacia de contenção da Omai Gold Mines Ltd., despejando 2,9 milhões de toneladas de efluente e resíduos no rio Omai.

Aplicação de Cianetos em Galvanoplastia

- Apesar de potencialmente tóxico o íon CN^- é o mais eficiente complexante conhecido.
- Os eletrólitos cianídricos são conhecidos pela sua excelente capacidade dispersiva.
- No caso de zincagem:



Tetracianozincato de Sódio

(BOSCO et al., 2003)

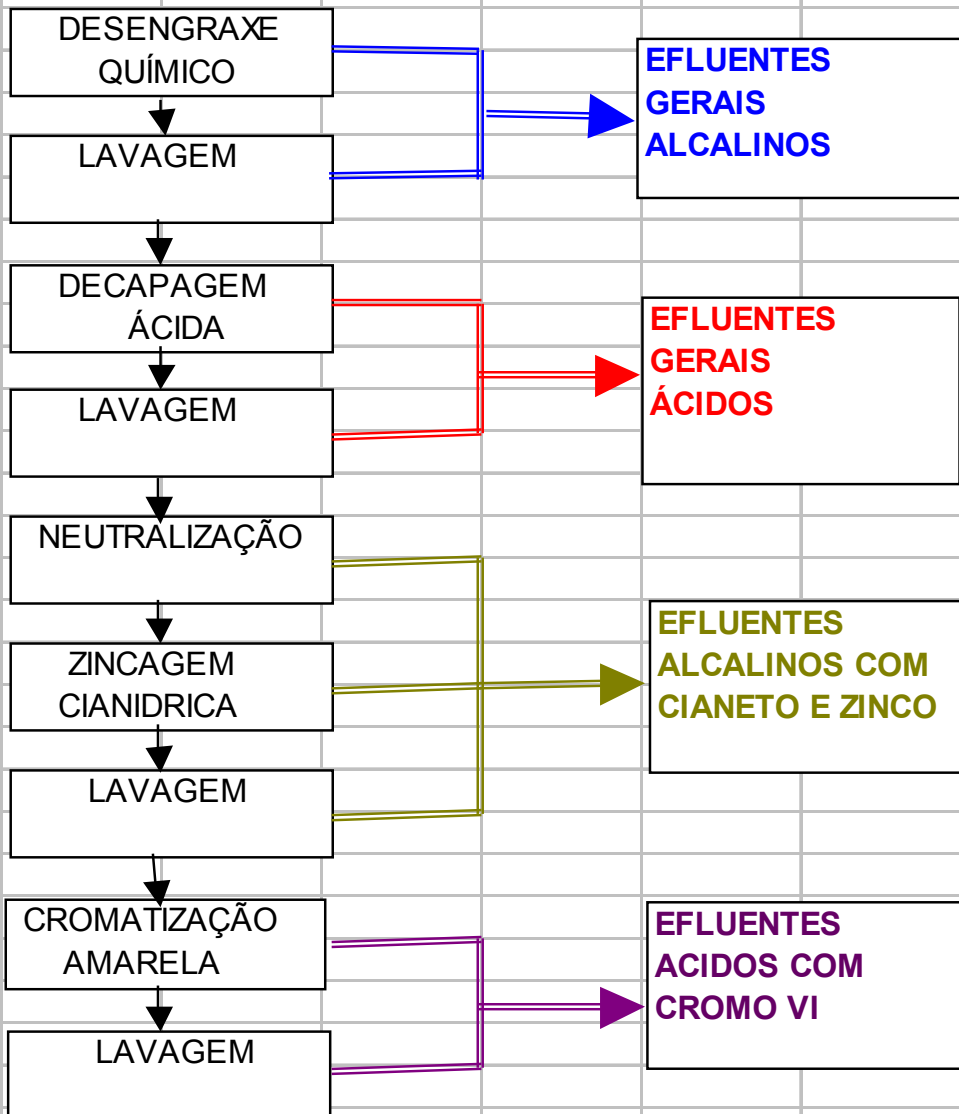
Cianetos em Galvanoplastia

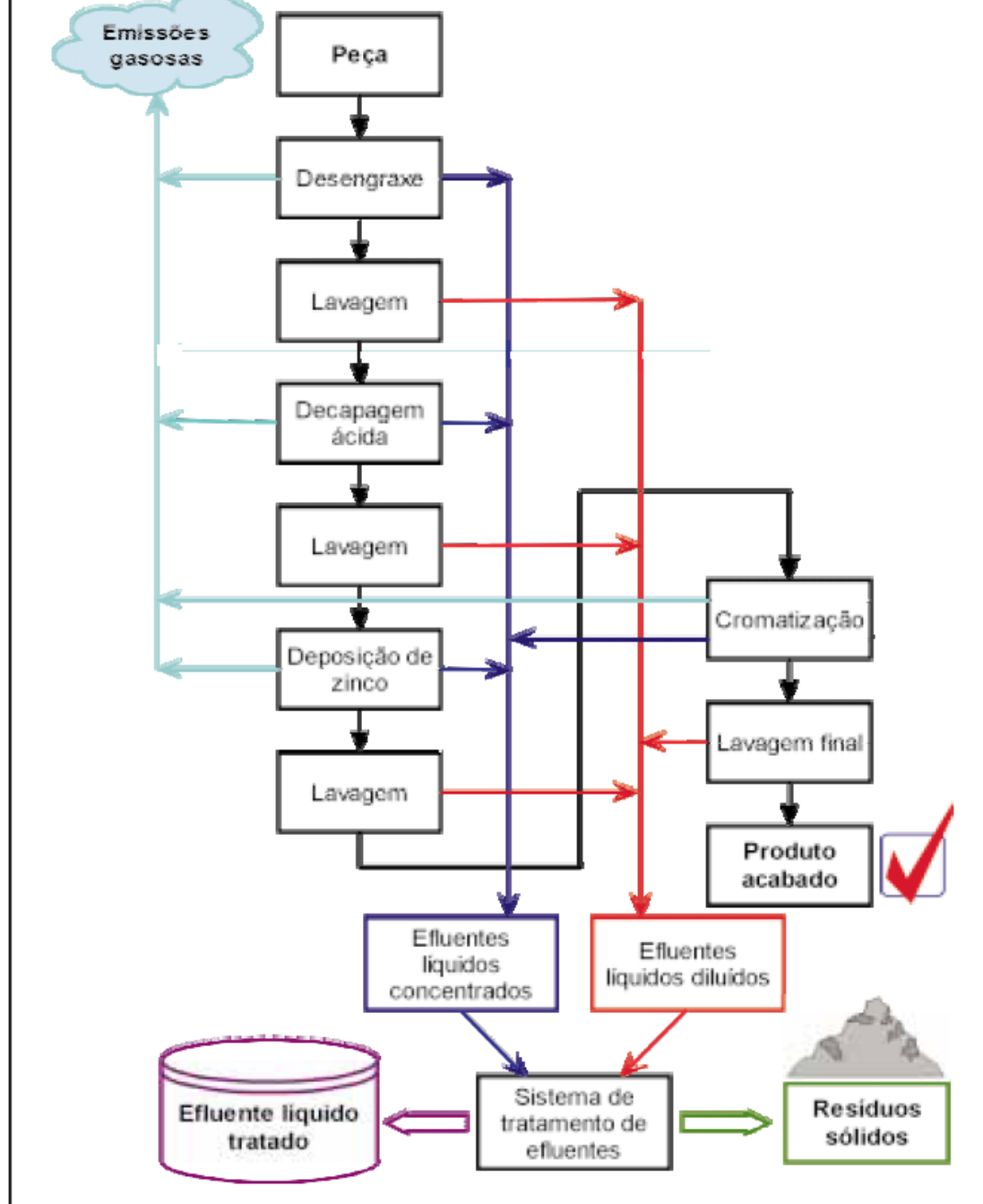
- Agente complexante;
- Capacidade dispersiva;
- Elevada taxa de reposição metálica;
- Pré-tratamento simples do metal base;
- Facilidade de controle do processo, utilização de equipamentos pouco sofisticados;
- Uniformidade e ductilidade do depósito.

Como ocorre a Complexação

- $2 \text{NaOH} + \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
Tetrahidroxizincato de Sódio
- $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2 \text{NaCN} = \text{Zn}(\text{CN})_2 \downarrow + 4 \text{NaOH}$
- $\text{Zn}(\text{CN})_2 \downarrow + 2 \text{NaCN} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$
Tetracianozincato de Sódio

Fluxograma Zincagem Cianidrica



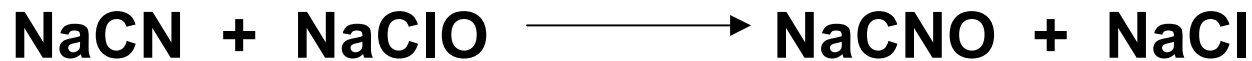


Processos de Destruição do Cianeto

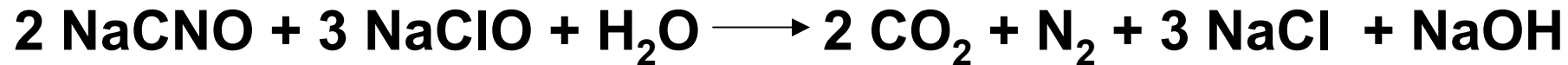
Agente oxidante	Vantagens	Desvantagens
Cloração alcalina	<p>Tecnologia bem estabelecida.</p> <p>Cianeto é menos tóxico que cianato e pode ser oxidado a CO_2 e N_2 em baixos valores de pH.</p>	<p>A reação de cloro com compostos orgânicos pode gerar organoclorados.</p> <p>Geração de intermediários tóxicos.</p> <p>Reage preferencialmente com tiocianato.</p> <p>Hipoclorito em excesso é tóxico e requer estocagem especial.</p>
Peróxido de hidrogênio	<p>Operação simples.</p> <p>Decomposição do excesso de reagente em H_2O e O_2</p> <p>Não reage com tiocianato.</p>	<p>Custo do reagente.</p> <p>A precipitação de ferrocianetos com cobre deve ser feita separadamente.</p>
SO_2/Ar (INCO)	<p>Baixo custo dos reagentes</p> <p>Tratamento de soluções aquosas e polpas.</p>	<p>Pagamento de royalty.</p> <p>Adição de sulfatos na água tratada.</p> <p>Se realizar precipitação de ferrocianetos com cobre, este deve ser separado dos demais precipitados.</p>
Ozônio	<p>Possível regenerar parte do cianeto.</p>	<p>Custo do reagente.</p> <p>Custo dos equipamentos.</p>
Oxidação eletroquímica	<p>Equipamentos simples.</p> <p>Pode tratar soluções diluídas e concentradas.</p> <p>Controle do processo.</p> <p>Recuperação do metal.</p> <p>Não gerar intermediários tóxicos.</p>	<p>Pode requerer tratamentos adicionais.</p>

A oxidação e a destruição do cianeto são efetuadas em dois estágios:

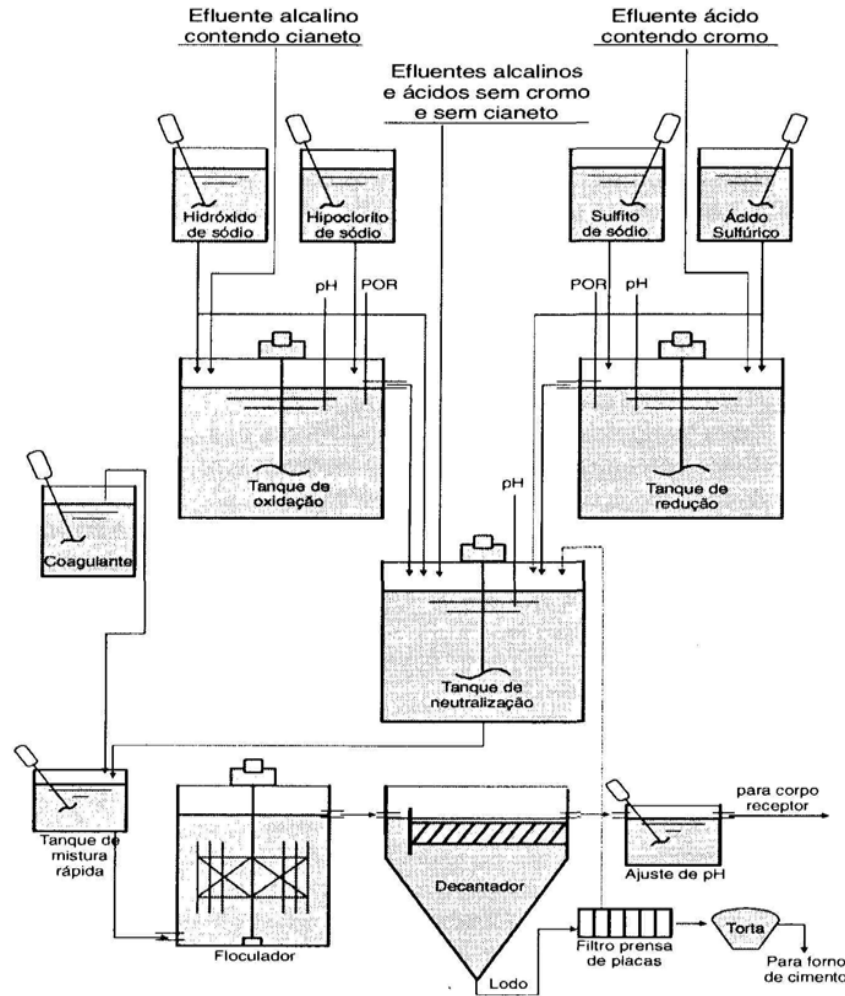
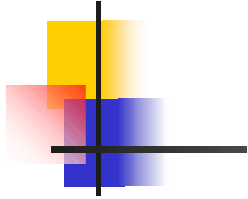
- 1º Estagio – pH > 11,5 a 12,8, oxidam –se os cianetos a cianatos, sob ação do hipoclorito de sódio:



- 2º Estagio – reduz-se o pH para faixa de 6,0 a 7,5 com ácido sulfúrico, ocorrendo a oxidação do cianato a gás carbônico e nitrogênio molecular, que são dois gases inertes.

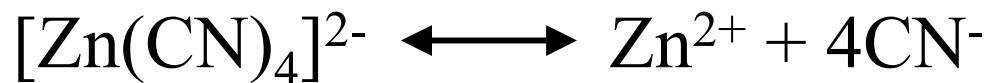


Processos de tratamento de efluentes contendo cianeto



Constante de Instabilidade de complexos

- Os íons complexos quando em solução aquosa se dissociam estabelecendo-se um equilíbrio reversível entre as espécies não dissociadas e seus componentes:



- A aplicação da lei de ação de massas ao equilíbrio permite obter a expressão da constante de instabilidade:

$$K_{\text{INS.}} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4 / [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} = 2,0 \cdot 10^{-17}$$

Constante de Instabilidade de complexos

- Quando menor for o valor da constante de instabilidade, mais estável será o complexo.
- Através da comparação de tais valores é possível prever o que pode ocorrer se, à uma solução que contenha o íon complexo, for adicionado um reagente, o qual, iria formar um precipitado com o íon central.
- Quando menor for o produto de solubilidade, mais provável será a efetiva formação do precipitado.

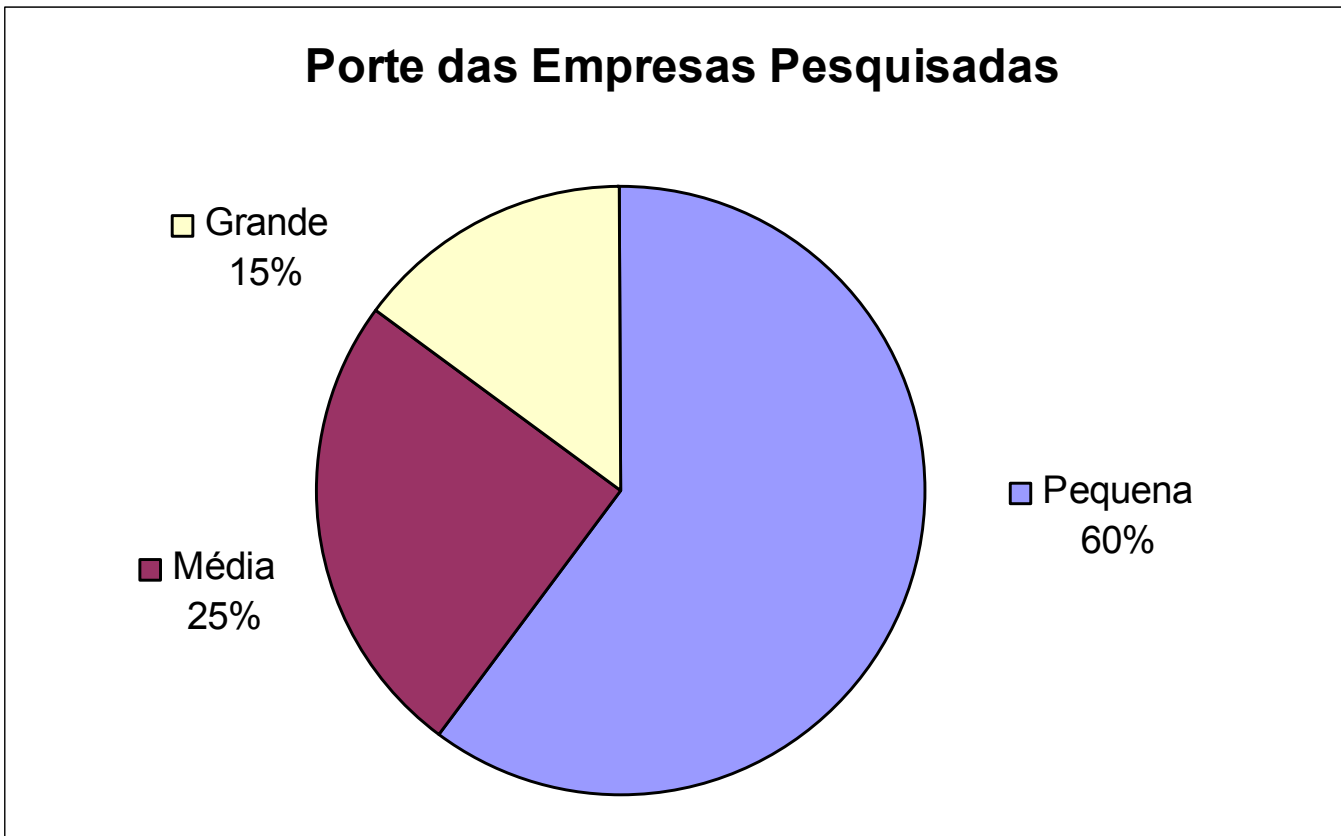
(Pinheiro, 2004).

Metodologia

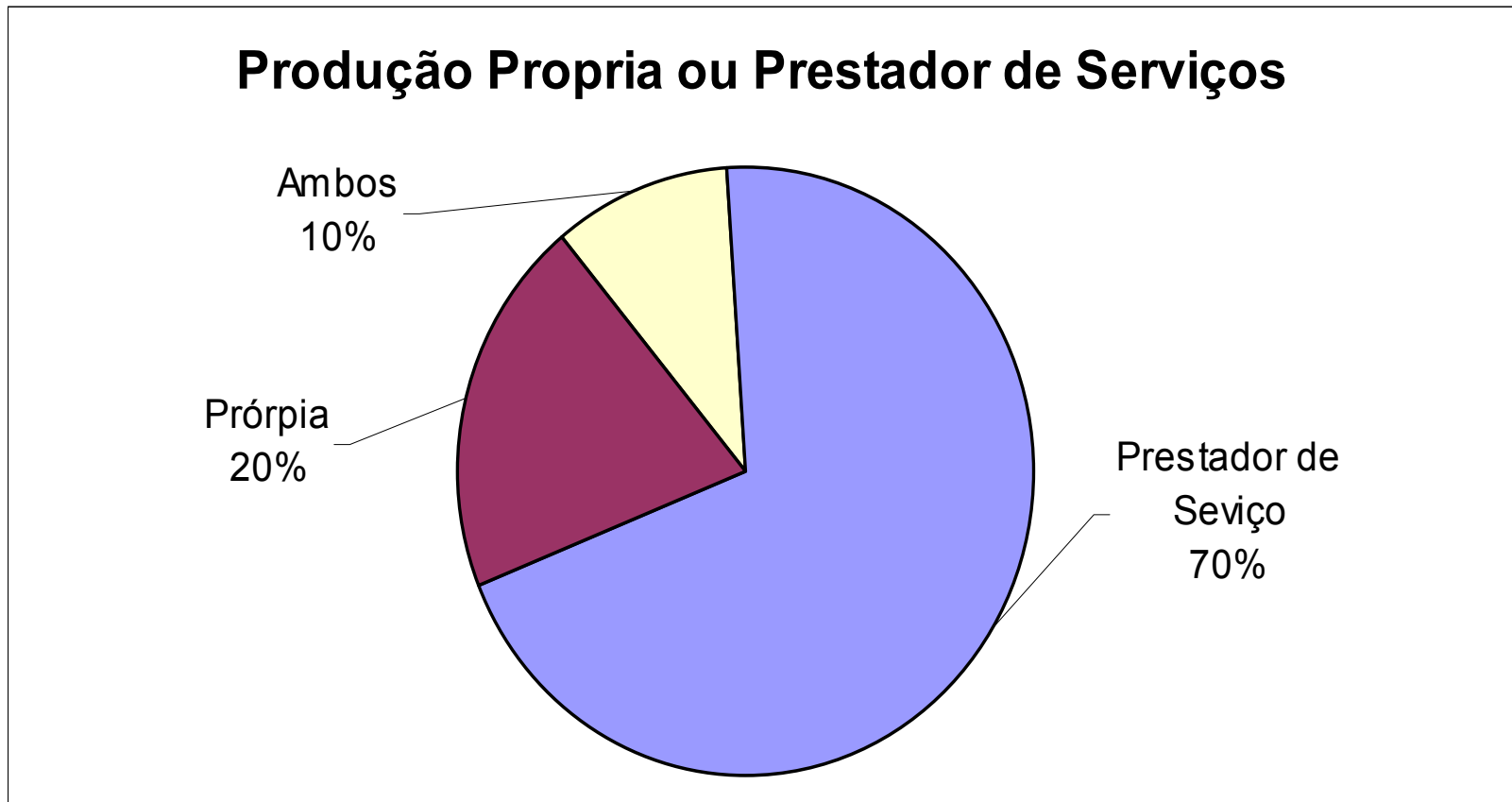
1. Identificação das indústrias geradoras

- Região geográfica: Curitiba e Região Metropolitana (Araucária, Colombo, Pinhais e São José dos Pinhais).
- Universo de empresas: levantamento de dados junto ao IAP. Foram identificadas **550** empresas com atividades relacionadas a tratamento de superfície. Estima-se que **200** tenham instalações de galvanoplastia e/ou pintura, destas **40** foram escolhidas para serem visitadas para aplicação de um questionário (11 zincagens).
- No segundo momento **7** empresas foram escolhidas para recolher amostras lodos e **1** para amostras de efluentes do banho de zinco cianídrico.

1.1 Identificação das indústrias geradoras



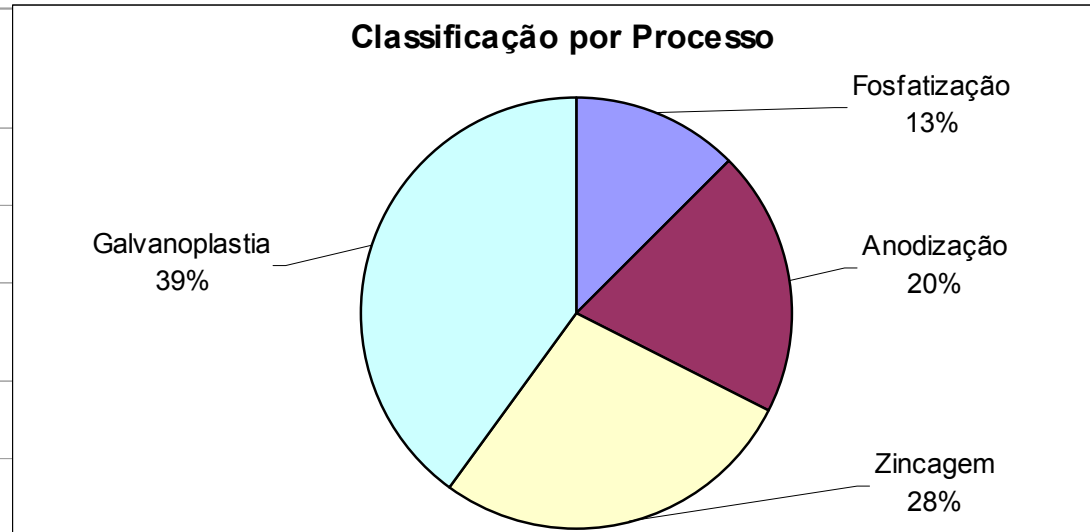
1.1 Identificação das indústrias geradoras



1.1 Identificação das indústrias geradoras

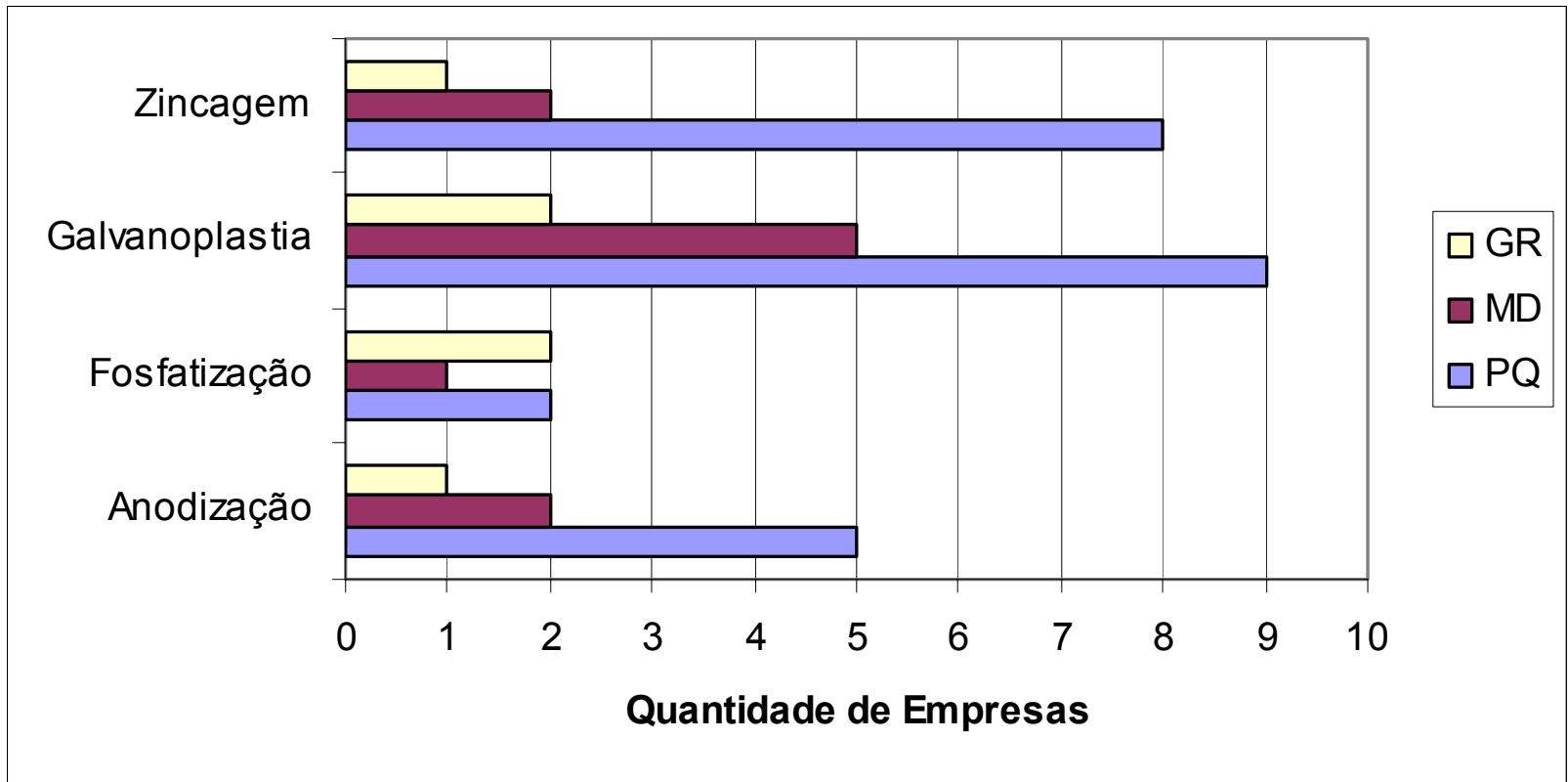
Processo de Tratamento de Superfície

Processo	Número de Empresas
Anodização	8
Fosfatização	5
Galvanoplastia	16
Zincagem	11
Total	40

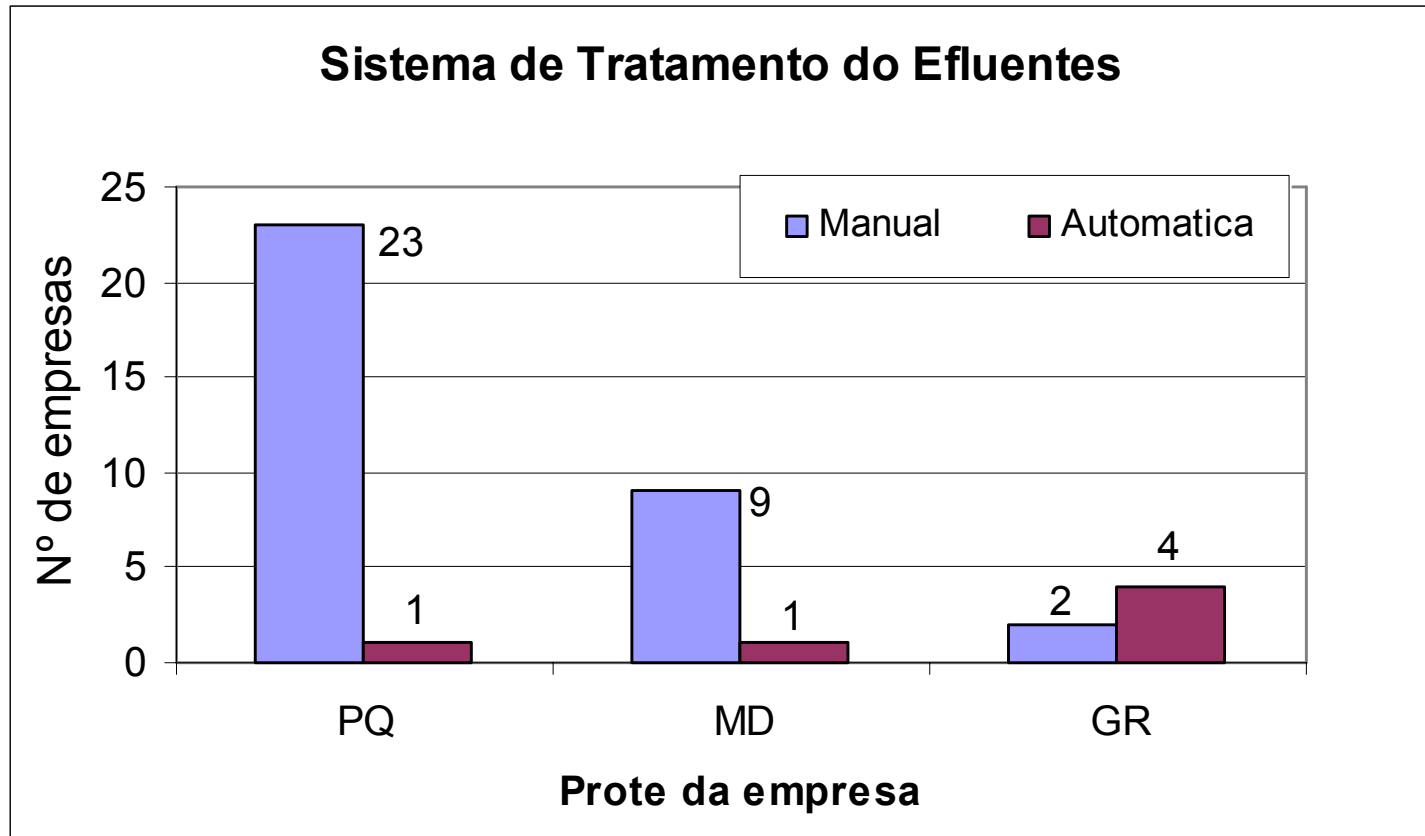


1.1 Identificação das indústrias geradoras

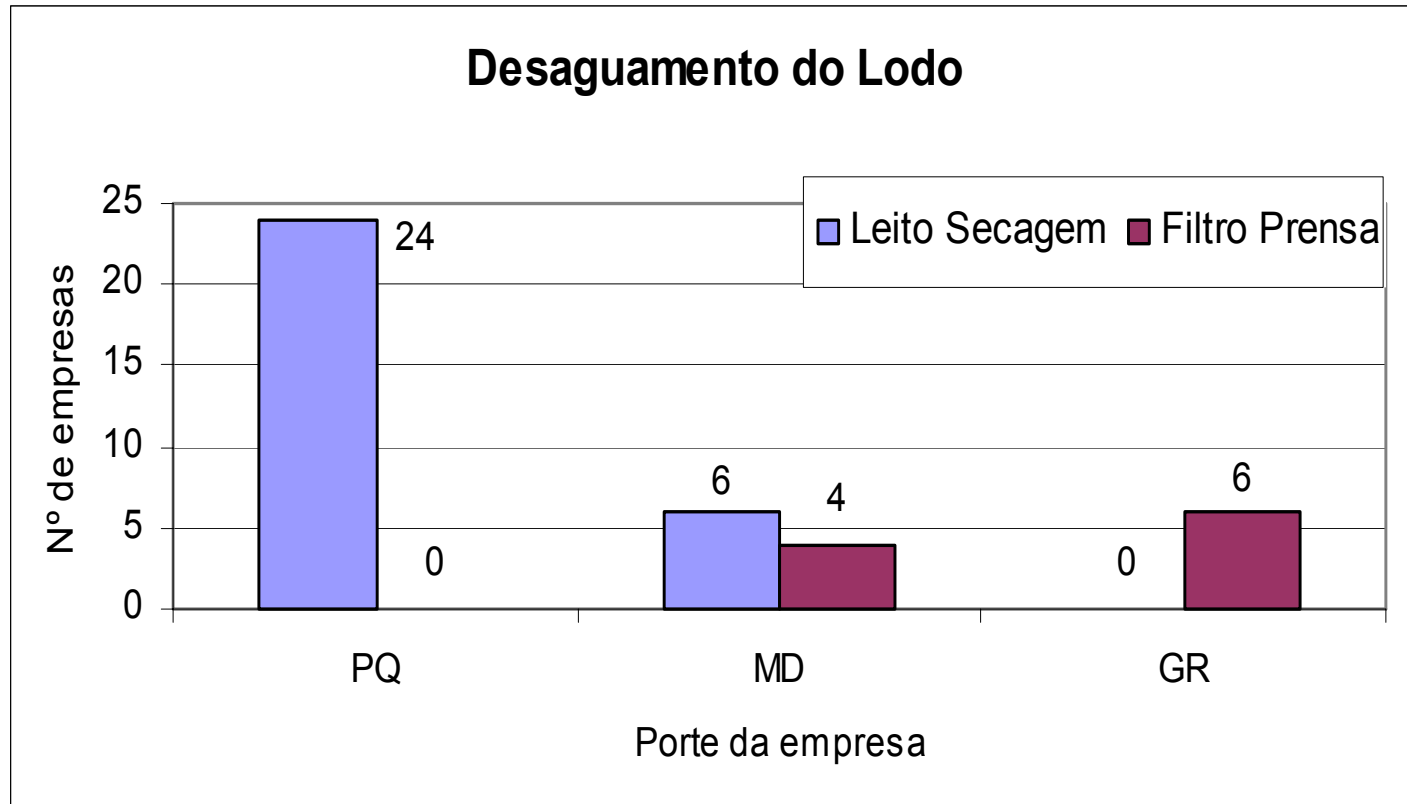
Processo versus o Porte



1.1 Identificação das indústrias geradoras

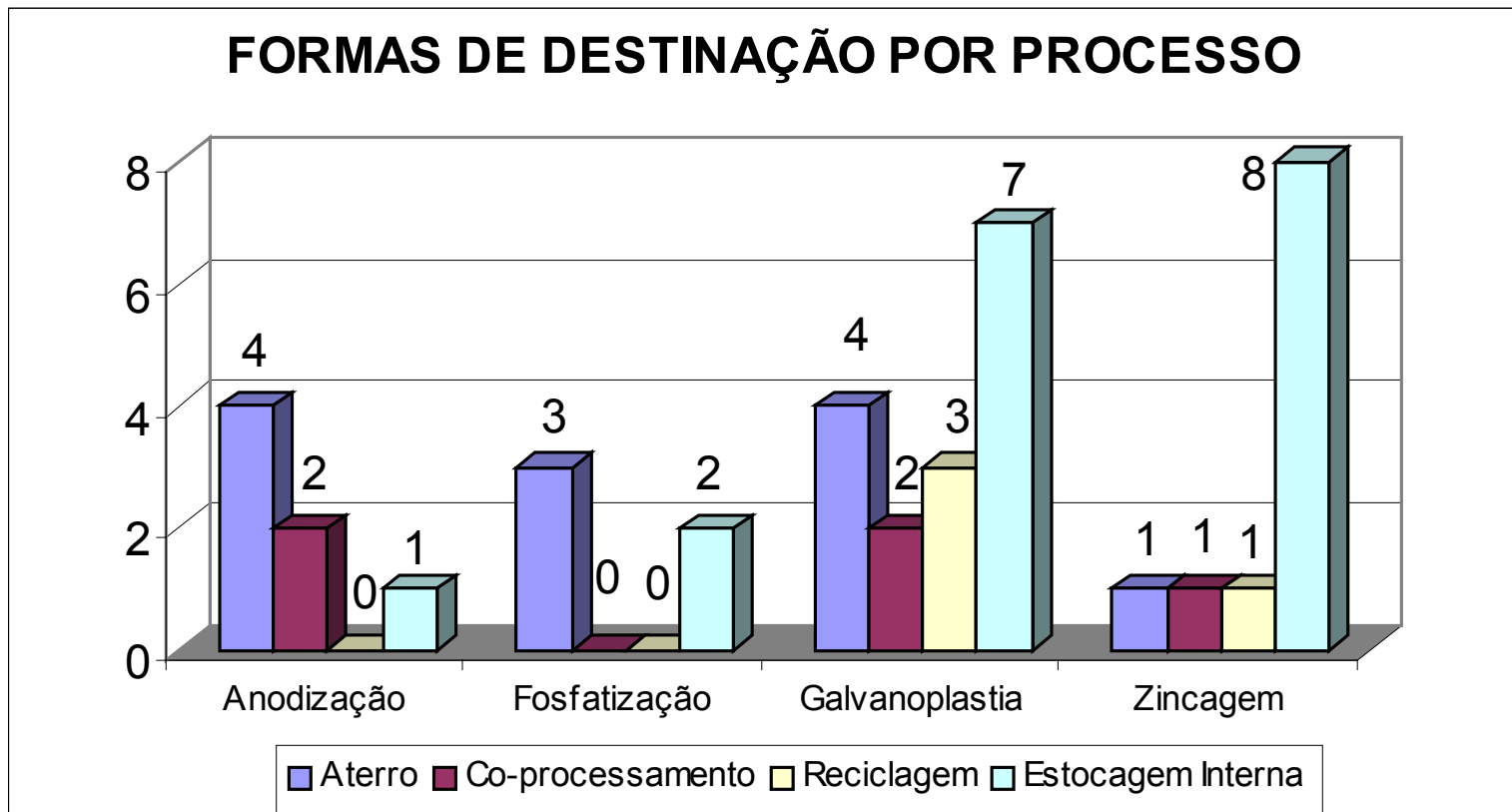


1.1 Identificação das indústrias geradoras



1.000 kg de lodo com 90% umidade → 250 kg de lodo com 60% umidade

1.1 Identificação das indústrias geradoras



1.1 Identificação das indústrias geradoras

Processo	Nº de Empresas	Passivo Atual
Anodização	1	4.000 kg
Fosfatização	2	10.000 kg
Galvanoplastia	7	33.000 kg
Zincagem	8	66.560 kg
Total	18	113.560 kg

1.2 Caracterização do lodo de zincagem:

- Materiais: lodos de ETE (6) e sedimento (1)
- Metodologia:
 - Metais (AA) - Standard Methods (1998)
 - Cianeto Total (UVvisível) - Standard Methods (2000) (TECPAR)

2. Caracterização físico-química do efluente

- Materiais: águas de lavagem de banho cianídrico de eletrodeposição de zinco.
- Metodologia dos ensaios analíticos:
 1. Metais (AA) Standard Methods (1998)
 2. Cianeto Total (UVvisível) Standard Methods (1998) e Hatch Company (SENAI)

3. Ensaaios e testes para remoção de cianetos presentes nos efluentes

3.1 Materiais:

- ✓ efluente bruto,
- ✓ reagentes para determinação titulométrica de cianeto,
- ✓ reagente para precipitação do cianeto
- ✓ equipamentos (Phômetro, agitador magnético, micro pipeta e vidraria para filtração e análise volumétrica)

3. Ensaaios e testes para remoção de cianetos presentes nos efluentes

3.2 Metodologia dos testes para remoção de cianetos

“Sobre uma alíquota fixa de efluente, com o sistema em agitação e leitura contínua de pH, adicionar quantidades diferentes de solução de sulfato de zinco. Filtrar o precipitado formado e determinar a concentração de zinco e cianeto total no filtrado.”

Variáveis de controle – pH e volume de solução de sulfato de zinco.

3. Ensaaios e testes para remoção de cianetos presentes nos efluentes

3.3 Metodologia dos ensaios analíticos:

1. Metais (AA) Standard Methods (1998)
2. Cianeto Total (UVvisível) Standard Methods (1998) e Hatch Company (SENAI)

4. Ensaio e testes para reutilização do cianeto de zinco nas soluções de produção

4.1 Material:

- ✓ Cianeto de zinco – precipitado obtido,
- ✓ reagentes para determinação titulométrica de zinco,
- ✓ reagentes para determinação titulométrica de cianeto,
- ✓ Produtos químicos comerciais para montagem de solução cianídrica de eletrodeposição de zinco,
- ✓ equipamentos (fonte de corrente contínua, cuba de célula de Hull).

4. Ensaio e testes para reutilização do cianeto de zinco nas soluções de produção

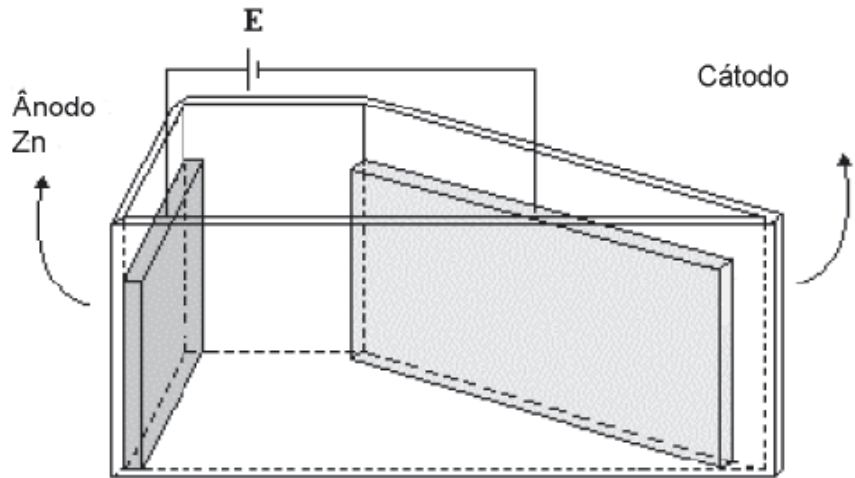
4.2 Metodologia dos ensaios de reutilização

Preparo de soluções para eletrodeposição de zinco, original e com 10, 20 e 30% do cianeto recuperado, testes:

1. Determinação titulométrica dos parâmetros: zinco, cianeto e soda caustica em comparação com solução industrial.
2. Teste de deposição de zinco em célula de Hull.

Experimentos em célula de Hull

- A célula de hull constitui-se em uma miniatura do banho galvânico, para trabalhos em laboratório



Resultados

1. Caracterização do lodo de zincagem

Amostras	01	02	03	04	05	06	07
Data da Coleta	6-out	10-nov	10-nov	10-nov	10-nov	10-nov	10-nov
Cianetos (mg/kg)	210	680	1	68	130	5600	26.265
Chumbo (mg/kg)	80	10	ND	90	ND	ND	2
Cobre (mg/kg)	20.310	ND	10	160	ND	10	20
Cromo (mg/kg)	400	720	220	1.550	440	3.470	30
Ferro (mg/kg)	22.620	31.770	38.880	106.030	87.160	144.630	19.950
Magnésio (mg/kg)	560	140	260	4.540	24.610	3.050	60
Niquel (mg/kg)	20	10	ND	20	8.050	70	ND
Zinco (mg/kg)	20.310	30.590	43.570	28.050	12.770	72.000	4.200

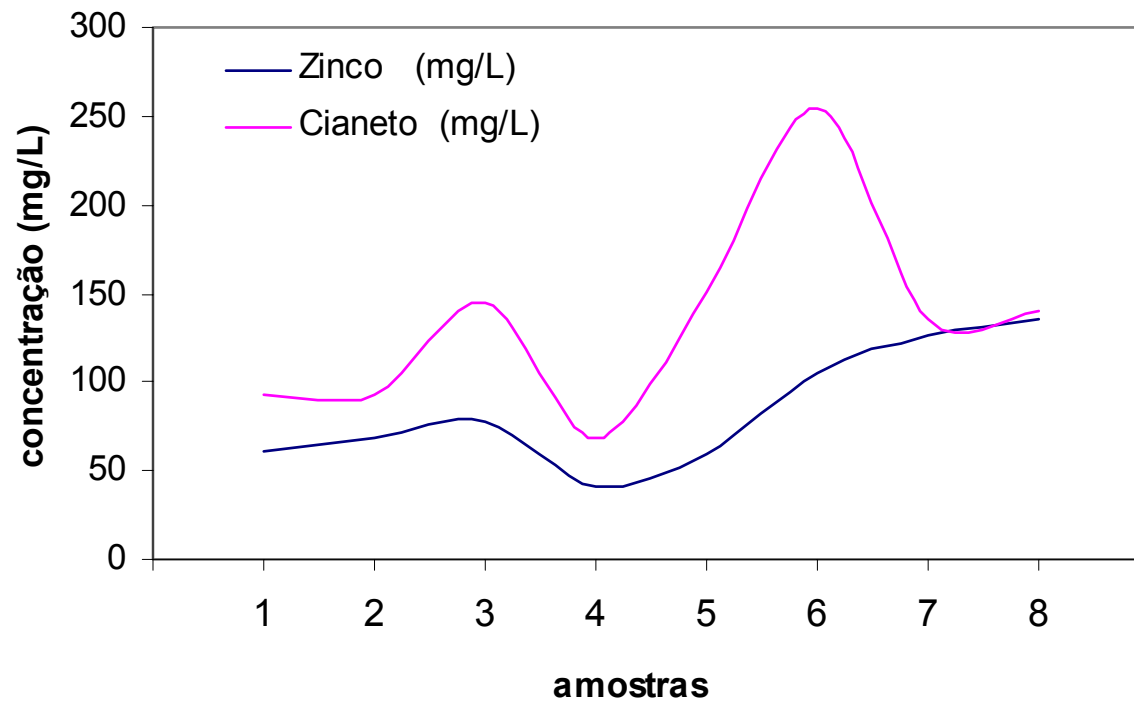
2. Caracterização físico-química do efluente

RESULTADO DE ANÁLISE DAS AMOSTRAS DO EFLUENTE DE ZINCAGEM

Amostras	E1	E2	E4	E5	E6	E7	E8	E9	Média
Data da Coleta	6-out	18-out	1-nov	8-nov	14-nov	21-nov	6-dez	13-dez	
pH	12,40	12,07	12,88	12,38	12,44	12,64	12,51	12,32	12,46
Densidade (g/cm ³)	1,0080	1,0075	1,0015	1,0153	1,0135	1,0225	1,3858	1,0260	1,0600
Cobre (mg/L)	1	ND	2	ND	4	1	1	1	1
Cromo (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Níquel (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	1	1	ND	1
Ferro (mg/L)	37	2	71	21	25	48	56	34	37
Zinco (mg/L)	61	69	78	41	60	105	126	136	85
Cianeto Total (mg/L)	93	93	144	68	151	255	135	140	135

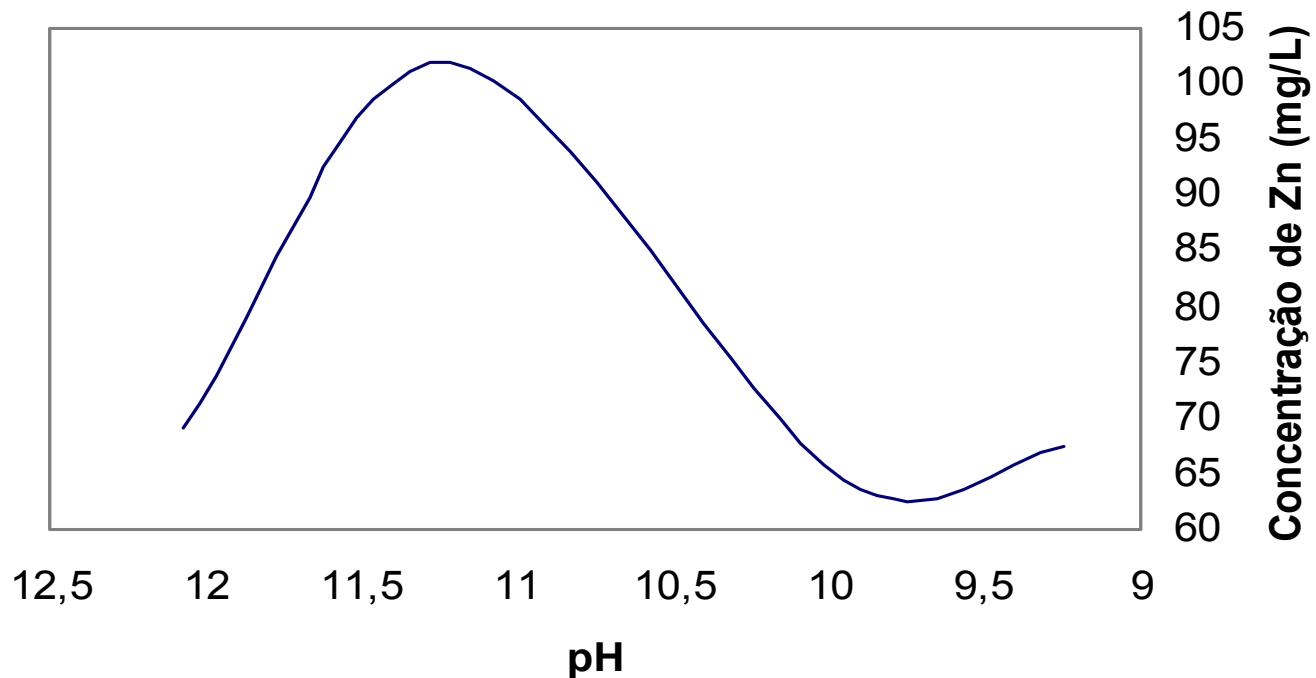
2. Caracterização físico-química do efluente

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CIANETO E ZINCO NOS EFLUENTES COLETADOS



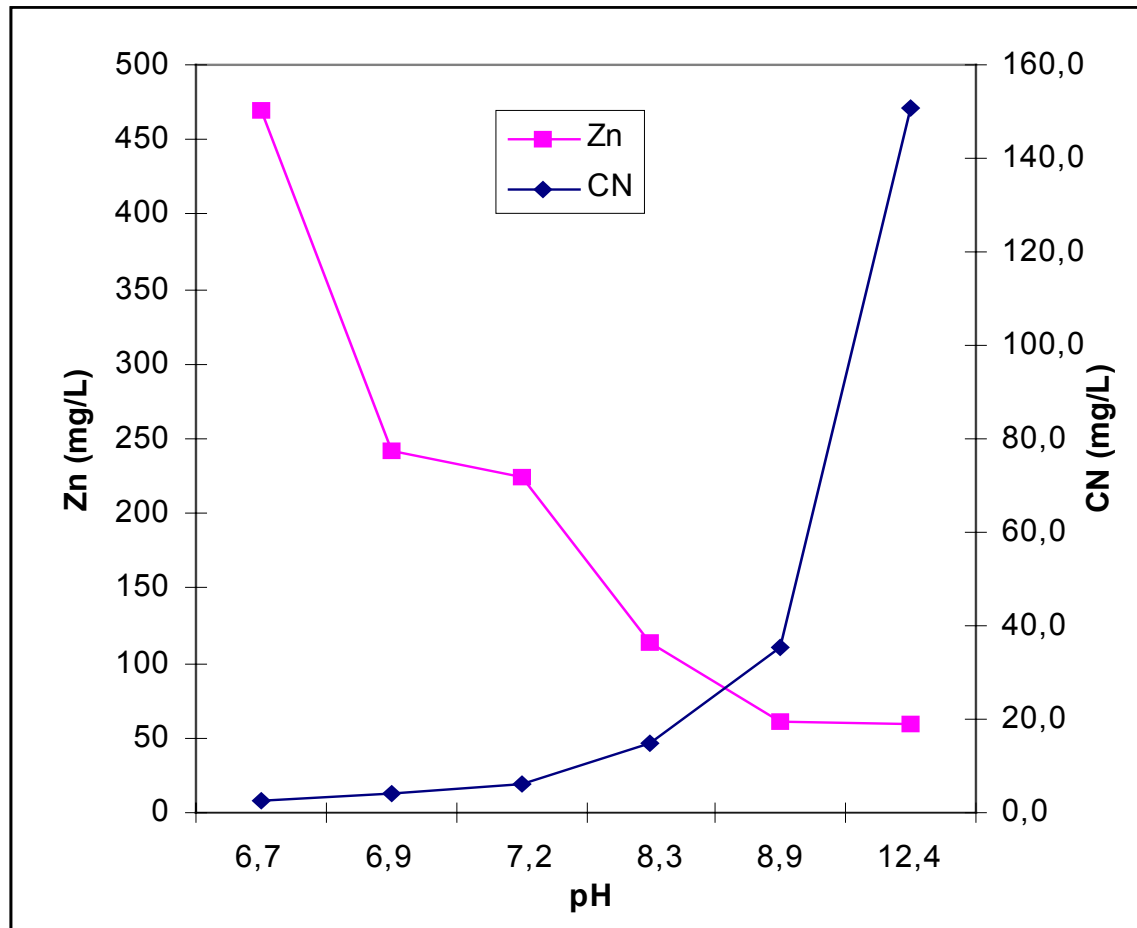
3. Ensaio e Testes para remoção de cianetos

Solubilidade do zinco com a variação do pH – efluente E2



3. Ensaio e Testes para remoção de cianetos

Variação da concentração de cianeto e zinco em função do pH – efluente E6



3. Ensaio e Testes para remoção de cianetos

Teste para determinação da redução de cianeto – amostras de efluente E4, E5 e E7

Efluente	E4	E5	E7
pH original	12,75	12,26	12,64
Zinco original (mg/L)	78	41	105
Cianeto original (mg/L)	144	68	255
pH precipitação	6,97	6,60	6,85
Zinco no filtrado (mg/L)	563	550	418
Cianeto no filtrado (mg/L)	(589)	(194)	(401)

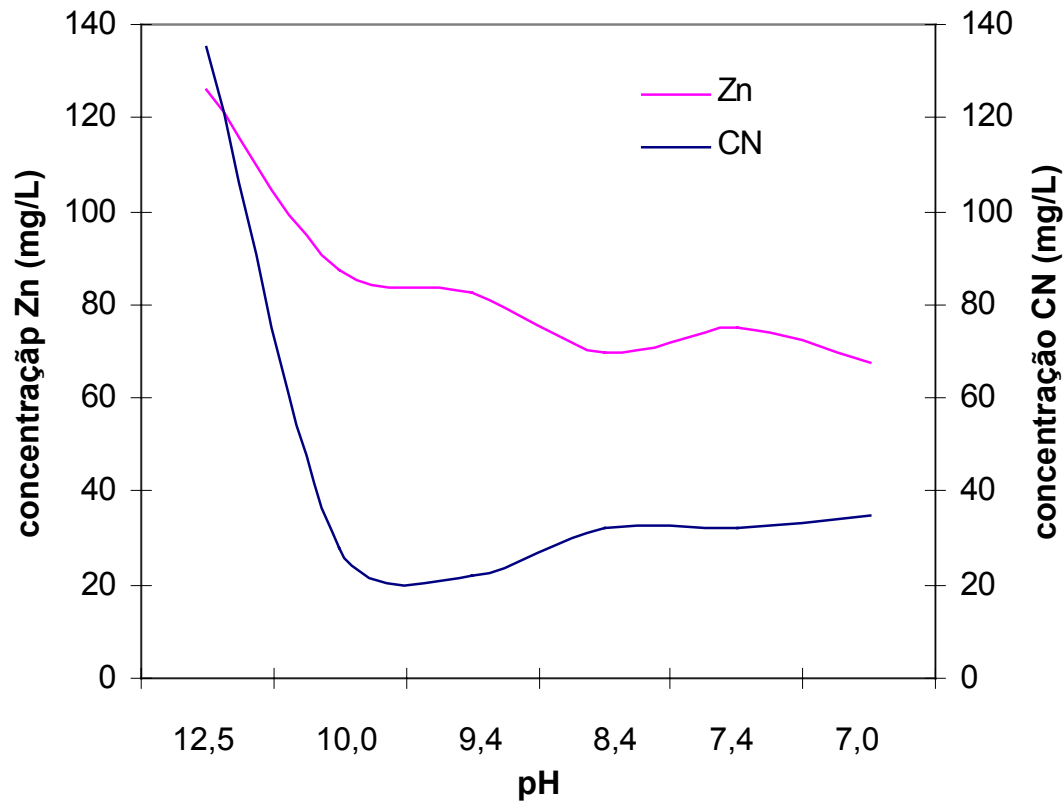
3. Ensaio e Testes para remoção de cianetos

Remoção de cianeto e zinco em diferentes pH – amostras de efluente E8

	Original	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
pH inicial	12,51	12,51	12,51	12,51	12,51	12,51
Adição ZnSO ₄ (mL/L)		7,5	8,7	10,0	11,2	12,5
pH de precipitação		10,02	9,41	8,36	7,45	6,99
pH corrigido c/ NaOH	12,51	10,02	10,00	10,01	10,03	9,90
Zinco no filtrado (mg/L)	126	88	83	70	75	68
Remoção zinco (%)		30,56	34,52	44,44	40,48	46,43
Cianeto no filtrado(mg/L)	135	28	22	32	32	35
Remoção Cianeto (%)		79,26	83,70	76,30	76,30	74,07

3. Ensaio e Testes para remoção de cianetos

Remoção de cianeto e zinco em diferentes pH – amostras de efluente E8



3. Ensaio e Testes para remoção de cianetos

Definição do pH de remoção do cianeto e do zinco – amostras de efluente E9

	Original	Teste
pH inicial	12,34	12,34
Adição ZnSO ₄ (mL/L)		11,2
pH de precipitação		6,58
pH corrigido c/ NaOH		10,25
Zinco no filtrado (mg/L)	136	43,5
Remoção de Zinco (%)		68,01
Cianeto no filtrado (mg/L)	140	15
Remoção de Cianeto (%)		89,29

4. Ensaio e Testes para reutilização do cianeto de zinco nas soluções de produção

Obtenção do cianeto de zinco recuperado do efluente

- ensaio piloto:
 - Volume do reator – 12 litros;
 - Fluente E9 – 10 litros;
 - Solução de sulfato de zinco – 112 mL;
 - Agitação – 15 minutos;
 - pH de precipitação – 6,58 a 6,70;
 - pH corrigido com NaOH – 10,12 a 10,28;
 - Filtração a vácuo – 500 mmHg;
 - Lavagem do precipitado – 2,5 litros de água

4. Ensaio e Testes para reutilização do cianeto de zinco nas soluções de produção

Laudo de análise do ensaio piloto:

	EFLUENTE TRATADO		CIANETO DE ZINCO rec.	
	Concentração	Remoção	Concentração	Percentual
Zinco	43 mg/L	68,38%	22,61 g/kg	2,26%
Cianeto	7,6 mg/L	94,57%	207 mg/kg	0,21%

4. Ensaio e Testes para reutilização do cianeto de zinco nas soluções de produção

Preparo de 500 mL de soluções eletrolíticas:

Reagente	Original	10 %	20 %	30 %
Cianeto de zinco rec. (g)	-	22,7	43,6	65,4
Oxido de zinco (g)	4,8	4,32	3,84	3,36
Cianeto de Sódio (g)	10,8	10,8	10,8	10,8
Soda Caustica 50% (g)	25,2	25,2	25,2	25,2
Aditivo abrillantador (mL)	3	3	3	3
Aditivo Purificador (mL)	1	1	1	1

4. Ensaio e Testes para reutilização do cianeto de zinco nas soluções de produção

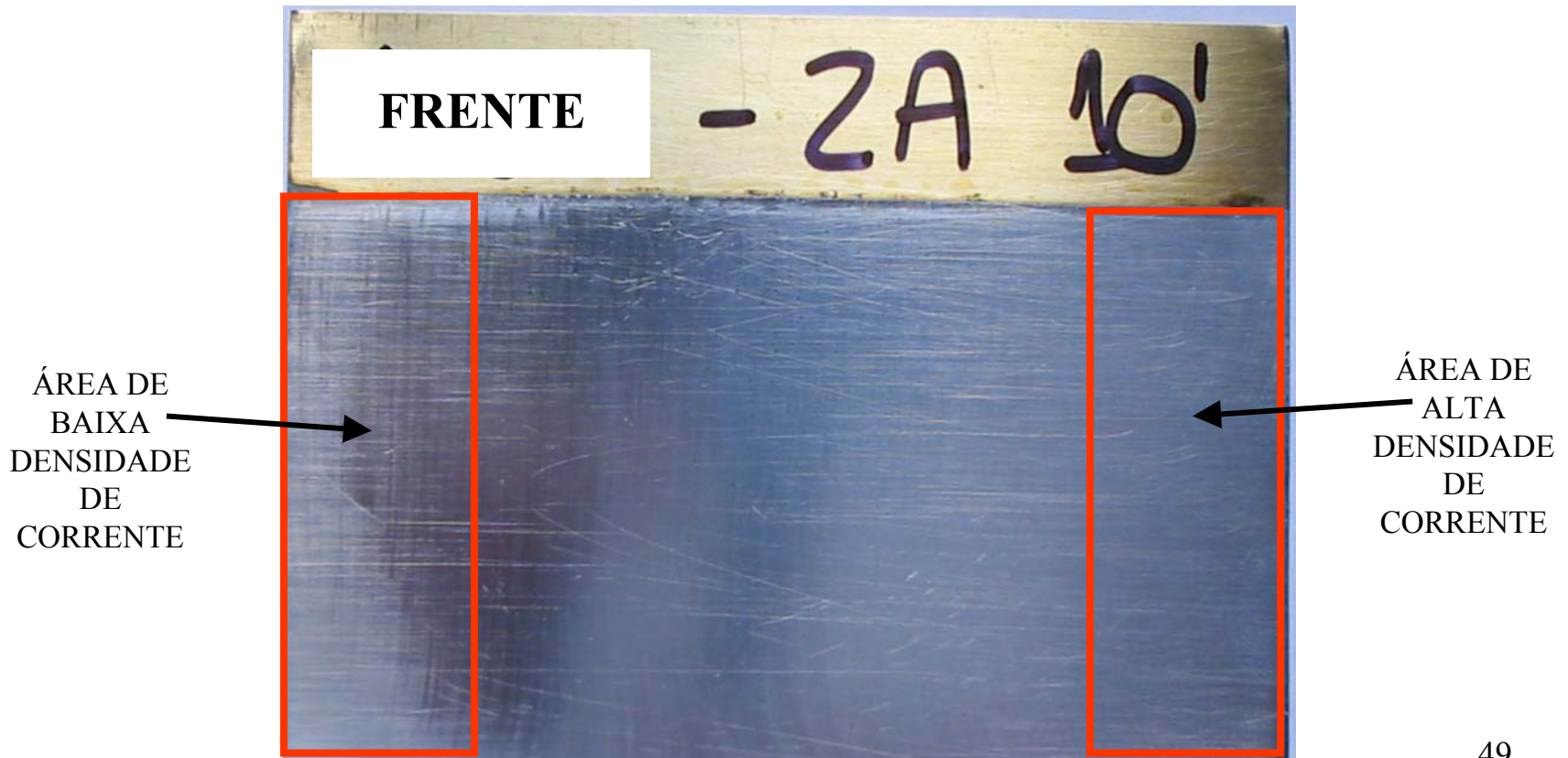
Laudo de análise das soluções eletrolíticas preparadas:

	Recomendado	Original	10 %	20 %	30 %
Zinco metal (g/L)	8,0	8,17	9,76	8,76	9,09
NaCN (g/L)	21,6	22,54	23,03	22,05	22,54
NaOH (g/L)	mínimo 60	> 60	> 60	> 60	> 60
Fator NaCN / Zn	2,3 a 2,9	2,76	2,36	2,57	2,48

4. Ensaio e Testes para reutilização do cianeto de zinco nas soluções de produção

Teste em célula de Hull:

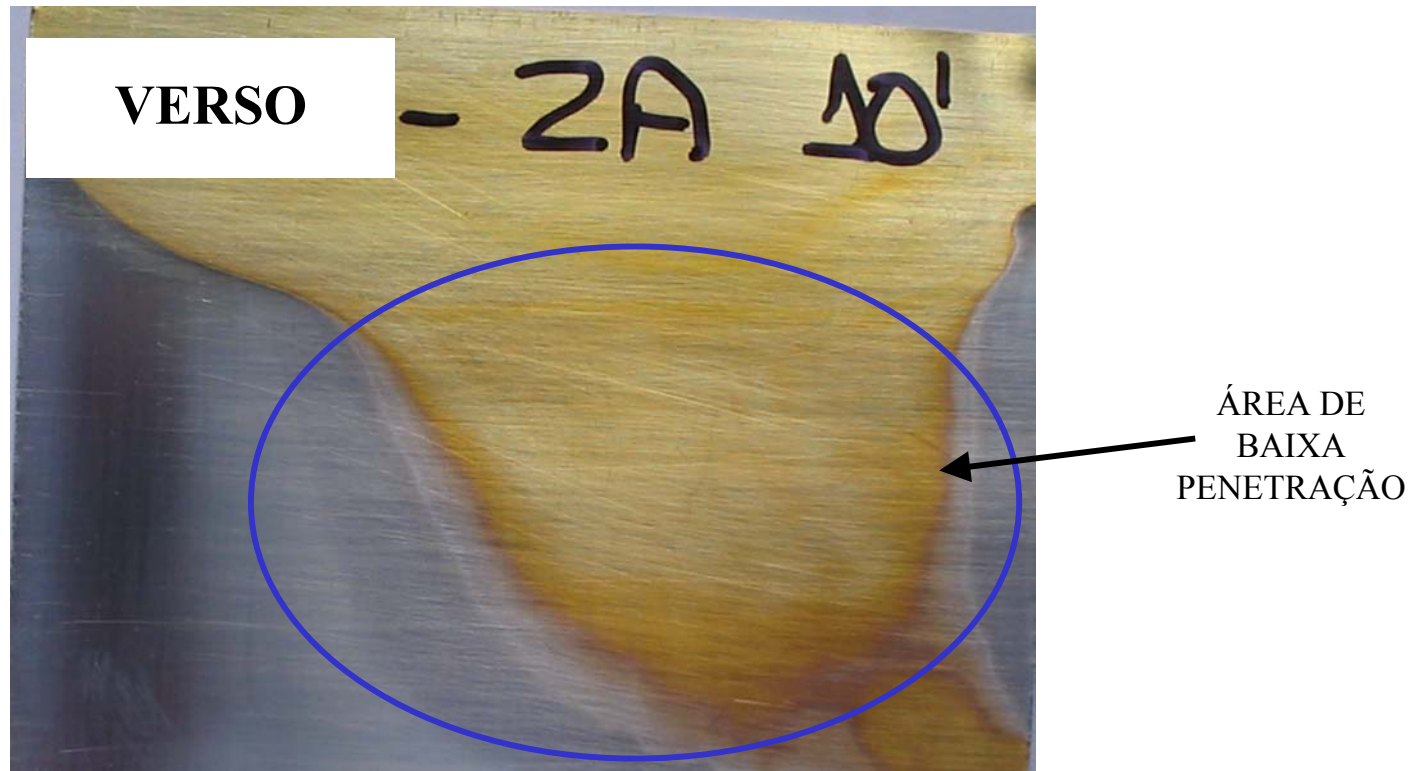
PAINEL TÍPICO OBTIDO EM CÉLULA DE HULL - FRENTE



4. Ensaio e Testes para reutilização do cianeto de zinco nas soluções de produção

Teste em célula de Hull:

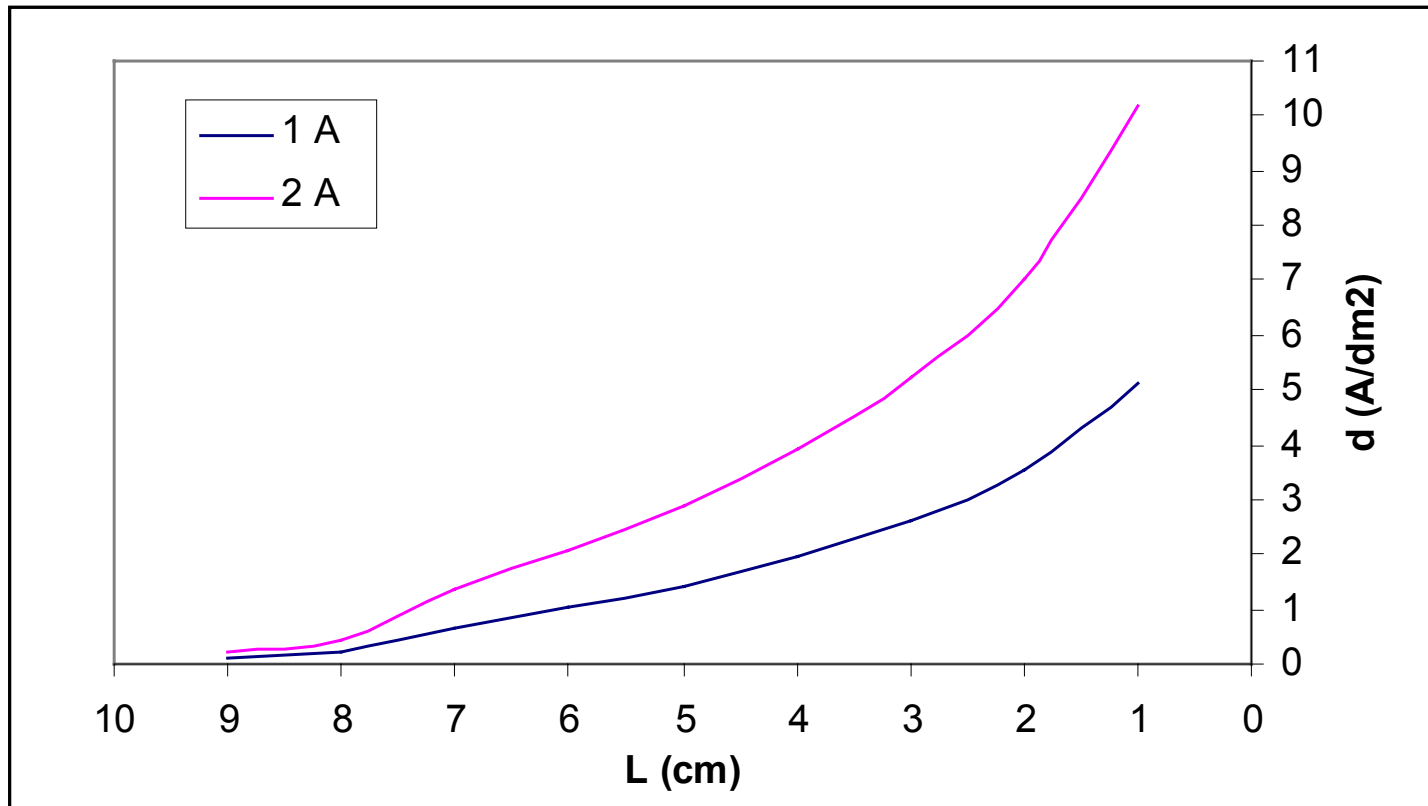
PAINEL TÍPICO OBTIDO EM CÉLULA DE HULL - VERSO



4. Ensaio e Testes para reutilização do cianeto de zinco nas soluções de produção

Teste em célula de Hull:

VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE

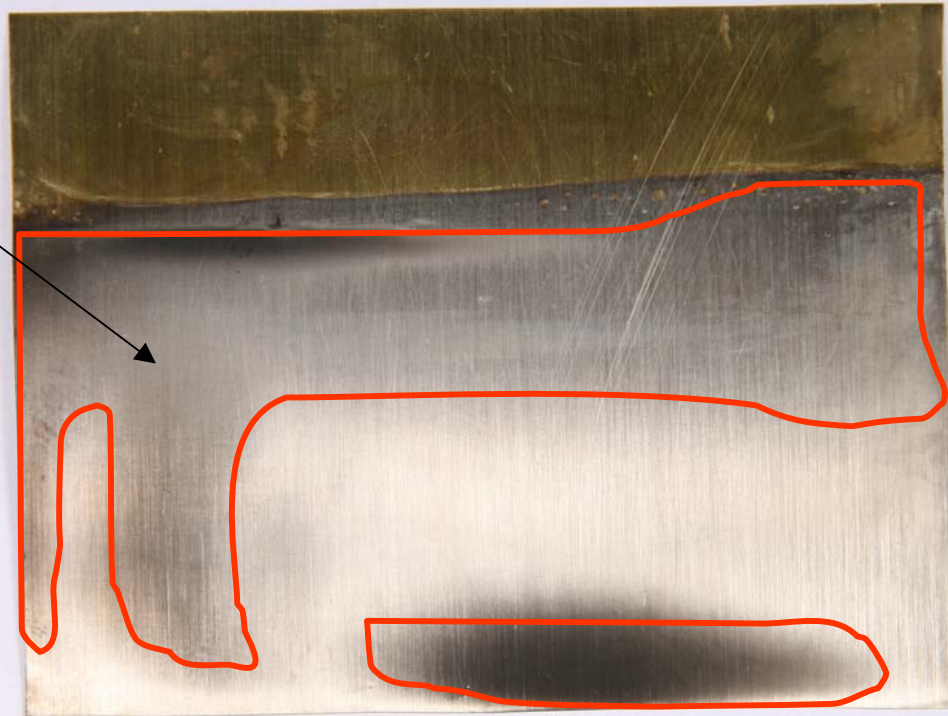


4. Ensaio e Testes para reutilização do cianeto de zinco nas soluções de produção

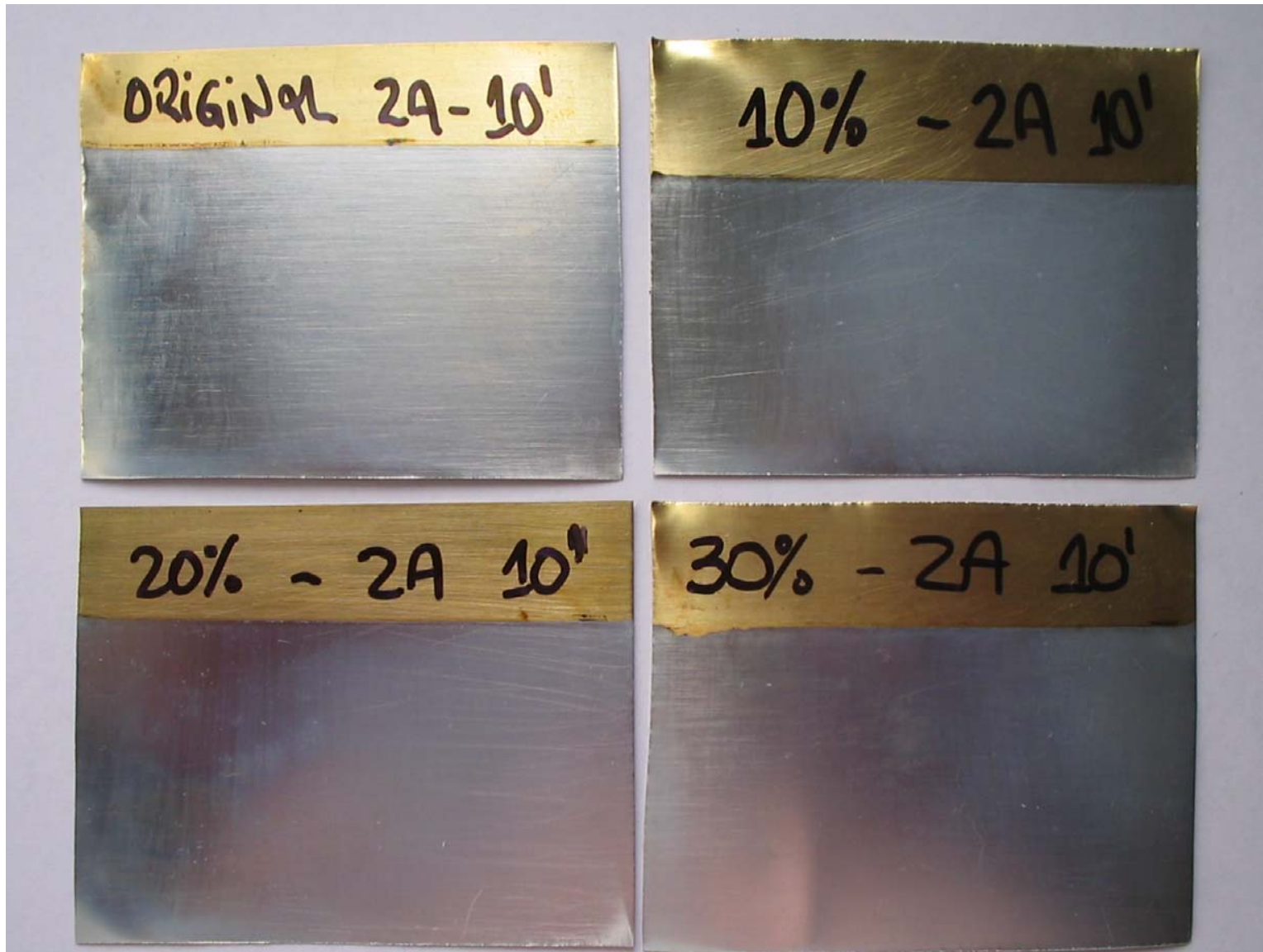
Teste em célula de Hull:

PAINEL COM MANCHAS DECORRENTES DE CONTAMINAÇÃO

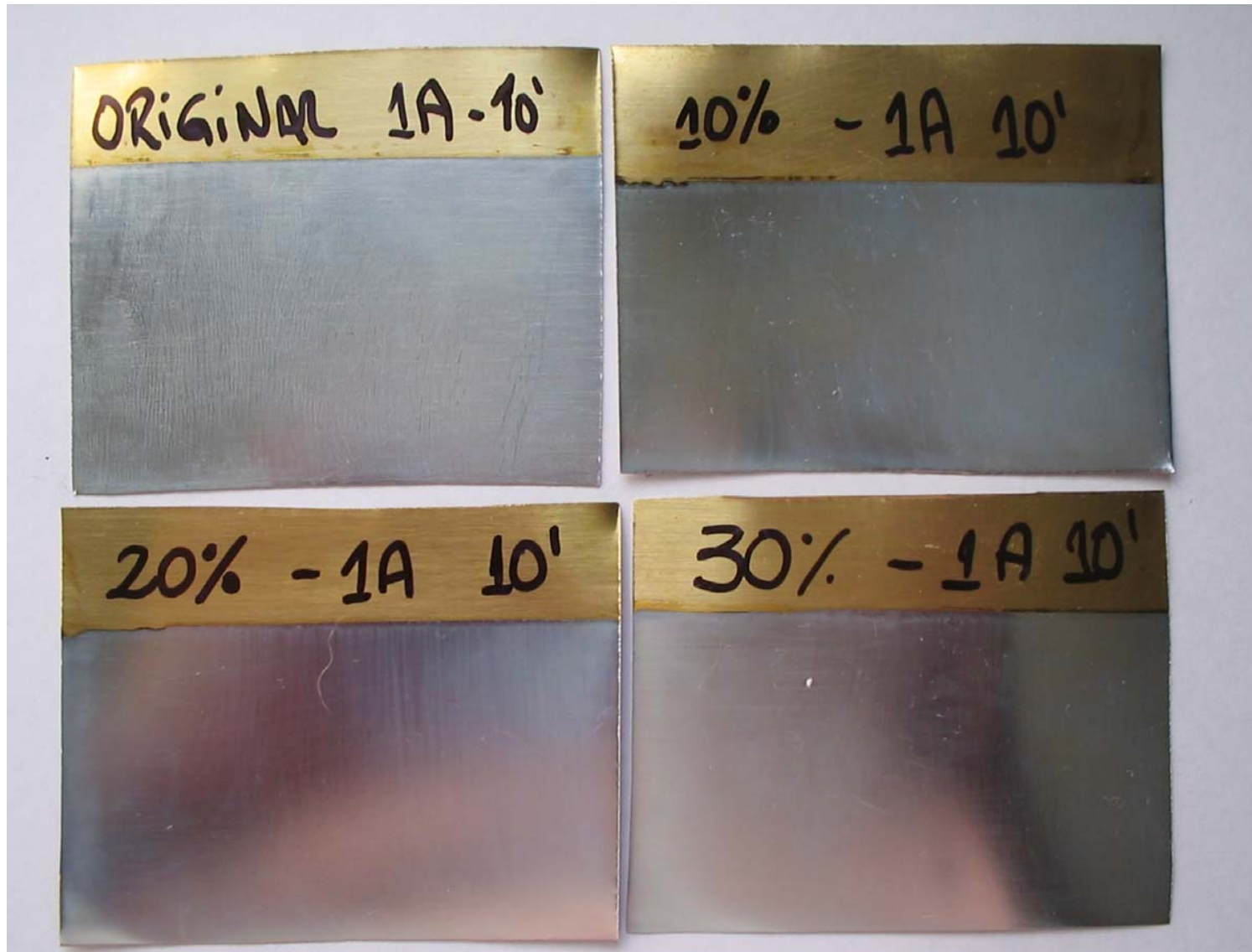
MANCHAS
ESCURAS NA
ÁREA DE BAIXA
DENSIDADE DE
CORRENTE
DECORRENTE DE
CONTAMINAÇÕES
NO ELETROLITO



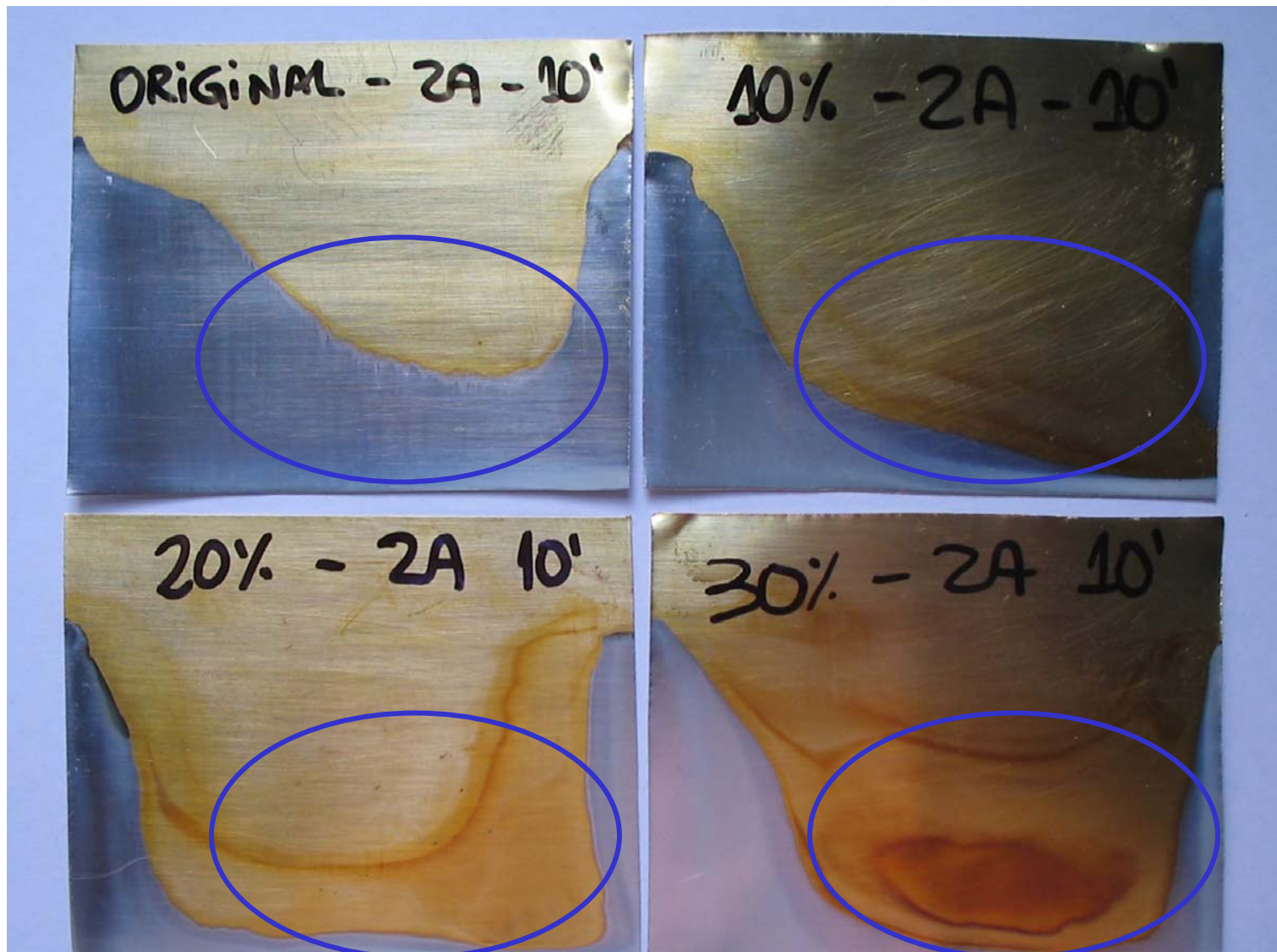
AVALIAÇÃO ÓTICA DOS DEPÓSITOS EM CÉLULA DE HULL
COM INTENSIDADE DE CORRENTE 2 A – VISTA DE FRENTE



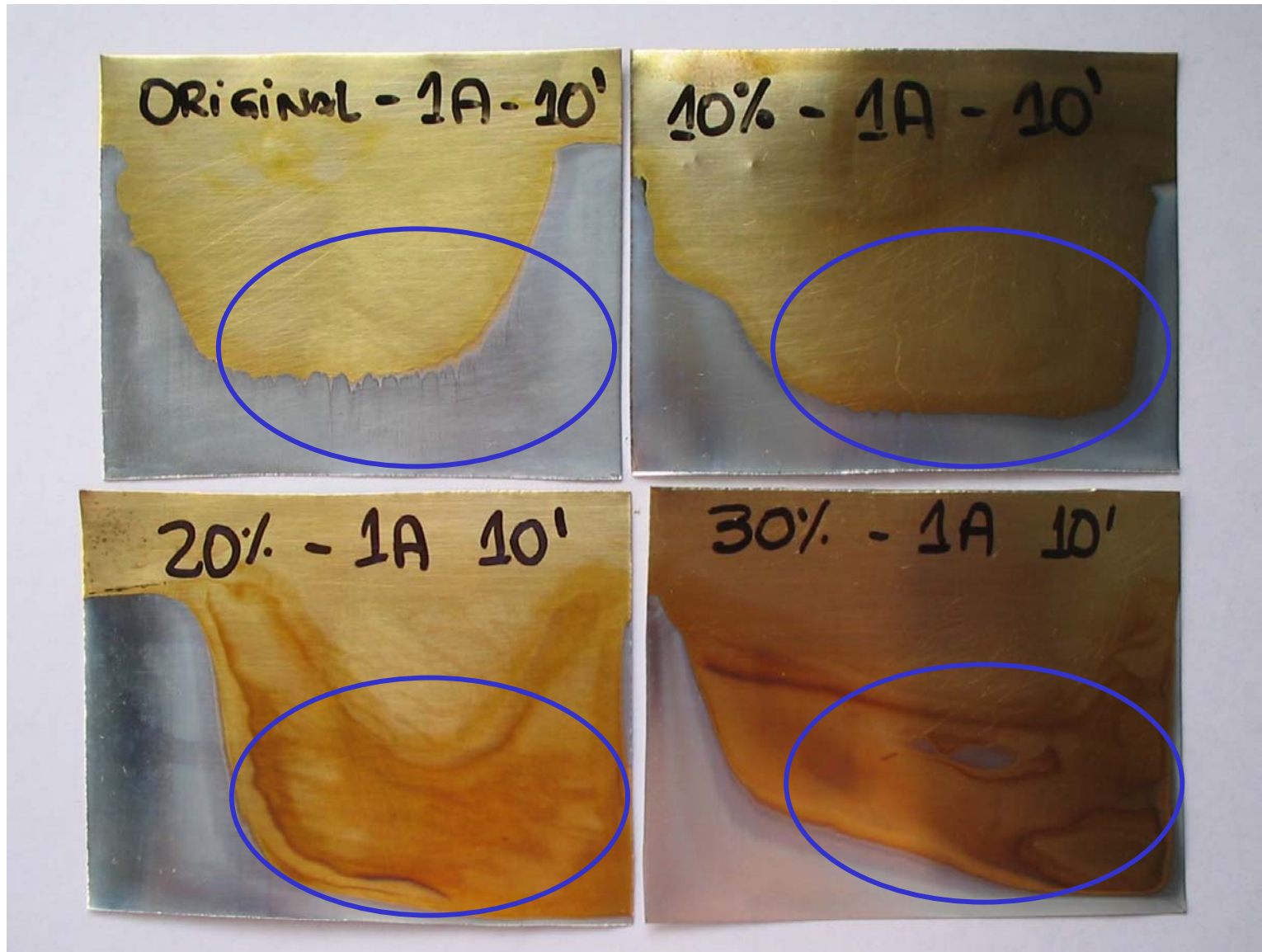
AVALIAÇÃO ÓTICA DOS DEPÓSITOS EM CÉLULA DE HULL
COM INTENSIDADE DE CORRENTE 1 A – VISTA DE FRENTE



AVALIAÇÃO ÓTICA DOS DEPÓSITOS EM CÉLULA DE HULL COM INTENSIDADE DE CORRENTE 2 A – VISTA DO VERSO



AVALIAÇÃO ÓTICA DOS DEPÓSITOS EM CÉLULA DE HULL COM INTENSIDADE DE CORRENTE 1 A – VISTA DO VERSO



5. Avaliação dos custos de tratamento do efluente e disposição de resíduo com cianeto

Efluente E9 (CN – 140 mg/L; Zn – 136 mg/L)

1 m³ = 136 g Zn ou 666 kg de lodo com 210 mg/kg

Aterro Industrial	Processo	Oxidação	Precipitação
	Produtos Químicos	7,94	36,42
	Disposição em Aterro	239,76	159,84
	Custo total	247,70	196,26

Reciclagem	Processo	Oxidação	Precipitação
	Produtos Químicos	7,94	36,42
	Tratamento por Reciclagem	499,50	266,40
	Custo total	507,44	302,82

Conclusões:

- As pequenas empresas de zincagem geram lodos com alta concentração de cianeto pelas dificuldades de tratar seus efluentes, em função:
 - da precariedade das instalações;
 - da variação da concentração dos efluentes;
 - das dificuldades de determinação do termino das reações de oxidação com hipoclorito;
 - da periculosidade na manipulação das soluções de hipoclorito e dos gases de desprendem da reação.

Conclusões:

- Mesmo com as dificuldades enfrentadas por uma pequena empresa, a alternativa proposta de tratamento por precipitação do cianeto com sulfato de zinco mostrou-se:
 - eficiente com relação à facilidade e segurança das reações;
 - eficaz com relação a remoção do cianeto – 95%;
 - imediata e de fácil controle pela simples operação de determinação do pH.

Conclusões:

- Os testes de reutilização do cianeto de zinco precipitado se mostraram bons:
- Sem restrição a utilização de até 30% do cianeto recuperado em substituição a necessidade de metal;
- Não apresentaram manchas decorrentes da contaminação metálica ou orgânica do eletrólito;
- A perda de penetração é facilmente corrigida com aditivos como normalmente acontece na prática.