

TRATAMENTO DE EFLUENTES

Aula 2 – Principais poluentes e impactos ambientais

Profª Elenice Schons

INTRODUÇÃO

- * Principais impactos:
 - * Processos de concentração: flotação (reagentes)
 - * Metalurgia extrativa
 - * Processos de separação sólido-líquido: reagentes auxiliares

EFLUENTES DA FLOTAÇÃO

COLETORES ⁽¹⁾	ESPUMANTES ⁽²⁾	MODIFICADORES ⁽³⁾	FLOCULANTES, COAGULANTES, DISPERSANTES ⁽⁴⁾
mercaptanos	óleo de pinho	sulfato de cobre e zinco	poliacrilamidas
tioureias	metilisobutil carbinol	cromatos-dicromatos, hipocloritos	polióxidos de etileno
carboxilatos	ácido cresílico	permanganatos	poliaminas
tio-carbamatos, carbonatos e fosfatos	polipropileno glicóis	sulfeto de sódio e pentasulfeto (Nokes)	policarboxilatos
óleos não iônicos, alcatrão	parafinas alcoxi substituídas	Cianetos e ferrocianetos	aluminatos sódicos
ácidos graxos	álcoois (diversos)	fluoretos e sulfitos de sódio	sulfatos de ferro e alumínio
dixantógenos		quebracho, (polifenóis) lignosulfonatos	silicatos solúveis
aminas		sais de chumbo	polissacarídeos
alquil-sulfatos, carbonatos, sulfonatos e fosfatos		ácidos cítricos e tânicos	polifosfatos

(1) = em concentrações que variam entre 0,006-2,5 kg/t ; (2) = 0,06-0,5 kg/t; (3) = ativadores-depressores-reguladores de pH, 0,006-6 kg/t ; (4) = 0,005-1 kg/t.

ÓLEO EM ÁGUA

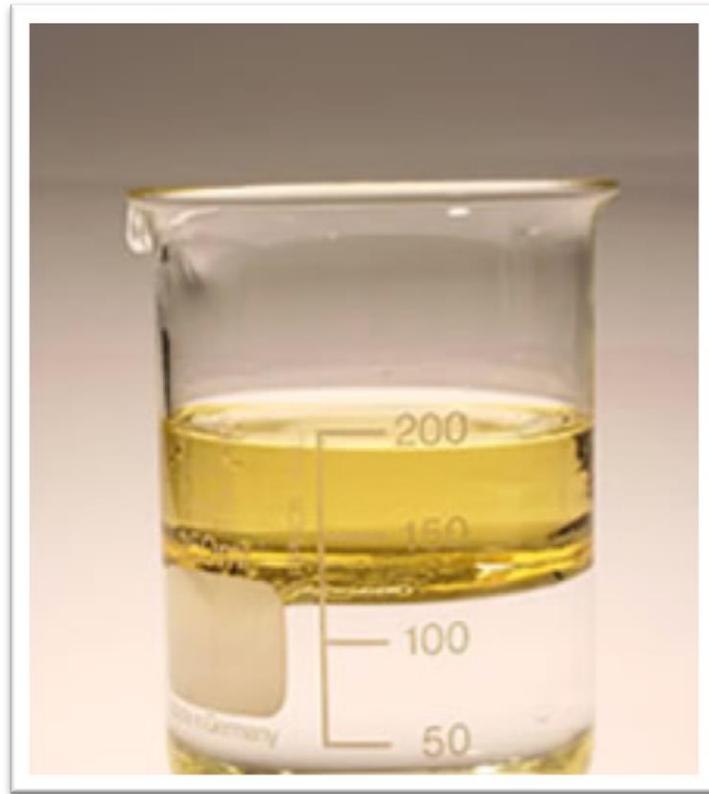
- * Óleo em solução aquosa:
 - * Livre
 - * Disperso
 - * Emulsionado
 - * Solubilizado

ÓLEO EM ÁGUA

- * **Óleo livre**

- * Representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior a $150\ \mu\text{m}$.
- * É facilmente removido por meio de processos convencionais de separação gravitacional.

ÓLEO EM ÁGUA



Mistura óleo+água

ÓLEO EM ÁGUA

- * Óleo livre não mistura com a água:
 - * Diferença de densidade;
 - * Diferença de polaridade (relacionada com a diferença de eletronegatividade dos elementos).

ÓLEO EM ÁGUA

- * **Óleo disperso**

- * Apresenta diâmetros de gota entre 50 e 150 μm .
- * Pode ser removido por processos gravitacionais.
- * A eficiência de separação dependerá da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes.

ÓLEO EM ÁGUA

- * **Colóides**

- * São misturas heterogêneas com duas fases diferentes:

- * **Dispersa:** finamente dividida, misturada com a fase

- * **Contínua:** meio de dispersão (entre 1nm e 1 μ m)

EMULSÃO

- * **Definição:**

- * Sistema coloidal envolvendo a dispersão de um líquido em outro.
- * **Agente emulsificador:** conferir e manter a estabilidade da emulsão.

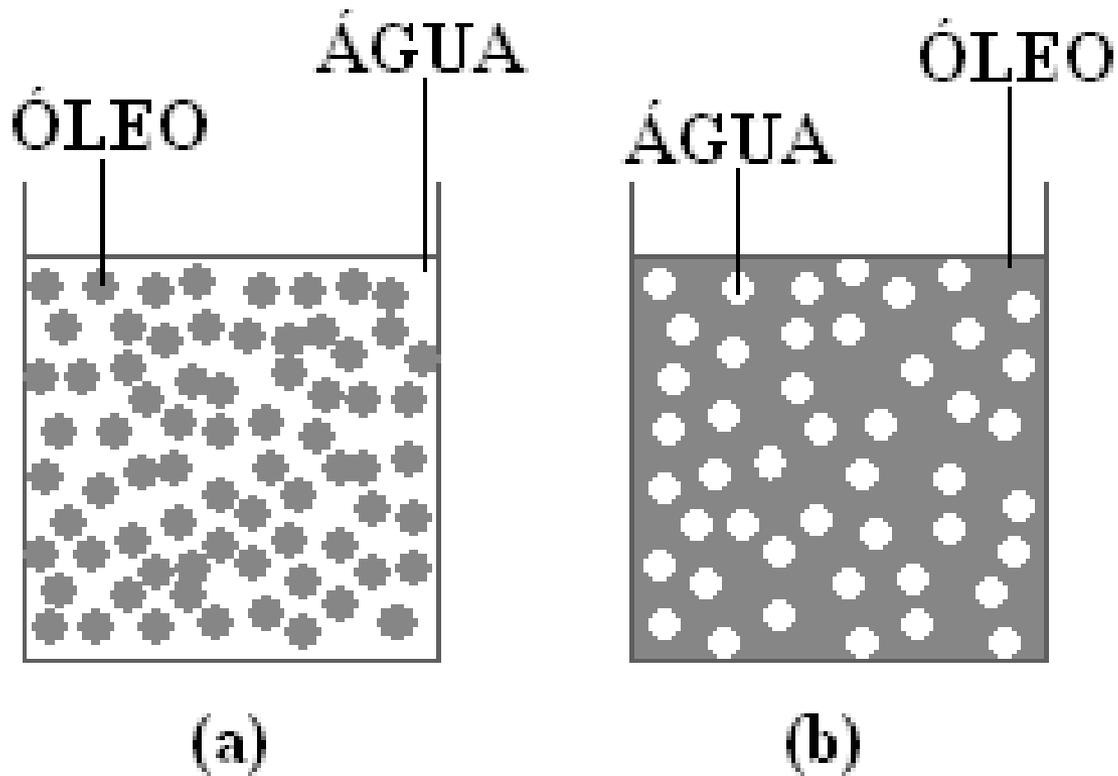
EMULSÃO



CLASSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES

- * Tipo **óleo em água (O/A)**: o óleo encontra-se disperso na água;
- * Tipo **água em óleo (A/O)**: o óleo é o dispersante.

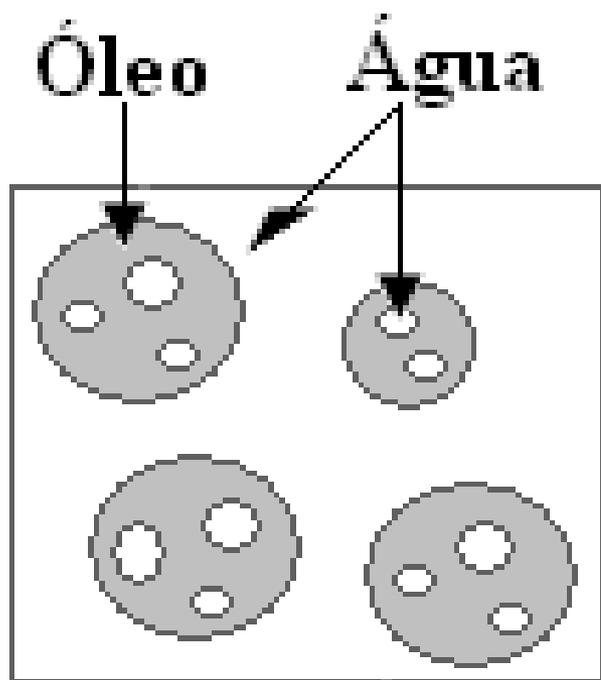
Tipos de emulsão:
(a) óleo em água (O/A) e (b) água em óleo (A/O)



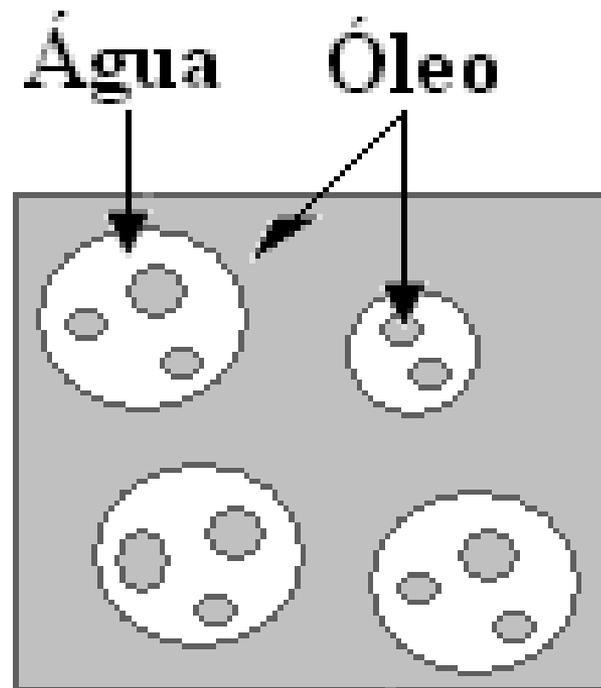
EMULSÕES MÚLTIPLAS

- * Ocorrem quando há a formação de duas ou mais fases imiscíveis separadas por, pelo menos, dois filmes emulsificantes.
- * Tipos:
 - * Óleo em água em óleo: O/A/O
 - * Água em óleo em água: A/O/A

Representação esquemática de emulsões múltiplas A/O/A e O/A/O



A/O/A



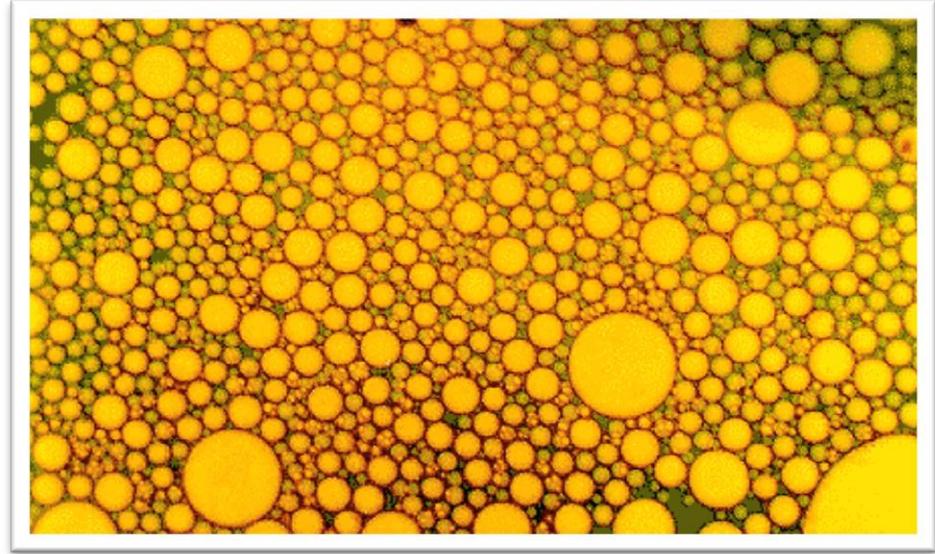
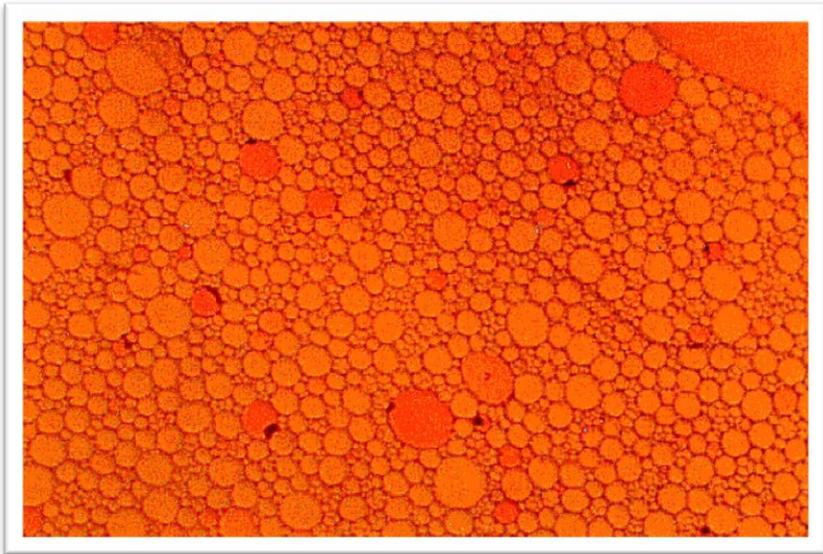
O/A/O

Identificação do tipo de emulsão

Método	Emulsão O/A	Emulsão A/O
Visual	Textura cremosa	Textura gordurosa
Corantes	Corantes inorgânicos tingem a emulsão	Corantes orgânicos tingem a emulsão
Condutividade	Condutividade elétrica bem mais elevada	Condutividade elétrica a depender do potencial elétrico aplicado
Miscibilidade	A emulsão se mistura facilmente com um líquido miscível no meio de dispersão (dispersante)	

Fonte: Machado (2002)

Identificação do tipo de emulsão utilizando corantes



CONCENTRAÇÃO DAS EMULSÕES

- * São classificadas em:
 - * **Diluídas:** concentração da fase dispersa $<0,1\%$ v/v;
 - * **Concentradas:** concentração da fase dispersa entre 0,1 e 74% v/v;
 - * **Altamente concentradas:** concentração da fase dispersa $>74\%$ v/v.

ESTABILIDADE DE EMULSÕES

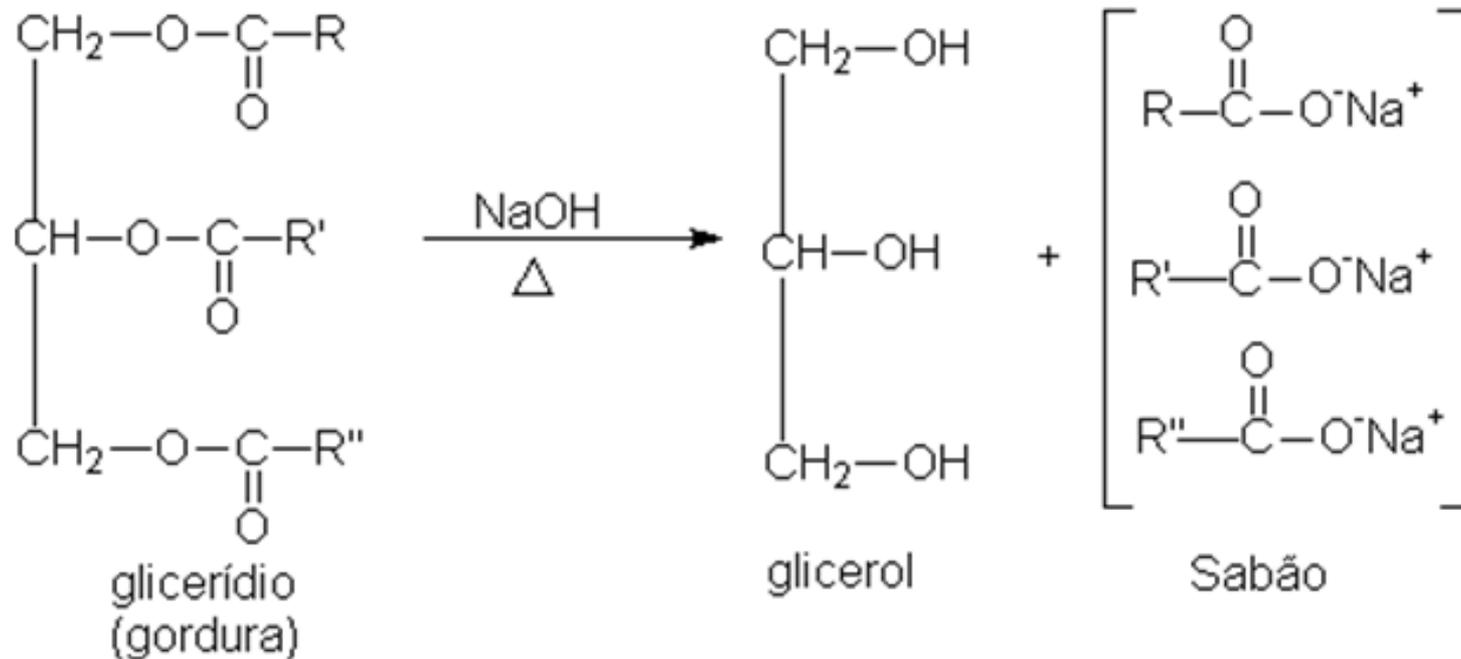
- * É a sua capacidade em se manter homogênea durante um determinado período de tempo – agente estabilizante.

ESTABILIDADE DE EMULSÕES

- * **Agentes surfactantes**
 - * “Agentes que atuam na superfície”;
 - * Surfactantes mais comuns: sabões e detergentes.

ESTABILIDADE DE EMULSÕES

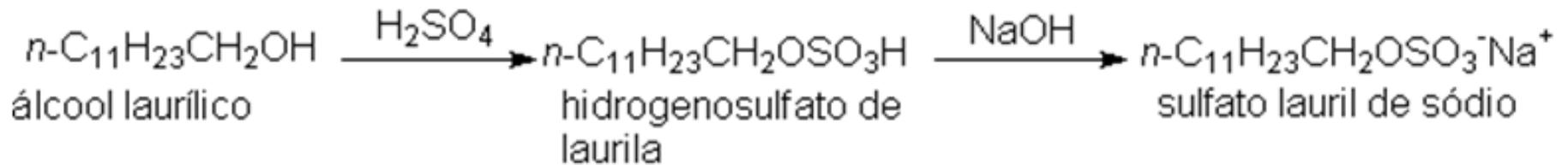
* Sabões



ESTABILIDADE DE EMULSÕES

- * **Detergentes**

- * Cadeia carbônica com 12 a 18 carbonos.

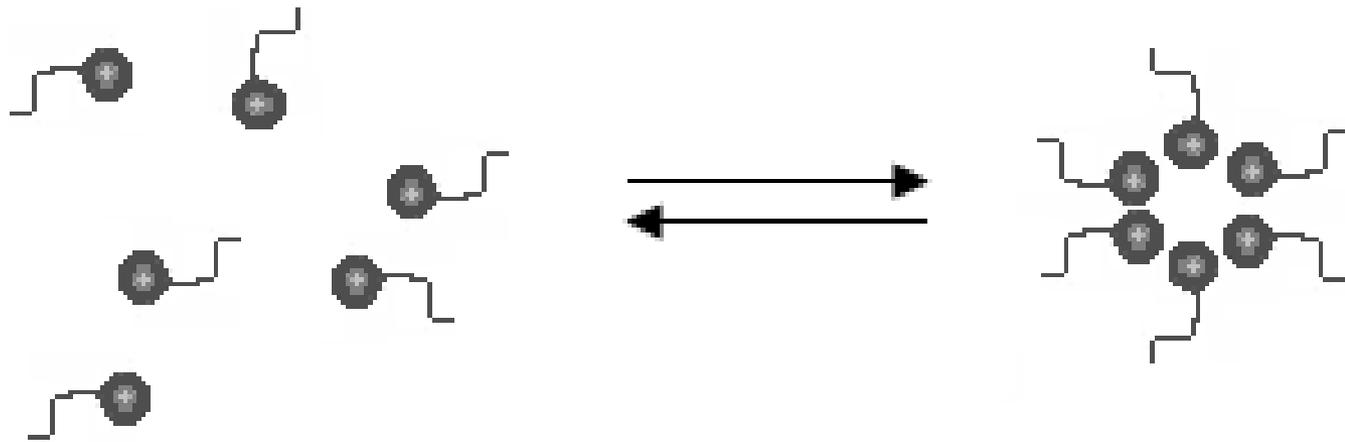


ESTABILIDADE DE EMULSÕES

- * **Formação da micela**

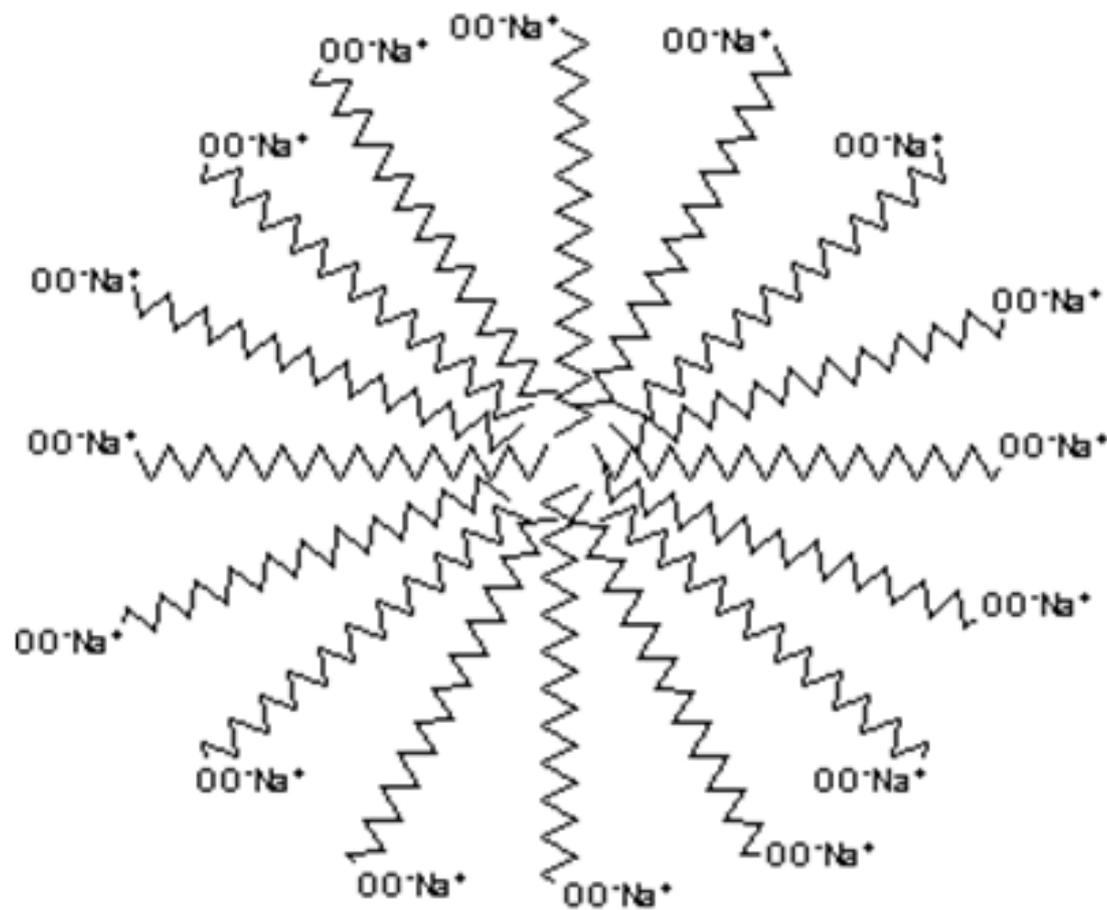
- * As micelas são agregados moleculares com estrutura anfifílica.
- * Se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração: **concentração micelar crítica** (CMC).

FORMAÇÃO DO AGREGADO MICELAR



Abaixo da CMC

Acima da CMC



Uma micela pode conter centenas de moléculas de sais de ácidos graxos

ESTABILIDADE DE EMULSÕES

- * O equilíbrio de emulsões pode ser compreendido através do balanço entre:
 - * Forças de atração e
 - * Forças de repulsão entre as partículas.

ESTABILIDADE DE EMULSÕES

* Teoria DLVO

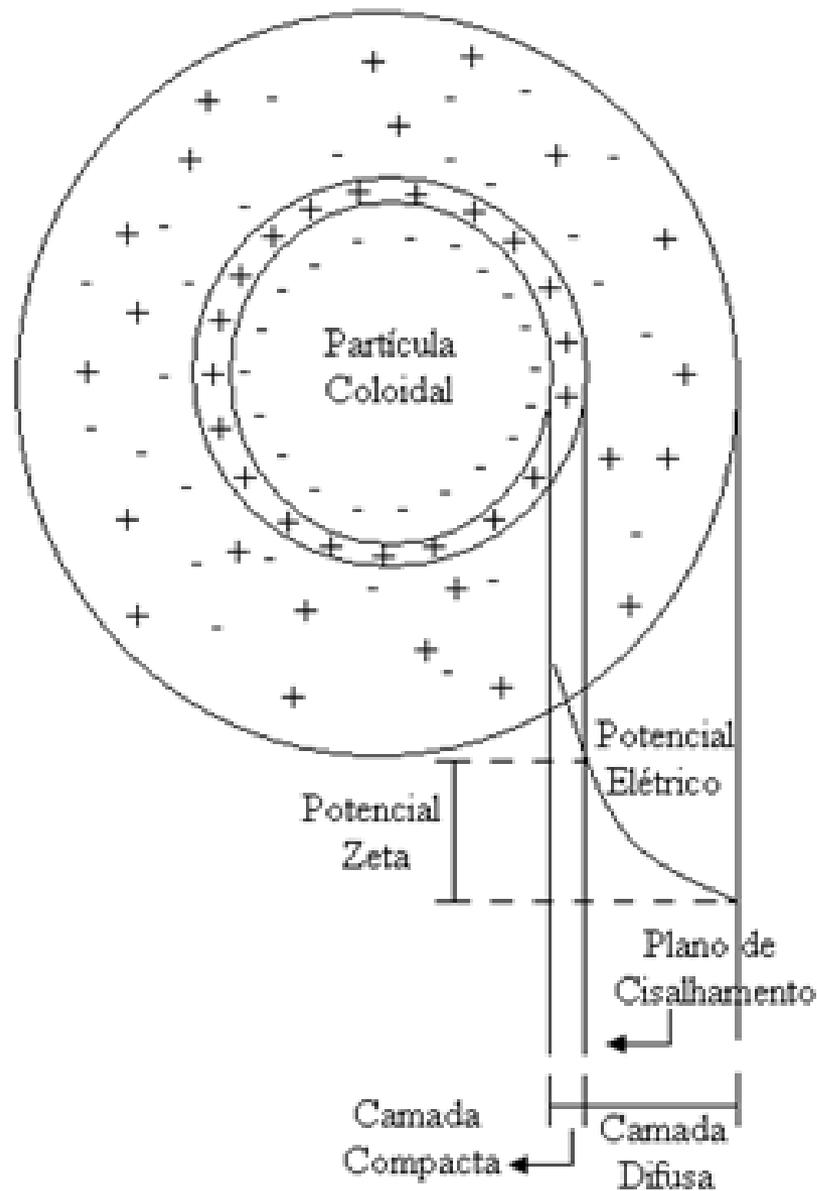
- * A interação entre partículas coloidais se dá através da aproximação umas das outras, chocando-se entre si: **movimento browniano.**
- * Ocorre atração devido às forças de van der Waals e repulsão devido às forças eletrostáticas.

ESTABILIDADE DE EMULSÕES

- * As forças de van der Waals para duas partículas de mesma natureza, em água ou outro solvente, são sempre atrativas:
 - * **Dependem:**
 - * Da natureza da partícula e do solvente;
 - * Da distância entre as partículas.
 - * **Não dependem:**
 - * Da carga das partículas;
 - * Do valor do pH do meio;
 - * Da concentração de eletrólito da solução.

ESTABILIDADE DE EMULSÕES

- * Próximo à superfície das partículas, a concentração de íons é grande e decresce com o aumento da distância.
- * Essa “atmosfera iônica”, denominada de **dupla camada elétrica (DCE)** é constituída por duas camadas:
 - * **Camada compacta (ou camada de Stern):** se manifesta mais próxima da superfície da partícula;
 - * **Camada difusa (ou camada de Gouy-Chapman):** se distribui em torno da primeira, onde existe uma grande troca de íons com a fase dispersante (água).



Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica.

ESTABILIDADE DE EMULSÕES

- * O cálculo da energia livre total em função da distância de separação entre as partículas (convencionalmente atração é considerada negativa e repulsão positiva) é dado por:

$$V_T = V_W + V_E$$

Onde:

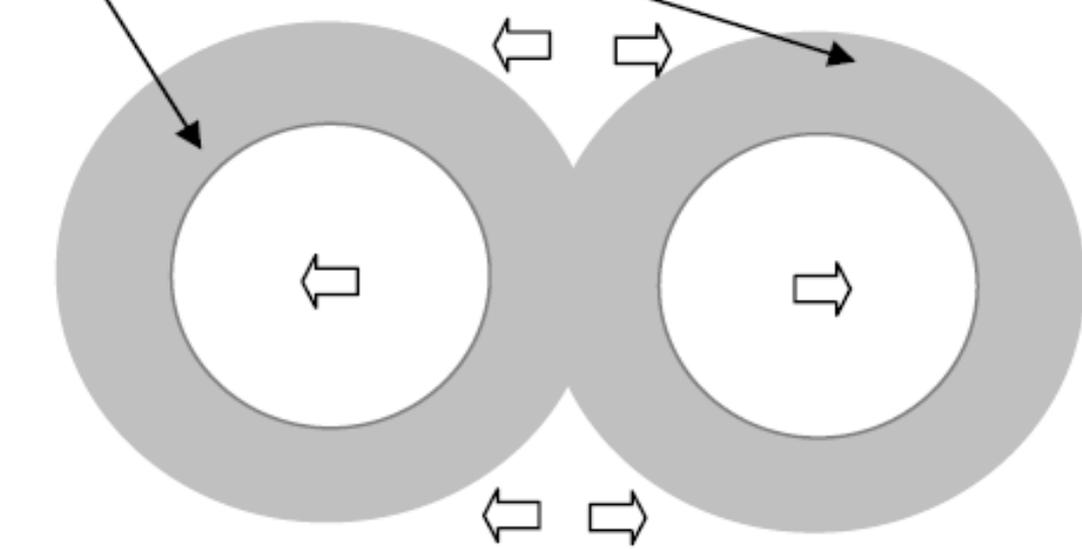
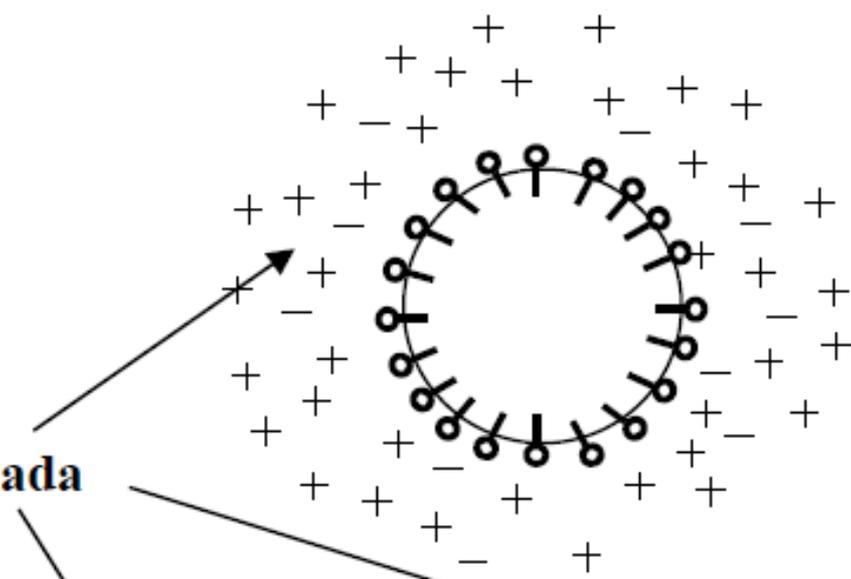
- V_T : energia total de interação;
- V_W : energia devida às forças de van der Waals;
- V_E : energia devida às forças elétricas de repulsão.

ESTABILIDADE DE EMULSÕES

- * **Suspensão estável:**

- * É necessário que as forças de natureza repulsiva superem as forças de natureza atrativa.
- * Para distâncias curtas ou longas o efeito entre as partículas é sempre atrativo.
- * A partir de uma certa distância da superfície da partícula, as forças de natureza repulsiva predominam.

Dupla Camada



Representação da dupla camada elétrica e seus efeitos na repulsão eletrostática

POTENCIAL ZETA

- * Na DCE, o único potencial que pode ser medido experimentalmente é o **potencial zeta (ζ)**.
- * É medido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando os dois estão em movimento relativo, na presença de um campo elétrico.

POTENCIAL ZETA

- * O potencial zeta pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais.
- * Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

POTENCIAL ZETA

- * A técnica de eletroforese consiste em medir a mobilidade eletroforética das partículas carregadas em uma suspensão aquosa (as partículas eletricamente carregadas, suspensas em uma polpa, movimentam-se sob a ação de um campo elétrico aplicado).

POTENCIAL ZETA

- * Na prática, efetuam-se várias medidas da mobilidade eletroforética das partículas dispersas em solução aquosa.
- * O cálculo do potencial zeta com base nessas medidas pode ser feito segundo a equação de Smoluchowski.

POTENCIAL ZETA

*

Equação de Smoluchowski:

$$\xi = \frac{4\pi\eta v}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

Onde:

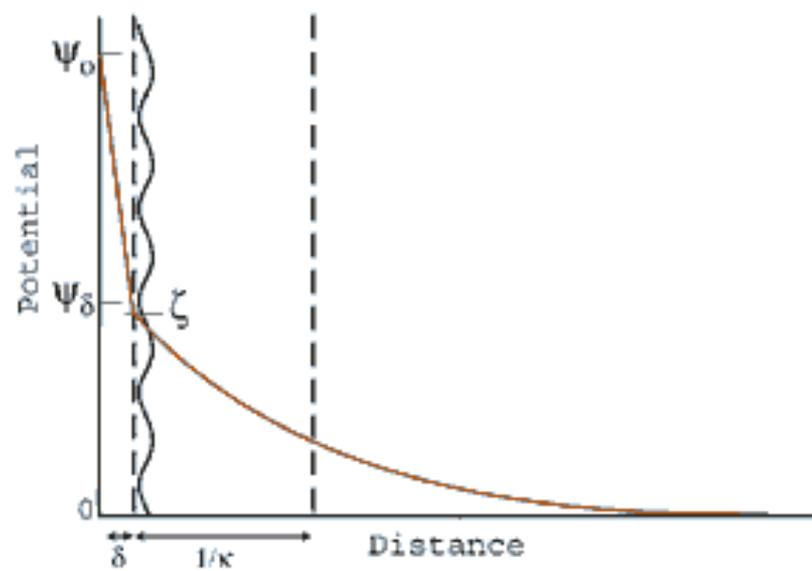
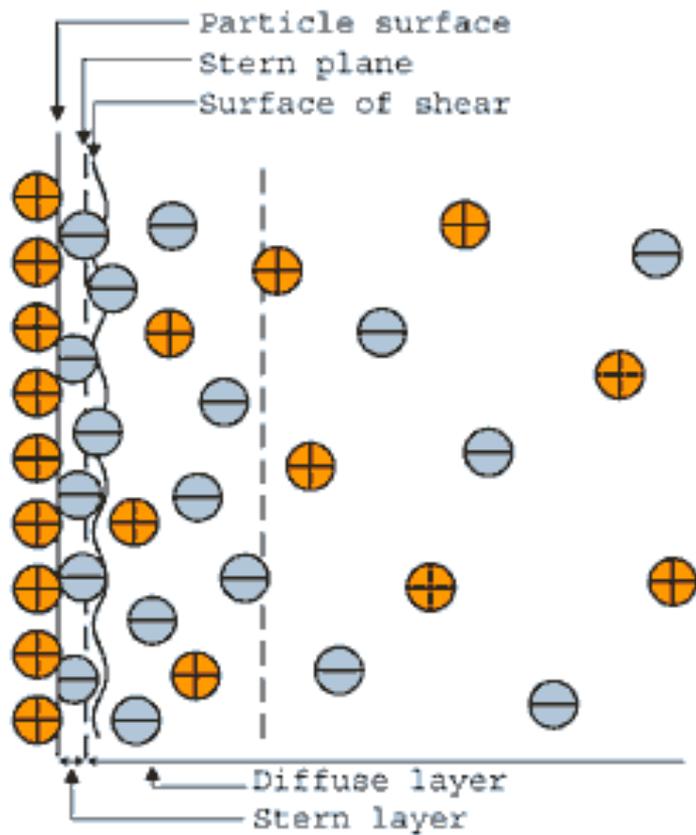
- ξ : potencial zeta;
- η : viscosidade do meio de dispersão;
- v : mobilidade eletroforética;
- ϵ_r : constante dielétrica;
- ϵ_0 : permissividade do ar ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

POTENCIAL ZETA

- * O experimento consiste na medição do potencial zeta em um determinado pH, utilizando um equipamento chamado Zeta Meter.
- * Depois de algumas medições é feita uma média de potenciais e então gera-se um gráfico com alguns pH's, para determinar o ponto de carga zero.

Zeta Meter





IMPACTOS AMBIENTAIS

- * Os efluentes oleosos são:
 - * Estáveis à luz;
 - * Estáveis ao calor;
 - * De difícil biodegradação.

IMPACTOS AMBIENTAIS

* O óleo presente na água acarreta prejuízos nos processos de:

* **Fotossíntese**



* **Respiração**



IMPACTOS AMBIENTAIS

- * Plantas em áreas circundantes aos corpos hídricos:
 - * Os óleos podem aderir aos estômatos, folhas e raízes, interferindo nos processos metabólicos e na fotossíntese.

DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

- * **DAM:** efluente caracterizado por elevada acidez e altas concentrações de ânions (SO_4^{2-}), metais (Al, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn) e compostos orgânicos (DAM gerada em minas de carvão).
- * **pH** da DAM em áreas mineradoras: <3,5; com uma concentração de metais dissolvidos totais maior que 50mg/L.

DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

- * A geração da DAM está normalmente associada às atividades de mineração de:
 - * Carvão
 - * Sulfetos polimetálicos
 - * Metais e minerais radioativos que tenham sulfetos associados

DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

- * Inicia-se quando os minerais sulfetados são expostos à atmosfera e espontaneamente são oxidados na presença de oxigênio, o que ocorre durante:
 - * Processos de extração;
 - * Frentes de lavra a céu aberto ou subterrânea;
 - * Depósitos de rejeitos e estéreis;
 - * Bacias de decantação;
 - * Pátios de armazenamento de minério beneficiado.

DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

- * A oxidação dos sulfetos que pode dar lugar ao surgimento de DAM é um processo natural acelerado pela movimentação de materiais sólidos, característica dos processos de lavra e beneficiamento.
- * As atividades de escavação e desmonte de rochas alteram as condições de permeabilidade ao ar, facilitando o contato do oxigênio com a superfície do material reativo.

DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

- * O rebaixamento do lençol d'água em minas superficiais e subterrâneas tem efeito semelhante, uma vez que expõe à penetração de oxigênio áreas que inicialmente encontravam-se inundadas.
- * É catalisada por processos microbiológicos que atuam principalmente quando o pH da água atinge valores inferiores a 3,5.

DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

- * A DAM ocorre quando são satisfeitas as seguintes condições:
 - * O resíduo contém sulfetos em quantidade suficiente para reagir química e biologicamente, gerando ácido em volume e velocidade maior que aquela pela qual pode ser neutralizado pelos álcalis presentes no meio;

DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

- * As propriedades físicas dos resíduos são tais que permitem a infiltração de água e oxigênio em quantidade suficiente para promover a ocorrência de reações químicas e biológicas;
- * O clima é úmido o bastante para que a água da chuva se infiltre e percole através do resíduo e/ou o resíduo esteja localizado em uma área exposta às águas que o atravessam, transportando a drenagem ácida ao meio ambiente.

REAÇÃO DE GERAÇÃO DA DAM

* **Exemplo: pirita**



LOCAIS IMPACTADOS POR DAM



Bocas de minas abandonadas liberam água ácida para drenagem superficial, Criciúma/SC



Área de depósito de rejeitos de carvão em mina abandonada em Criciúma/SC



Alteração na paisagem pela mineração e disposição de resíduos:
municípios de Forquilha e Criciúma/SC



Criciúma/SC





Mina do Seival,
Candiota/RS -
abandonada

Rio Mãe Luzia, Siderópolis/SC: coloração vermelha denuncia contaminação e elevada acidez



Rio Mãe Luzia, Treviso/SC



Lago ácido na mina do Seival, Candiota/RS



Água contaminada por DAM corta áreas de Mata Atlântica,
Lauro Müller/SC



Mina do Seival/RS



Rejeito carbonífero, Candiota/RS





Arredores de Siderópolis, a piritas das pilhas de rejeito em combustão espontânea, produzindo SO_2 e sulfetos orgânicos. Parte do gás se transforma em H_2SO_4 , devido à umidade.

Lago em área de
mineração a céu
aberto recuperada,
Butiá/RS



Aterro
sanitário
em mina
de
carvão,
Butiá/RS

CIANETAÇÃO DO OURO

- * Ocorre em meio alcalino e pode ser realizada em:
 - * Pilhas de estéril ou de rejeitos (*dump leaching*)
 - * Pilhas de minério (*heap leaching*)
 - * Tanques estacionários (*vat leaching*)
 - * Tanques com agitação

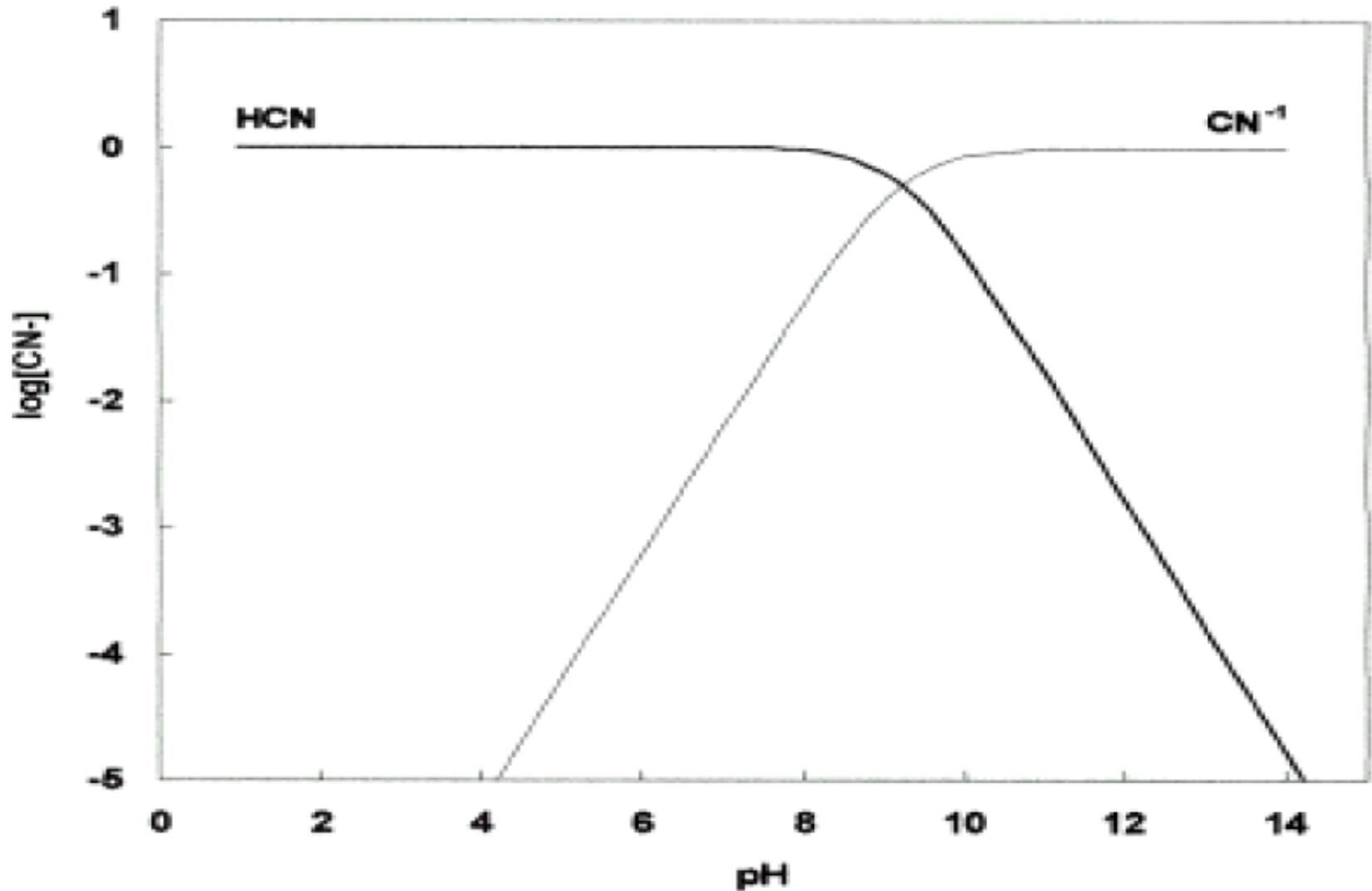
CIANETAÇÃO DO OURO

- * O processo de cianetação baseia-se na capacidade do cianeto em formar complexo com o ouro:



- * É possível manter o complexo dicianoaurato estável em solução mesmo em concentrações mínimas de cianeto livre.

Diagrama de distribuição de espécies para o sistema HCN/CN⁻





IMPACTOS AMBIENTAIS

- * **Presença de cianeto na água:**

- * Tem efeito significativo sobre a atividade biológica dos ecossistemas. Em concentração menor que 0,1mg/L pode ser tóxico para algumas espécies aquáticas sensíveis.
- * Legislação brasileira: máximo de 0,2mg/L para descarte.

COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

- * Principais poluentes:
 - * Coagulação: Al^{3+}
 - * Floculação: PAM

IMPACTOS AMBIENTAIS

- * A presença de monômeros que não reagem causa incerteza e preocupação devido ao risco de contaminação.
- * Para controlar este tipo de contaminação, alguns países estabeleceram a máxima dosagem de poliacrilamida usada como coagulante em água (entre 0,25 - 1), e especificaram o conteúdo máximo de acrilamida na poliacrilamida (variando de 0,025 a 0,1%).

IMPACTOS AMBIENTAIS

- * Um padrão de 0,1% do monômero para a máxima dosagem de poliacrilamida de 0,5%, pode corresponder à concentração máxima teórica de acrilamida na água de 0,5 g/L.
- * Em decorrência do risco de certos contaminantes, a Suíça e o Japão não permitem o uso de polieletrólitos, inclusive poliacrilamida, em tratamento de água de consumo humano.

IMPACTOS AMBIENTAIS

- * Outros países, como Inglaterra, Alemanha e Estados Unidos, estabelecem limites no nível de contaminantes e a dosagem aplicada ocorre como descrita, sendo monitorada e comprovada a observância desta norma.