



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0306080-2 A**



(22) Data de Depósito: 22/12/2003
(43) Data de Publicação: 08/11/2005
(RPI 1818)

(51) Int. Cl.⁷:
C02F 1/64

(54) Título: **PROCESSO PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS E OUTROS METAIS PRESENTES EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

(71) Depositante(s): Centro de Tecnologia Mineral - CETEM (BR/RJ)

(72) Inventor(es): Roberto de Barros Emery Trindade, Paulo Sérgio Moreira Soares

(74) Procurador: Informark - Infok Serviços Empresariais Ltda

(57) Resumo: "PROCESSO PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS E OUTROS METAIS PRESENTES EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS". Para a purificação de efluentes industriais líquidos contendo manganês e outros metais em baixas concentrações como sulfatos, faz-se o contato desse efluentes com cinzas provenientes da queima de carvão mineral em usina termelétrica. A concentração dos sulfatos metálicos é equivalente ou inferior a 50 ppm (mg/L). As cinzas, utilizadas sem qualquer tratamento prévio, atuam como material adsorvente capaz de reter os ditos metais e liberar o efluente para reuso ou descarte para o meio ambiente dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira. O dito contato pode ser realizado por meio de agitação branda e contínua, através de colunas ou barreiras permeáveis ou mesmo em bacias de decantação.

“PROCESSO PARA REMOÇÃO DE MANGANÉS E OUTROS METAIS PRESENTES EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS”.

O presente pedido de *Patente de Invenção* (PI), diz respeito a um processo

5 *para remoção de manganês e outros metais presentes em baixas concentrações, na forma de sulfatos, em efluentes industriais líquidos*, nos quais os ditos metais são submetidos a contato com as cinzas proveniente de queima de carvão mineral em usina geradora de energia elétrica. A concentração dos sulfatos metálicos é equivalente ou inferior a 50 ppm (mg/L).

10 A remoção de metais pesados de efluentes líquidos é atualmente uma importante etapa das atividades industriais. A presença e a concentração de metais como Cu, Zn e sobretudo Mn são regulamentadas pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA N°.20, de 18 de junho de 1986, a qual estabelece, além de valores de pH final entre 5 e 9, a

15 concentração máxima admissível desses e outros elementos em efluentes de qualquer fonte poluidora. Para o Zn o limite é de 5 ppm e para Cu e Mn de 1 ppm. Efluentes industriais como por exemplo a drenagem ácida de minas (DAM) ou o chorume gerado em aterros sanitários podem conter tipicamente de 5 a 10 ppm Mn, mas valores superiores a 50 ppm não são

20 incomuns. Os métodos tradicionalmente empregados para remoção de metais de efluentes aquosos, provenientes de atividades de mineração ou não, envolvem a neutralização, seguida de hidrólise e precipitação, com o uso de álcali. O manganês apresenta-se como um dos mais recalcitrantes elementos presentes em vários efluentes. Uma das razões desse compor-

tamento é o manganês ser termodinamicamente estável em valores de pH superiores a 8,0 e em potenciais de até cerca de 300mV ou mais, conforme o valor do pH. A maior parte dos tratamentos emprega a elevação do valor de pH do efluente para cerca de 9,5 – 10,0 para precipitar o manganês

5 como óxido ou hidróxido (MnO_2 ou $Mn(OH)_2$). O descarte do efluente, porém, não pode ser feito se o valor do pH for superior a 9. Um auxiliar a esse tratamento de neutralização e precipitação é o uso de oxidantes, os quais podem transformar o manganês solúvel em óxidos insolúveis, em valores de pH compatíveis com o estabelecido pela Resolução CONAMA.

10 Outras possibilidades para eliminação ou diminuição da concentração de manganês incluem ainda o tratamento passivo (biológico ou não), a adsorção em superfícies com sítios ativos e a flotação iônica.

Em áreas urbanas, o chorume é um efluente comum provindo de aterros sanitários. O chorume é um líquido escuro contendo altos teores de matéria

15 orgânica e inorgânica. O potencial de impacto ambiental deste efluente está relacionado com a concentração de matéria orgânica, reduzida biodegradabilidade e presença de metais pesados. A decomposição dos resíduos sólidos, depositados em aterros sanitários, é um processo dinâmico provocado e/ou catalisado por microrganismos (bactéria, leveduras e/ou

20 fungos filamentosos) com habilidade de degradação da matéria orgânica presente nestes resíduos. Esta decomposição pode ocorrer tanto em condições aeróbias quanto em anaerobiose. A presença de cloretos e de magnésio, ferro e manganês no chorume é comum. A concentração do manganês, por exemplo, pode ser superior a 100 ppm. O valor do pH varia

com a idade do aterro e pode situar-se ente 4,5 e 10.

Outro efluente causador de impacto ambiental é a drenagem ácida de minas (DAM). Trata-se de uma solução (ácida) gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) são oxidados em presença de água. A solução age como um agente lixiviante dos minerais presentes no resíduo produzindo um percolado rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico. Caso o percolado alcance corpos hídricos próximos pode ocorrer contaminação dessas águas tornando-as impróprias para uso por muito tempo, mesmo após cessadas as atividades de mineração.

10 A geração de DAM pode ocorrer em operações de extração de carvão, ouro cobre, zinco ou urânio. Evitar que rejeitos e/ou estéreis fiquem expostos à condições oxidantes em presença de água é fundamental para a prevenção e minimização da DAM.

Além de ocorrerem em pilhas e depósitos (barragens) de resíduos, 15 drenagens ácidas em instalações de mineração podem também se dar em galerias de minas subterrâneas, pilhas de lixiviação, pilhas de estoque de minério e cavas de mina a céu aberto.

A denominação drenagem ácida de rochas (DAR) é algumas vezes empregada em lugar de DAM. Isto ocorre particularmente quando se faz 20 referência a drenagens ácidas geradas a partir de depósitos ou pilhas de material estéril produzido nas operações de lavra. DAR é também usada para denominar a drenagem ácida oriunda de atividades não relacionadas à mineração, como por exemplo de um material rico em sulfetos em um trabalho de construção civil.

A geração de drenagem ácida de minas (DAM) pode ser representada genericamente por:

água + oxigênio + sulfeto metálico = metal solúvel + sulfato + H⁺ (acidez)

A oxidação dos sulfetos é inicialmente uma reação de cinética lenta e tem como consequência a acidificação das águas que percolam as áreas de disposição de resíduos. É, porém, catalisada por processos microbiológicos que atuam principalmente quando o pH da água atinge valores inferiores a 3,5. A produção de ácido durante a oxidação pode ser inibida pela reação com outros componentes naturais presentes no resíduo, tais como os carbonatos e aluminossilicatos.

A matéria orgânica eventualmente presente nos estéreis e rejeitos de mineração tem também potencial para retardar a DAM. Além de competir com os sulfetos pelo consumo de oxigênio, a matéria orgânica, ao se oxidar, produz gás carbônico (CO₂), que tende a expulsar o oxigênio dos poros do resíduo. A reduzida precipitação pluviométrica é também um fator inibidor da DAM.

Uma vez deflagrado o processo de geração DAM, os efluentes ácidos produzidos podem ser tratados pelas formas físico-químicas tradicionais com o objetivo de diminuir o nível de materiais poluente naquele efluente. Os chamados sistemas passivos são geralmente escolhidos como um tratamento final, complementar, que devem garantir um efluente final apto a ser descartado, dentro das exigências legais. Os sistemas passivos caracterizam-se pela reduzida necessidade de manutenção, mínimo consumo de reagentes e de energia.

É um dos objetivos da presente invenção melhorar os processos de descontaminação de efluentes industriais contendo manganês e outros metais em baixa concentração, além de proporcionar uma nova aplicação para as cinzas geradas em usina termelétrica.

5 O problema que se apresenta é que os efluentes industriais, como já observado, não podem ser descartados para o meio ambiente caso contenha manganês e outros metais acima da concentração estabelecida pelas normas vigentes e o valor do pH esteja fora da faixa compreendida entre 5 e 9. Tal problema é solucionado, de acordo com a presente
 10 invenção, em um processo pelo qual o efluente é submetido ao contato com cinzas que são resíduo do processo de queima de carvão mineral em usina termelétrica. A cinza é empregada sem qualquer tratamento prévio. O dito efluente, contendo o manganês e outros metais residuais, é introduzido em um recipiente contendo as cinzas e submetido a agitação por um tempo pré-
 15 determinado, ao fim do qual as cinzas são separadas por filtração restando o efluente com baixa concentração de metais, valor de pH entre 5 e 9, podendo então ser descartado.

A invenção está baseada na descoberta de que as propriedades superficiais das cinzas conferem a estas um poder de adsorção que pode ser utilizado
 20 para reter manganês e outros metais presentes como sulfetos solúveis em efluentes industriais em concentrações de até 50 ppm (mg/L). Foi demonstrado, de acordo com a presente invenção, que as cinzas provenientes da queima de carvão mineral para geração de energia elétrica podem ser empregadas, com a finalidade acima, sem nenhum tratamento

prévio e que uma massa delas não superior a 5g para cada litro do efluente a ser tratado é suficiente para reduzir a concentração de metais e permitir o descarte. Esse procedimento leva, portanto, a uma definitiva melhora na qualidade do efluente final.

5 Ainda de acordo com a presente invenção, o processo de adsorção é eficiente em temperaturas acima de 20°C, não havendo necessidade específica de controle desse parâmetro. Uma modalidade preferida do processo, de acordo com a presente invenção, consiste em agitar, de forma moderada e contínua, no mesmo recipiente o efluente a ser tratado e as
 10 cinzas por um período não superior a 1 hora e 30 minutos. Após esse período a suspensão é filtrada, podendo o resíduo ser armazenado ou utilizado para recuperação posterior dos metais ali adsorvidos. Dessa forma, foi provado ser vantajoso o contato do efluente com as cinzas, após o qual o mesmo pode ser descartado para o meio ambiente sem risco de
 15 contaminação deste.

Uma outra modalidade possível, também prevista na presente invenção, para adsorver os metais que estão no efluente nas cinzas está ilustrada na Figura 1. Trata-se de uma coluna vertical (1), preenchida com as cinzas (2), dotada de placa difusora (3) de líquido na parte superior e placa em forma
 20 de funil (3) na parte superior, através da qual o dito efluente percola, após ser admitido (5), deixando a coluna pela parte inferior (6). O número de colunas pode ser superior a 1 (hum) e as ditas colunas podem ser montadas em série ou em paralelo.

O processo, de acordo com a presente invenção, é adicionalmente

explicado por meio de resultados operacionais que foram obtidos em testes realizados em laboratório. Nesses exemplos os ensaios foram realizados em escala de bancada com soluções, preparadas com água bidestilada, contendo manganês dissolvido a partir de sulfato de manganês

5 (MnSO₄.H₂O) apenas e, posteriormente, com adições de sulfato de cobre (CuSO₄.H₂O) sulfato de zinco (ZnSO₄.H₂O) e sulfato ferroso(FeSO₄.H₂O), todos de grau analítico. As soluções foram preparadas em balão volumétrico de 250 ml e transferidas para um becher de 500 ml de capacidade. Os ensaios de adsorção foram realizados em uma mesa agitadora de bancada,

10 adaptável para uso com vários tipos de frascos. A presente invenção, porém, não se restringe a esse procedimento de contato entre o efluente e as cinzas com mesa agitadora, podendo ainda ser utilizada percolação em coluna, bacias de decantação e barreiras permeáveis de adsorção entre outros.

15 No presente exemplo, com mesa agitadora de bancada, a avaliação de todos os ensaios foi feita pela dosagem do metal dissolvido em solução por espectrometria de absorção atômica. A cinza, empregada nos ensaios sem qualquer tratamento prévio, é resíduo do processo de queima de carvão mineral em usina termelétrica. Em ambos os casos (alga e cinza) foi

20 utilizada uma massa de 1,25 g em 250 mL de solução contendo o manganês dissolvido e a temperatura utilizada foi a ambiente, sem controle externo.

As Tabela 1 e 2 apresentam os resultados das análises das soluções após os ensaios de adsorção, em cinzas, do manganês apenas e dos demais metais, respectivamente. Em todos os casos, o valor final do pH ficou entre

8 e 9.

Tabela 1 – Resultados das análises das soluções após os ensaios de adsorção de manganês em cinzas

EXEMPL	Conc.inicial Mn	Tempo de Contato	Conc.final Mn
O			
I	12,3 ppm	1,5 h	0,12 ppm
II	12,3 ppm	24 h	0,04 ppm

5 Tabela 2 – Resultados das análises das soluções após os ensaios de adsorção de manganês, zinco, ferro, cobre em cinzas

EXEMPL	Conc.inicial metal	Tempo de Contato	Conc.final metal
O			
III	12,3 ppm –Mn 40 ppm – Cu 40 ppm – Zn 40 ppm - Fe	1,5 h	0,12 ppm 0,50 ppm 1,00 ppm 1,00 ppm
IV	12,3 ppm –Mn 40 ppm – Cu 40 ppm – Zn 40 ppm - Fe	24 h	0,04 ppm 0,50 ppm 1,00 ppm 1,00 ppm

Ficou portanto demonstrado que após o contato com as cinzas, atuando como material adsorvente conforme a presente invenção, a concentração de manganês em solução diminuiu mais de 99% em 1,5h, mostrando ainda

uma tendência de adsorção ao longo do ensaio até 24h (quando a concentração de manganês passou de 0,12 ppm para 0,04 ppm). Em ambos os casos (1,5h e 24h), a concentração final de manganês ficou abaixo de 1 ppm, tornando-se possível, ao menos teoricamente, o descarte do efluente.

- 5 A concentração de equilíbrio atingiu 2,43 mg/g em 1,5h, com um crescimento marginal para 2,45 mg/g após 24h de agitação. Possivelmente, esta última é a concentração de equilíbrio para a cinza. Para os outros metais a concentração diminuiu também de forma equivalente, atingindo valores sempre inferiores a 2 ppm.

REIVINDICAÇÕES

1. **“PROCESSO PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS E OUTROS METAIS PRESENTES EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS”**, proveniente de um tratamento prévio ou não, no qual os metais /
 5 estão presentes como sulfatos em concentração menor ou equivalente a 50 ppm, *caracterizado* pelo fato de que o dito efluente é forçado a entrar em contato com o equivalente a 5g/l de cinzas geradas em usina termelétrica antes de ser descartado para o meio ambiente.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, *caracterizado por* pelo fato de
 10 que o contato entre o efluente e as cinzas é feito por agitação contínua e moderada em frasco apropriado colocado em mesa agitadora.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, *caracterizado* pelo fato de que o contato entre o efluente a ser tratado e as cinzas é feito através de coluna vertical contendo as cinzas, sendo variável o número e a disposição das
 15 colunas (série ou paralelo).
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, *caracterizado* pelo fato de que o contato entre o efluente a ser tratado e as cinzas é feito em uma bacia de decantação que contem as cinzas.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, *caracterizado* pelo fato de que o
 20 contato entre o efluente a ser tratado e as cinzas é feito através de uma barreira permeável que contem as cinzas.
6. Processo de acordo com a reivindicação 1, *caracterizado* pelo fato de que o contato entre o efluente a ser tratado e as cinzas é feito por meio de agitação mecânica.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, 2, 3, 4, 5 e 6 *caracterizado* pelo fato de a temperatura do efluente a ser tratado estar entre 5 e 40°C. .

RESUMO

"PROCESSO PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS E OUTROS METAIS PRESENTES EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS".

- 5 Para a purificação de efluentes industriais líquidos contendo manganês e outros metais em baixas concentrações como sulfatos, faz-se o contato desse efluentes com cinzas provenientes da queima de carvão mineral em usina termelétrica. A concentração dos sulfatos metálicos é equivalente ou inferior a 50 ppm (mg/L). As cinzas, utilizadas sem qualquer tratamento prévio, atuam
- 10 como material adsorvente capaz de reter os ditos metais e liberar o efluente para reuso ou descarte para o meio ambiente dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira. O dito contato pode ser realizado por meio de agitação branda e contínua, através de colunas ou barreiras permeáveis ou mesmo em bacias de decantação.