

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO QUÍMICA PARA REMOÇÃO DE SULFATO DE EFLUENTE DE ANODIZAÇÃO

Gabriel Manfredini Ribeiro dos Santos (PIC/Uem), Renan Souza de Syllos (PIC/Uem), Cláudia Telles Benatti (Orientadora),
e-mail: gabrielmanfredini01@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia /Maringá, PR.

Área: Engenharia Sanitária. Subárea: Tratamento de águas de abastecimento e residuárias

Palavras-chave: remoção de sulfato, etringita, efluente de anodização

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a remoção de sulfatos em efluentes resultantes da anodização de superfícies de alumínio. Foram estudados métodos físico-químicos de tratamento, sendo avaliados processos de precipitação utilizando sais de cálcio e de bário e precipitação de etringita. Para a precipitação, foram testados a utilização de cloreto de bário e cloreto de cálcio di-hidratado. Para a precipitação da etringita foram estudadas duas alternativas, a utilização do cloreto de cálcio di-hidratado e do hidróxido de cálcio como fontes de cálcio. Todas as precipitações foram realizadas em efluente após pré-tratamento realizado com PAC e floculante, realizado no efluente após ajuste de pH para 9 (alcalino). Das alternativas estudadas, a formação da etringita a partir do uso de cloreto de cálcio di-hidratado como fonte de cálcio se mostrou a mais eficiente, com remoção superior a 96%.

Introdução

A indústria de anodização de peças de alumínio atua fortemente na fabricação de peças para as áreas de transporte e construção civil, e esse processo visa fornecer às superfícies de alumínio algumas propriedades como resistência a abrasão, corrosão e isolamento elétrico (COLONETTI E KAMMER, 2014).

Os efluentes ácidos são produzidos em larga escala nas indústrias de anodização e são compostos basicamente de alumínio e ácido sulfúrico (AYUSO E NUGTEREN, 2004). Alguns elementos como Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Zn ou Ti podem estar presentes em menor escala, dependendo das ligas que são submetidas aos enxágues (AYUSO E NUGTEREN, 2004).

O uso de sais de bário é visto como uma possibilidade de remoção, por produzir sais pouco solúveis, porém tal método não é atraente do ponto de vista econômico (FERREIRA e LIMA, 2011). No caso da precipitação da etringita, as possibilidades são promissoras na aplicação industrial, se baseando na adição de sais de cálcio e alumínio (SILVA, RUBIO e BAUER 2011).

Materiais e métodos

Materiais

- pHmetro DM-22-Digimed
- Béquer de 1000 mL.
- Hidróxido de Sódio (NaOH 40% p/v)
- Hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2)
- 600 ml de efluente bruto
- Pipeta volumétrica de 10 mL
- Polímero catiônico
- PAC (Policloreto de alumínio)
- Agitador magnético
- Barra magnética
- Béquer de 1000 mL
- Pipeta volumétrica
- Controlador de pipetas manual
- Frasco de plástico
- Tubos de ensaio 30 mL
- Estante para tubos de ensaio
- Balança analítica
- Agitador vórtex
- Pipetador automático
- Espátula
- Frascos de plástico
- Policloreto de alumínio (PAC)
- Polímero catiônico
- Hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) P.A. marca SYNTH
- Cloreto de Cálcio dihidratado ($\text{Ca(Cl)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) P.A. marca SYNTH.
- Cloreto de Bário (Ba(Cl)_2) P.A. marca SYNTH
- Hidróxido de alumínio (Al(OH)_3) P.A. marca SYNTH

Métodos

O pré-tratamento químico foi realizado no efluente após correção de pH, a qual era realizada com hidróxido de sódio 40 % (p/v) até a atingir a faixa de pH entre 6-7, seguido de correção utilizando cal hidratada (Ca(OH)_2) até atingir pH acima de 9. Na sequência era realizada a coagulação/floculação do efluente utilizando policloreto de alumínio-PAC/polímero catiônico, tendo como referência as concentrações de reagentes utilizadas na indústria. Os testes eram realizados em béquer de vidro com 600 mL de efluente, no qual, sob agitação rápida, foi adicionado 1,2 mL de PAC, seguido da adição, sob agitação lenta, de 5 mg de polímero catiônico diluído em 2 mL de água. Na sequência, o béquer era deixado por cerca de 24 h em condições estáticas, para que posteriormente, com uma pipeta automática, fosse feita a retirada do sobrenadante para ensaios de precipitação.

Os testes de precipitação foram realizados utilizando, na razão estequiométrica, sais de cálcio (cloreto de cálcio) e sais de bário (cloreto de bário) para a remoção de sulfato. Foram também realizados testes de precipitação de etringita, na razão $[\text{Ca}^{+2}]:[\text{SO}_4^{2-}]=2$ e $[\text{Al}^{+3}]:[\text{SO}_4^{2-}]=0,4$, utilizando cloreto de cálcio e hidróxido de cálcio como fontes de cálcio. Os testes de precipitação foram realizados em tubos de ensaio previamente identificados, contendo 20 mL de efluente pré-tratado com PAC/polímero. Após a adição dos sais a cada tubo, procedeu-se uma agitação por 1 min. com o auxílio do agitador tipo vórtex e estes eram então deixados na estante de tubos, sob condições estáticas, por um período de 24 h. Após este período, o sobrenadante foi coletado dos tubos por meio de pipeta automática e colocados em frascos plásticos devidamente identificados para posterior análise da concentração de sulfatos. Os testes foram realizados em duplicata.

Parâmetros como pH, turbidez, cor aparente, demanda química de oxigênio (DQO), condutividade, e concentração de sulfatos, ferro e alumínio foram determinados na amostra bruta e após tratamento, conforme metodologia apresentada no *Standard Methods* (APHA, 2012).

Resultados e Discussão

Os resultados da caracterização do efluente bruto e após o tratamento com PAC/floculante estão apresentados na Tabela 1. Nota-se que o primeiro tratamento do efluente bruto apresentou remoção de 20% de íons sulfato.

Tabela 1 – Parâmetros de monitoramento para efluente bruto e tratado com PAC.

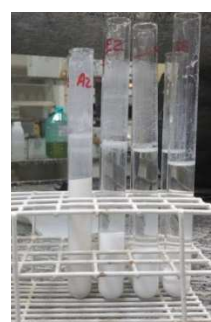
Parâmetro	Efluente bruto	Tratamento com PAC		Máximo permitido ^c
		Sobrenadante 1	Sobrenadante 2	
pH	<1	9	9	5 a 9 ^c
Turbidez (uT) ^a	3,37	0,65	1,54	-
Cor aparente (uH) ^b	5	<0,2	<0,2	-
Condutividade (µS/cm)	116,9	51,49	51,42	-
DQO (mg O ₂ /L)	240	96,7	70	300 ^c
Sulfato (mg/L)	37.000	30.000	32.500	500 ^d
Ferro (mg/L)	48,85	0,037	0,036	15,0 ^c
Alumínio (mg/L)	1.100	<LD	<LD	-

(a) Unidade de Turbidez, (b) Unidade de Hazen (mg Pt-Co/L), (c) Resolução CEMA 070/09, Anexo 7, (d) requisito da Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR.

A Figura 1 (a) e (b) mostra como o efluente se apresentou após a decantação dos sais insolúveis de cálcio e bário e da etringita.



(a) Tubos dos testes realizados em duplicata



(b) Tubos com o lodo formado

Figura 1 – Amostras após o tratamento de remoção de sulfatos.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que para a precipitação na forma de sulfato de cálcio, houve uma redução de aproximadamente 70% de sulfato. No caso da obtenção do sulfato de bário, a redução obtida foi de 57%. Na produção da etringita utilizando o Ca(OH)₂ como fonte de cálcio, obteve-se uma remoção de apenas 26% de sulfato. No caso da precipitação da etringita utilizando CaCl₂ como fonte de cálcio, a concentração foi reduzida em 97%.

Tabela 2 – Resultados das análises após a remoção de sulfatos.

Amostra	Efluente tratado (PAC)	Sulfato de Cálcio	Sulfato de Bário	Etringita (CaCl ₂ +Al(OH) ₃)	Etringita (Ca(OH) ₂ +Al(OH) ₃)
pH	8,2	8,5	8,0	8,2	-
Sulfato (g/L)	34	9,8	13,5	1,0	23,5

Conclusões

Os estudos realizados mostram que a maior remoção obtida de íons sulfato se fez via formação de etringita utilizando CaCl₂ como fonte de cálcio, provavelmente devido a maior solubilidade desse sal em meio alcalino. Testes adicionais para a otimização do processo e verificação do atendimento ao padrão de lançamento quanto a outros parâmetros requeridos pela legislação, como metais e toxicidade, devem ser realizados em pesquisas futuras.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa PIC-UEM pela oportunidade de desenvolver a pesquisa e ao Laboratório de Saneamento Ambiental da UEM pela realização das análises físico-químicas.

Referências

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; NUGTEREN, H. W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. *Water Research*, v.39,n.1, p.6572,2005.Disponívelem<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135404004555>.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 Ed. American Public Health Association, EUA, Washington, 2012.

COLONETTI, E; KAMMER, E.H; DE NONI, A, J. Chemically-bonded phosphate ceramics obtained from aluminum anodizing waste for use as coatings. *Ceramics international* v.40, p.14441-14448, 2014. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421400933X?via%3Dihub>.

FERREIRA, B,C,S; LIMA, R,M,F; LEÃO,V,A. Remoção de sulfato de efluentes industriais por precipitação. *Eng Sanit Ambiental* v.16, n.4, p.361-368, 2011. Disponível em<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S14134152201100040007>.

SILVA, R,D,R; RUBIO, J; BAUER, M,A. O problema da remoção de íons sulfato no reuso de águas tratadas de DAM's no sul do Brasil. *Holos* v.5, pp.10-19, 2011. Disponível em <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/794/481>>.