

MÉTODO PARA DIMINUIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE ÍONS DE COBRE E OUTROS CONTAMINANTES EM ÁGUA

UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE BAIXO CUSTO

Equipe “Stagium 2”
Matheus Cavalcante Meira
Carolinna Valverde Santos
Mayara Ribeiro Resende

Escola Stagium, Diadema, São Paulo

para o Desafio Jovens Engenheiros, promovido pelo LIAG, UNICAMP

RESUMO

Frente ao problema da contaminação de rios por resíduos tóxicos que se torna cada dia mais comum em todo o mundo, surgem a cada dia novas técnicas que se utilizam de materiais baratos e de baixo impacto ambiental para o tratamento de água, de forma economicamente eficiente. No seguinte texto, é apresentado um projeto de usina de tratamento para água com concentrações altas (acima de 1.3 mg por litro) de íons de cobre, entre outros contaminantes diversos, que utiliza reagentes simples e estrutura de baixo custo, construída majoritariamente de material reciclado. Em teoria, este projeto poderia ser usado em maior escala, na remediação de episódios como o da catástrofe de Mariana, na forma de estações de tratamento implantadas nas proximidades de rios. Com base em artigos científicos publicados nas últimas décadas a respeito do tema, foram incorporadas duas técnicas principais para a diminuição da concentração dos poluentes: a precipitação química e adsorção por material orgânico, técnicas estas que são melhor explicadas ao longo do texto.

O texto descreve o processo de montagem do protótipo, e traz consigo os fundamentos químicos que regem as reações utilizadas, contando com dados experimentais retirados de artigos prévios para a demonstração quantitativa da eficácia do projeto. Com base nos materiais utilizados, é feita uma relação dos custos de montagem do modelo, assim como dos reagentes utilizados.

INTRODUÇÃO

Devido à ação das indústrias na descarga de resíduos, assim como à utilização de fertilizantes e pesticidas pelo setor agrícola, é possível a ocorrência de contaminação de corpos d'água por íons de metais pesados provenientes dessas, gerando consequências sérias para a saúde humana (Pascalichio, 2002)ⁱ. Catástrofes ambientais envolvendo a contaminação de tais substâncias em rios são cada vez mais comuns, graças à rápida expansão das indústrias e à liberação de resíduos imprópriamente tratados em contato direto com as biosferas locais, sendo possível citar os incidentes em Hong Kong (Ben Westcott e Samuel Chan, *South China Morning Post*, 2015)ⁱⁱ e Mariana, em Minas Gerais (Eduardo Gonçalves, Nicole Fusco e Talyta Vespa, *Veja.com*, 2015)ⁱⁱⁱ, ocorridos no ano de 2015.

Por conta da alta solubilidade de íons de tais metais em ambientes aquáticos, estes podem facilmente ser ingeridos por organismos vivos, intervindo nas cadeias alimentares locais, resultando na ocorrência de concentrações altas destes compostos nos alimentos, assim como na própria água para consumo humano. No que diz respeito à saúde, algumas das consequências da ingestão de tais substâncias são, entre outras, anemia, danos a órgãos vitais, câncer e, em casos extremos, a morte (Lars Järup, *Imperial College, London, UK*)^{iv}.

Providências para a remediação e prevenção de tais incidentes envolvem a utilização de técnicas diversas, que dependem da dimensão dos danos e circunstâncias econômicas. Algumas das alternativas incluem a precipitação química com o uso de reagentes

Table III Advantages and Limitations Associated with Metal Hydroxide and Metal Sulfide Precipitation (adapted from Peters et al., 1985a)

Type of Precipitation	Advantages	Limitations
Hydroxide	<ul style="list-style-type: none"> • Easy of automatic pH control • Well-proven and accepted in industry. • Relatively simplistic operation. • Low cost of precipitant (lime). 	<ul style="list-style-type: none"> • Hydroxide precipitates tend to resolubilize if the solution pH is changed. • The removal of metals by hydroxide precipitation of mixed metal wastes may not be effective because the minimum solubilities for different metals occur at different pH conditions. • The presence of complexing agents have an adverse effect on metal removal. • Chromium (VI) is not removed by this technique. • Cyanide interferes with heavy metal removal by hydroxide precipitation. • Hydroxide sludge quantities can be substantial and are generally difficult to dewater due to the amorphous particle structure. • Little metal hydroxide precipitation occurs for pH < 6. • Processing is not stable for large flow and concentration variations in the influent. • Start-up and shutdown times are longer than those for packed-bed and membrane processes.
Sulfide	<ul style="list-style-type: none"> • Attainment of a high degree of metal removal even at low pH (pH ~ 2-3). 	<ul style="list-style-type: none"> • Potential for H₂S gas evolution. • Concern for sulfide toxicity.

diversos, remoção eletroquímica e adsorção, cada uma destas apresentando diferentes vantagens e desvantagens, como mostra a tabela abaixo:

Table III (Cont.)

Type of Precipitation	Advantages	Limitations
Sulfide (Cont.)	<ul style="list-style-type: none"> • Low detention time requirements in the reactor due to the high reaction rates of sulfides. • Feasibility of selective metal removal and recovery exists. • Metal sulfide sludge exhibits better thickening and dewatering characteristics than the corresponding metal hydroxide sludge. • Metal sulfide precipitation is less influenced by the presence of complexes and chelating agents than is the corresponding metal hydroxide precipitation. • Metal sulfide sludge is reportedly three times less subject to leaching at pH 5 as compared to metal hydroxide sludge (Whang et al., 1981). • Metal sulfide sludges generally have smaller volumes and easier to dewater than the corresponding metal hydroxide sludge. 	<ul style="list-style-type: none"> • Process is relatively complex and expensive (as compared to hydroxide precipitation).

Vantagens e desvantagens de vários métodos de separação de metais pesados em água (Robert W. Peters and Linda Shem, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory)^v

PROPOSTA

A proposta do projeto é a utilização de materiais e reagentes de baixo custo para a fabricação de um protótipo de estação de tratamento para água contaminada com metais (nos experimentos demonstrados, foi feita a utilização do cobre, ferro e alumínio diluídos em solução aquosa para a simulação da água contaminada), através da execução de algumas das técnicas atualmente disponíveis para tal objetivo.

TÉCNICAS UTILIZADAS

Tendo em vista as limitações financeiras impostas (a limitação dos gastos totais foi de 40 reais), foram escolhidas técnicas de custo baixo, assim como baixo impacto ambiental: a adsorção física por biomassa, filtração com areia e precipitação química utilizando óxido de cálcio (cal) hidratado, não necessariamente nessa ordem.

1-Adsorção por biomassa

A adsorção hoje é uma das melhores alternativas para o tratamento de água proveniente de resíduos industriais. A técnica se baseia em um processo de transferência de massa pelo qual uma substância é transferida da fase líquida de uma solução para a superfície de um sólido, e se mantém ligado a este por interações químicas ou físicas (Babel, S., Kurniawan, T.A., 2003)^{vi}.

Diversos adsorventes de baixo custo derivados da produção agrícola e biopolímeros modificados têm sido recentemente desenvolvidos e aplicados para a remoção de metais pesados em água. Um grande interesse se mostra especialmente voltado para a

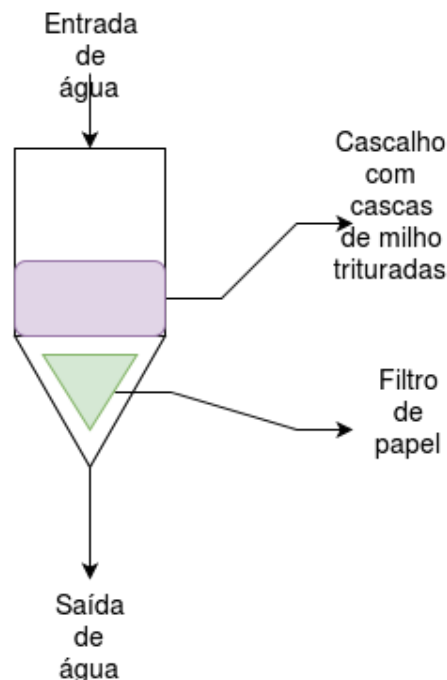
Table 3 Adsorption capacities of some agricultural and biological wastes for heavy metals.

Adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)						References
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cr ⁶⁺	Ni ²⁺	
Maize cope and husk	456	493.7	495.9				Igwe et al. (2005)
Orange peel						158	Ajmal et al. (2000)
Coconut shell charcoal					3.65		Babel and Kurniawan (2004)
Pecan shells activated carbon			13.9	31.7			Bansode et al. (2003)
Rice husk		2.0			0.79		Bishnoi et al. (2003)
Modified rice hull					23.4		Tang et al. (2003)
<i>Spirogyra</i> (green alga)				133			Gupta et al. (2006)
<i>Ecklonia maxima</i> – marine alga	235			90			Fenga and Aldrich (2004)
<i>Ulva lactuca</i>					112.3		El-Sikaily et al. (2007)
<i>Oedogonium</i> species	145						Gupta and Rastogi (2008)
<i>Nostoc</i> species	93.5						Gupta and Rastogi (2008)
<i>Bacillus</i> – bacterial biomass	467	85.3	418	381	39.9		Ahluwalia and Goyal (2006)

pesquisa de resíduos agrícolas como adsorventes. Dados no que diz respeito a este tema constam na tabela abaixo:

Capacidades de adsorção de alguns resíduos agrícolas e biológicos para metais pesados (M.A. Bakar, 2010)^{vii}

Como as cascas de milho apresentam um melhor desempenho na adsorção de metais pesados, como é possível observar na tabela, foram utilizadas cascas de milho secas, lavadas e moídas (de modo a aumentar a superfície de contato entre a solução aquosa e o adsorvente) como parte de um mecanismo de adsorção utilizado no protótipo, como apresentado na ilustração:

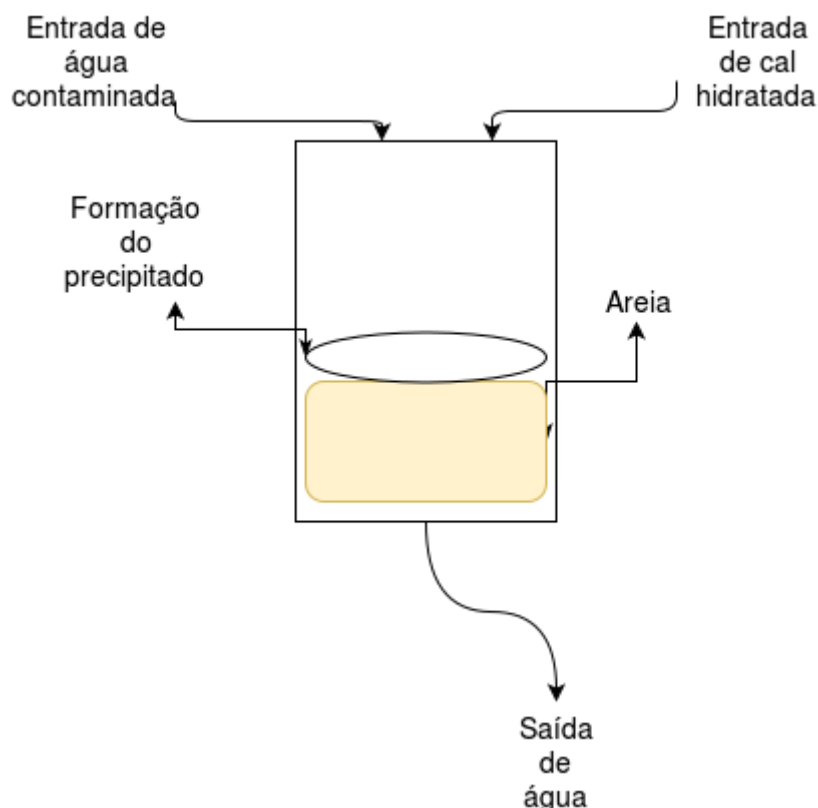


onde há um recipiente em forma de funil que recebe água parcialmente contaminada, contando com cascalho e as cascas de milho já citadas atuando como adsorventes, e o filtro de papel atuando de modo a evitar a saída do adsorvente juntamente à água tratada.

2- Filtração com areia

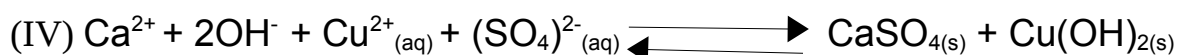
A filtração com areia é um processo simples, utilizado no protótipo para diminuir os resíduos sólidos do tratamento químico com cal. Foi utilizada esta técnica por a areia se

tratar de um material barato e de fácil obtenção. Nos experimentos conduzidos com o modelo criado, se mostrou um filtro eficiente. O tratamento é empregado conforme a ilustração abaixo:



3- Precipitação química

A precipitação química é em muito efetiva e o processo mais comumente utilizado na indústria, por ser relativamente simples e barato. Em um processo de precipitação química, reagentes são usados para formar compostos insolúveis com os íons metálicos, estes que se precipitam e podem ser retirados por processos de filtração (Ku and Jung, 2001)^{viii}. O processo aqui utilizado é a precipitação com o uso do óxido de cálcio para eliminação de cobre, apresentado na seguinte reação química:



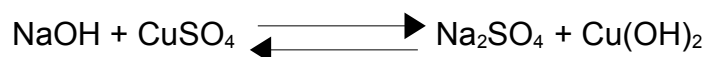
- (I) O cal e a água reagem formando o hidróxido de cálcio, composto de caráter básico
- (II) O hidróxido de cálcio, como uma base de Arrhenius, se dissocia em íons OH^{-} e Ca^{2+}
- (III) Para simular a contaminação com cobre em água, foi adicionado o sulfato de cobre, que se dissocia em Cu^{2+} e SO_4^{2-}

(IV) O encontro de todos os íons dissociados em solução aquosa ocasiona majoritariamente a formação do sulfato de cálcio e hidróxido de cobre, ambos compostos insolúveis em água.

Foi ainda observado que o mesmo princípio se aplica para a diminuição na concentração de alumínio: a contaminação foi simulada se dissolvendo sulfato de alumínio em água, como mostra a seguinte reação:



Se usa ainda uma pequena quantidade de hidróxido de sódio na execução do projeto, que é misturado ao cal, e realiza a seguinte reação:



MONTAGEM DO PROTÓTIPO

- Materiais utilizados

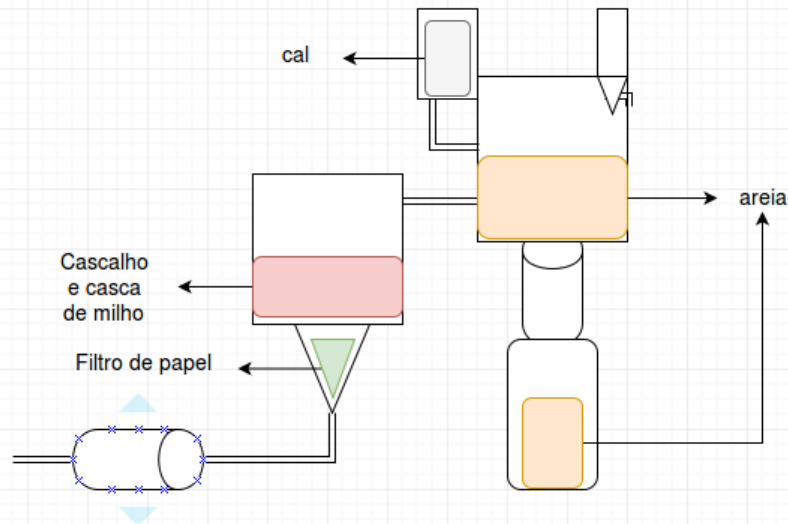
Todos os itens foram comprados em uma pequena loja, denominada *Shopping do Real* (Endereço: Av. Assembléia, 291 - Centro, SP, 09913-130 Telefone:(11) 4055-3441). Segue a lista de materiais com seus respectivos preços:

- 2 taças plásticas – 1 real e 50 centavos, cada. Total: 3 reais.
- 2 potes plásticos- 2 reais e 50 centavos, cada. Total: 5 reais.
- 2 recipientes para sabonete líquido- 2 reais e 50 centavos, cada. Total: 5 reais.
- 2 copos plásticos- 1 real e 50 centavos, cada. Total: 3 reais.

Materiais os quais não foi necessária a compra, pois já os possuíamos:

- areia
- cal
- sulfato de cobre
- sulfato de alumínio
- cola quente
- filtros de papel
- cascalho

Segue uma ilustração do protótipo:



Uma taça plástica foi cortada de modo a transformá-la em um funil, conectado ao protótipo por meio de um processo de solda do plástico por um ferro de solda comumente usado em *hardware*. Este funil é por onde entra a água, e se localiza na parte superior direita da ilustração. Serve para ter maior controle sobre a velocidade de entrada da água no dispositivo.

Uma outra taça plástica foi cortada ao meio transversalmente e conectada ao protótipo com cola quente, e serve para a entrada controlada de cal. Em teoria, caso este protótipo fosse utilizado em larga escala, se teria um dispositivo automático que controlaria a abertura e fechamento da passagem de cal, para melhor controle da reação.

Um pote plástico, que na ilustração de localiza na parte superior esquerda, é usado como primeira estação do tratamento da água. Nele acontece a reação do hidróxido de cálcio com a água contaminada. O sedimento decorrente da reação química é contido pela areia. O pote é sustentado por um copo plástico e um recipiente para sabonete líquido repleto de areia, que serve para dar maior sustentação ao protótipo. Tais componentes são interligados por cola quente.

Um canudo, retirado do recipiente para sabonete líquido interliga o primeiro pote plástico com o segundo, através de furos nos dois recipientes feitos por uma broca. No segundo recipiente se encontram os mecanismos de adsorção com o cascalho e as cascas de milho. Foi feito um furo no fundo deste pote e nele, com cola quente, foi conectada a parte de cima de uma outra taça plástica, formando um funil. Nele é acomodado um filtro de papel.

A água que sai do segundo recipiente através de um funil sai por meio de um canudo retirado de outro recipiente para sabonete líquido e conectado através de um furo feito por uma broca. Existe um outro recipiente final, feito através da soldagem de uma base de taça plástica com um copo plástico utilizando um ferro de solda. A função desse recipiente é o controle da saída de água por conta do tempo relativamente lento de adsorção: O recipiente é levantado e com isso o canudo que liga ele ao funil é dobrado, bloqueando a saída de água. Com um barbante, que prende o primeiro recipiente ao último, é possível o controle da mobilidade dese último, para regulagem da saída de água. É importante se salientar que se caso o projeto fosse aplicado em maior escala, este processo seria preferivelmente automatizado.

Quando o último recipiente é abaixado a água sai, e a diferença de altura entre o fundo do mesmo (quando mantido em posição horizontal) e o canudo de saída da água faz com

que sedimentos eventuais permaneçam no recipiente, enquanto apenas a água sai. Além disso, se pode fazer proveito de um orifício aberto no mesmo para a inserção de soluções ácidas, para correção de pH.

VÍDEO

www.youtube.com/watch?v=YIS-Pk-N55g

- Explicação

- Em 01:04, há a entrada de água contaminada com cobre pelo funil superior
- Por volta de 01:21, é perceptível forte coloração azulada da água no recipiente, indício do acontecimento das reações de precipitação.
- É colocada uma pequena quantidade de água no recipiente contendo cal e uma pequena quantidade de hidróxido de sódio, em 01:36. Isso promove a formação de hidróxido de cálcio e solubilização da soda cáustica.
- Em 01:58, a água filtrada pela areia cai no segundo recipiente, onde ocorre a adsorção.
- Em 02:25, a soltura do barbante abaixa o último recipiente, permitindo a saída de água.
- Em 2:32, a água é recolhida.
- Em 3:26 é demonstrado o experimento de precipitação química com soda cáustica
- A partir de 6:20, é demonstrado o funcionamento do dispositivo após alguns minutos.

CONCLUSÃO

Com o teste realizado no protótipo, foi possível se observar que a descontaminação se torna mais eficiente depois de alguns minutos de uso, devido ao assentamento do precipitado de sais de cobre. Além disso, é desejável a inserção de uma solução de ácido acético diluído, que pode ser substituída por vinagre, pois assim há uma correção do pH da água, que se torna alcalina durante o processo.

O processo de montagem do modelo foi relativamente simples, podendo ser reproduzido com facilidade com ferramentas mais simples do que as que foram usadas pelo grupo. É possível se fazer o mesmo processo de montagem (sacrificando, porém, a precisão do mesmo) se limitando ao uso do ferro de solda e da cola quente, que foram as ferramentas mais convenientes para a manipulação do plástico. A areia usada também poderia ser substituída por camadas de terra fina, com o mesmo efeito.

A maior dificuldade durante a montagem do dispositivo foi a contenção de eventuais vazamentos, que foram corrigidos com a adição de cola quente.

Infelizmente não foi possível o tratamento de água a nível de consumo humano com uma filtragem apenas. Fatores como o volume de água e tempo de funcionamento do dispositivo tornam possível, porém, a obtenção de um aspecto cada vez mais cristalino da solução.

Um dos pontos mais interessantes na realização do processo foi a constatação de que métodos convencionais de tratamento de água contaminada com íons metálicos são relativamente baratos e simples, sendo possível a remediação de catástrofes ambientais como a de Mariana com custo relativamente baixo.

- i Pacalliccio, A.(2000). Contaminação por metais pesados
- ii [Ben Westcott and Samuel Chan](#), Hong Kong's lead-in-drinking-water crisis: everything you need to know. *South China Morning Post*, 16 de Julho, 2015.
- iii (<http://veja.abril.com.br/complemento/brasil/para-que-nao-se-repita/>) Eduardo Gonçalves, Nicole Fusco e Talyta Vespa, *Veja*. Data de acesso: 24 de Outubro, 2016.
- iv Järup, L. Hazards of heavy metal contamination, Department of Epidemiology and Public Health, Imperial College, London, UK
- v Robert W. Peters + and Linda Shem: SEPARATION OF HEAVY METALS: REMOVAL FROM INDUSTRIAL WASTEWATERS AND CONTAMINATED SOIL, Energy Systems Division
Argonne National Laboratory
9700 South Cass Avenue
Argonne, Illinois 60439
- vi Babel, S., Kurniawan, T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* B97, 219–243.
- vii M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Department of Environmental Sciences, Faculty of Meteorology and Environment, King Abdulaziz University (KAU),
P.O. Box 80202, Jeddah 21589, Saudi Arabia
Received 1 February 2010; accepted 17 July 2010
Available online 21 July 2010
- viii Fenglian Fu, Qi Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.
Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, PR China
Faculty of Applied Mathematics, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, PR China