

Tecnologias para descarte zero de efluentes líquidos industriais

Marcelo Martins Seckler¹, Yuri Nascimento Nariyoshi², Carlos Eduardo Pantoja¹, Ligia Carradori Zacharias¹, Frederico Marques Penha¹.

¹ Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química.

² Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia e Tecnologia.

1. A escassez hídrica

Alterações climáticas nas décadas vindouras resultarão em circulação diferenciada da água no planeta e ciclos mais extremos de seca e enchentes, com implicações de aumento na demanda hídrica (Bogardi, Dudgeon *et al.* 2012). Também haverá aumento da demanda para atender ao crescimento da população e para incrementar a parcela da população que ainda não tem acesso a água potável (Bogardi, Dudgeon *et al.* 2012). Tal aumento de demanda intensificará a escassez hídrica. O Brasil não está livre deste problema, pois apesar de contar com aproximadamente 13% da água doce do mundo, tem esse recurso distribuído desigualmente. Além disso, em regiões altamente urbanizadas a escassez hídrica é mais severa (Pombo 2013). No Estado de São Paulo, por exemplo, a preocupação com esta questão já era expressa no plano Plurianual 2004/2007, no qual se lê: “a disponibilidade de água é uma das limitações ao desenvolvimento do Estado, dada a competição por sua utilização para diferentes finalidades” (2003). Os planos plurianuais



subsequentes (2008/2011 e 2012/2015) mantiveram e enfatizaram programas que abordam o controle do consumo de água. Em 2014 e 2015 a baixa precipitação resultou numa baixa disponibilidade de água potável em diversas regiões do país, a qual evidenciou a escassez de água de forma contundente.

Para se atingir gerenciamento ambientalmente sustentável de recursos hídricos, abordagens múltiplas são necessárias, incluindo conservação de água, recuperação e reúso, bem como diversas medidas

de gerenciamento de demanda (Asano 2007). Nesta última categoria enquadram-se preservação de ecossistemas, promoção de uso eficiente de recursos, projetos para resiliência e durabilidade, entre outros (tabela 1).

2. A importância do reúso de água na indústria

O setor industrial deve contribuir para combater a escassez de água, uma vez que é um grande consumidor (ver tabela 2) e também contribui para a deterioração de sua qualidade pela descarga de

Critério
1. Responder a necessidade humana básica de água
2. Manter renovabilidade de longo prazo
3. Preservar ecossistemas
4. Promover uso eficiente de recursos
5. Encorajar conservação de água
6. Encorajar recuperação e reúso de água
7. Enfatizar a importância da qualidade da água para múltiplos usos
8. Examinar a necessidade de recursos hídricos e construir consenso
9. Projetar para resiliência e adaptabilidade

Tabela 1. Critérios para gerenciamento de recursos hídricos (Asano 2007).

indústria	consumo (m ³ água/t produto)
Papel	300
Açúcar	15
Mineração	40
Petróleo	100
Fertilizantes	270
Metalúrgica	40
Alimentos	10

Tabela 2. Consumo específico de água por tipo de indústria (Ranade 2014)

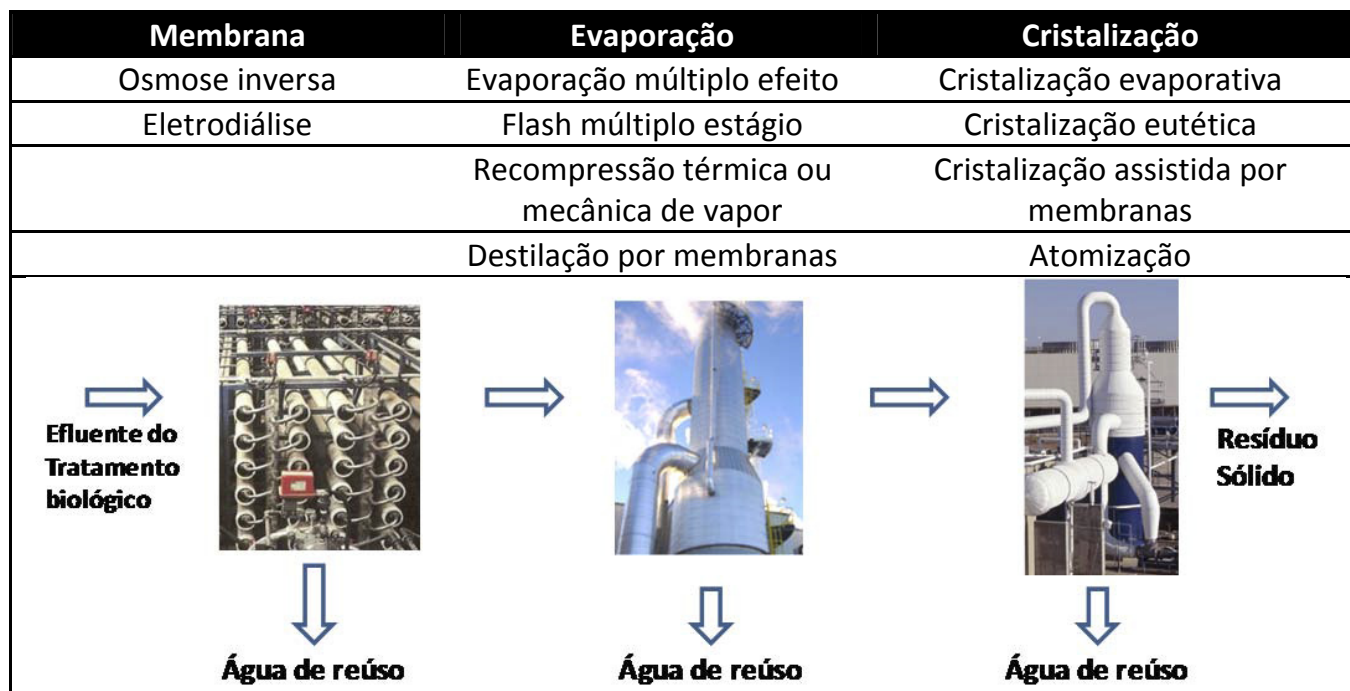
efluentes industriais em corpos hídricos. Uma abordagem eficaz é a promoção do reúso de água, que a um só tempo reduz seu consumo e, no caso de descarga zero de líquido, a emissão dos poluentes contidos na água. No Brasil, ações de reúso são economicamente atrativas, tendo em vista a existência de instrumentos para concessão e cobrança pelo uso dos recursos hídricos estabelecidos pela Política Nacional de Recursos Hídricos, instituída pela Lei 9.433, de 1997 (Pombo 2013). Há ainda a possibilidade de valorizar como recursos as substâncias contidas em efluentes, tanto para obter produtos quanto energia.

3. Processos para reúso de água

Os contaminantes mais comuns em efluentes industriais são caracterizados em termos de DBO, DQO, pH, alcalinidade, metais, compostos contendo N, contendo P, cor, sólidos suspensos, óleos e graxas (Woodard and Curran 2006). As tecnologias para tratamento de tais efluentes permitem recuperar a água numa pureza compatível com aplicações na própria indústria, tais como para a geração de vapor e sistemas de troca térmica (Madwar and Tarazi 2003), ou fora dela, como em irrigação no campo e na agricultura ou ainda na recarga de aquíferos. Em geral aplica-se um tratamento primário, que consiste de métodos físicos, como sedimentação ou filtração, seguido por um tratamento secundário por método biológico para remover 85-95% do DBO/DQO e sólidos suspensos. Tratamentos terciários como adsorção, troca iônica, membranas e evaporação são aplicados para remoção de poluentes

tóxicos, (Ranade 2014). Após tais tratamentos, o efluente aquoso é constituído de uma solução aquosa contendo principalmente uma mistura de sais inorgânicos.

Quando o objetivo é o reúso na própria indústria, o tratamento terciário é comumente realizado por uma operação por membranas, pois a água produzida tem pureza compatível com as aplicações mais comuns, e apresenta baixo consumo energético. Unidades de dessalinização de água do mar por osmose inversa, por exemplo, consomem apenas 2 kWh/m³ água (Elimelech and Phillip 2011). Energia elétrica é usada para bombeamento da água através de uma membrana densa contra um gradiente de pressão osmótica. No caso da eletrodialise ou eletrodialise reversa, a energia consumida também tem origem elétrica, mas neste caso ela é necessária para fazer íons se moverem contra um gradiente de potencial eletroquímico. Para concentrações salinas a partir de 0,3% osmose inversa é preferível (Elimelech and Phillip 2011), já para soluções mais diluídas a eletrodialise é geralmente a melhor alternativa (Prakash, Bellman *et al.* 2012). Se a concentração salina aumenta, os potenciais osmótico e eletroquímico também aumentam até tornar estas técnicas inviáveis ambiental e economicamente. Por isso, esta etapa não pode ser usada para elevar a concentração de sais acima de



	Membrana	Evaporação	Cristalização
Consumo energético	Baixo	Médio	Alto
Concentração máxima na saída	6% sais dissolvidos	Solução saturada em sais	Descarga zero de líquido

Figura 1. Sequência típica de separações visando reúso de água, partindo de um efluente industrial que já passou pelos tratamentos primário e secundário.

6%. Na prática, a concentração máxima é inferior, pois a partir de uma dada concentração, sais pouco solúveis precipitam sobre a membrana, formando incrustações que inviabilizam o processo. A concentração pode ser aumentada até certo ponto pelo emprego de anti-incrustantes, o valor máximo dependendo da composição de cada efluente particular.

4. Processos para reúso de água com descarte zero de líquido

Os processos de eletrodiálise e osmose inversa, apesar de tecnologicamente maduros e altamente seletivos, rejeitam

um fração da corrente de alimentação, tipicamente 20 a 30%, na forma de um concentrado salino. Em alguns casos a rejeição chega a atingir até 50% (Baker 2004). Os concentrados salinos representam assim uma quantidade considerável de água que é usualmente disposta em lagoas de evaporação, descartada em águas costeiras ou injetada em poços profundos (Kim 2011). Além de desperdício, o seu descarte impõe danos ao meio ambiente, tais como eutrofização e variações bruscas de pH (Perez-Gonzalez, Urriaga *et al.* 2012). Como consequência, essas práticas estão se tornando cada vez mais restritas,

induzindo o desenvolvimento de processos para descarte zero de líquido (zero liquid discharge, ZLD). Para este objetivo, devem ser considerados processos que complementem a operação com membranas, concentrando a solução até a remoção completa dos sais originalmente em solução.

A figura 1 apresenta uma sequência possível para o tratamento de um efluente salino industrial, oriundo de tratamento primário e secundário. Como já explicado, a operação com membranas recupera parte da água, gerando como retentado uma solução com concentração de até 6%. Esta solução é

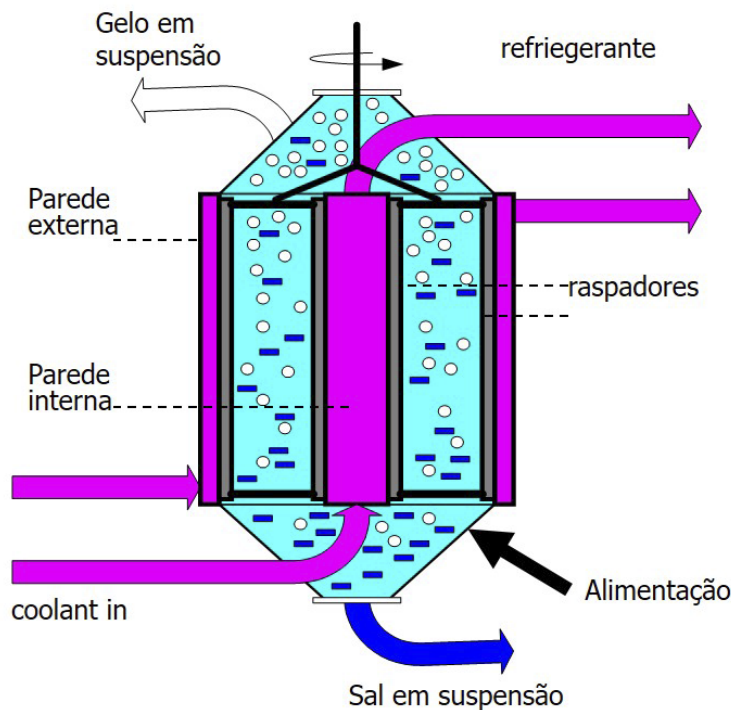


Figura 2. Cristizador eutético desenvolvido na TUDelft (Vaessen, Janse et al. 2003).

tratada em uma operação de evaporação, que recupera mais água e produz uma salmoura com cerca de 20% em sais dissolvidos, próxima da saturação com relação a sais solúveis. Esta é finalmente tratada em uma etapa de cristalização para separação completa dos sais remanescentes.

4.1 Evaporação

Evaporadores empregam energia de origem térmica para realizar a separação. O calor latente de vaporização da água é cerca de 600 kwh/m³, mas o recurso a vaporizadores de múltiplo efeito permite consumos de 60 kwh/m³ água, pois o vapor gerado num estágio é usado para vaporizar água no estágio seguinte, que é submetido a uma pressão ligeiramente menor. Recursos alternativos

comumente usados para reduzir o consumo energético são a recompressão mecânica ou a recompressão térmica de vapor. Evaporadores de filme descendente e de circulação forçada podem ser usados, pois eles suportam a presença de sólidos, gerados pela própria evaporação da salmoura saturada oriunda da etapa de membranas. Em geral estes sólidos são constituídos por sais poucos solúveis, tais como sulfatos de bário, estrôncio e cálcio, compostos de sílica e carbonato de cálcio. No seu conjunto, o teor de sólidos na saída do evaporador não supera 2%. A solução que deixa o evaporador é uma salmoura próxima da saturação com relação a sais solúveis como o cloreto de sódio e o sulfato de sódio. Esta corrente pode corresponder a menos de 10%

da solução na entrada, e deve ser tratada num cristizador para separação completa dos sais remanescentes. Os principais processos de cristalização são descritos a seguir.

4.2 Cristalização evaporativa

A cristalização evaporativa é uma operação unitária consolidada, sendo amplamente empregada para a purificação de correntes líquidas e para a síntese de produtos particulados (Lewis, Seckler et al. 2015) nas indústrias química, farmacêutica, de mineração, entre outras. O emprego de cristalizadores para reúso de água é bem mais recente, mas já é oferecido comercialmente. Este tipo de aplicação apresenta duas peculiaridades. Em primeiro lugar o produto de interesse é a água, ao invés do sólido, que deve



Figura 3. Sistema piloto de cristalização eutética. O corpo do cristalizador é o cilindro vertical escuro à esquerda. À direita vê-se o filtro de esteiras para o sal. O filtro de gelo está na parte posterior da instalação. (Fonte: EFC Separations, www.efc.nl)

ter qualidade compatível com a finalidade de reúso pretendida. No caso de solutos não voláteis, tais como substâncias inorgânicas e orgânicas de elevado peso molecular, a qualidade da água produzida é adequada para as destinações mais comuns, como torres de resfriamento e mesmo caldeiras. No entanto, quando a solução contém solutos voláteis, como, por exemplo, CO_2 , NH_3 e orgânicos leves, uma separação adicional pode ser necessária. Em segundo lugar, todos os sais dissolvidos cristalizam simultaneamente no mesmo equipamento, em oposição à situação corriqueira onde apenas um composto cristaliza. Esta mistura de sólidos é usualmente classificada como um resíduo. Por isso, é desejável que ela seja constituída por partículas

grandes ($\sim 0,3$ mm ou mais) para facilitar a separação sólido-líquido a jusante do cristalizador e para minimizar a retenção de líquido na fase sólida (a qual fica incorporada ao resíduo) após esta separação. Devido a interações entre os compostos que cristalizam, é difícil prever o tamanho das partículas formadas, sendo necessário recorrer a estudos experimentais com cada efluente de interesse.

A principal desvantagem deste método de separação é o elevado custo energético para vaporizar a água. Assim como no caso dos evaporadores, múltiplos efeitos são usados para economizar energia. Também há outros métodos de economia de energia como recompressão mecânica de vapor e recompressão térmica de vapor. Mesmo com estas medidas, o consumo energético

é em geral superior a 100 kWh/m^3 .

4.3 Cristalização eutética

A cristalização eutética (Vaessen, Janse *et al.* 2003; Lewis, Seckler *et al.* 2015) consiste na remoção de calor de um sistema aquoso no ponto eutético, de forma a cristalizar simultaneamente gelo e sal. Os cristais de gelo são separados dos cristais de sal por sedimentação dentro do próprio cristalizador (Figura 2). O gelo é menos denso que a solução e se acumula no topo do equipamento, enquanto o sal decanta. Por apresentarem retículos cristalinos muito diferentes, tanto sal como gelo são puros. A vantagem desta tecnologia é que a entalpia necessária para congelar a água é apenas 15% da quantidade necessária para sua evaporação. Há economia de energia

em relação à cristalização evaporativa, um valor típico seria 20%. Por outro lado, os custos associados ao resfriamento até as baixas temperaturas eutéticas são maiores que os custos associados ao aquecimento. De fato, EFC é viável economicamente quando a temperatura eutética situa-se acima -25°C . Trata-se de uma tecnologia emergente, com instalações em escala piloto na Holanda (Figura 3) e África do Sul.

4.4 Cristalização assistida por membranas

Outra tecnologia emergente é a cristalização assistida por membranas (Membrane Distillation Crystallization, MDC) (Pantoja, Nariyoshi *et al.* 2014). A exemplo da EFC, a MDC surgiu nos anos 1960. Após uma fase de “desaparecimento”, a partir dos anos 1990 até os dias de hoje esta tecnologia tem experimentado desenvolvimento até tornar-se uma promissora alternativa aos processos térmicos tradicionais de dessalinização. A destilação por membranas simples (MD, sem cristalização combinada) já é disponível comercialmente. A MD baseia-se no transporte de vapor d'água através dos poros de uma membrana microporosa (Figura 4). De um lado da membrana, a solução salina que se deseja concentrar é alimentada a temperaturas moderadas ($40\text{--}70^{\circ}\text{C}$), sendo do lado oposto alimentada água pura à temperatura ambiente, por exemplo. O gradiente de

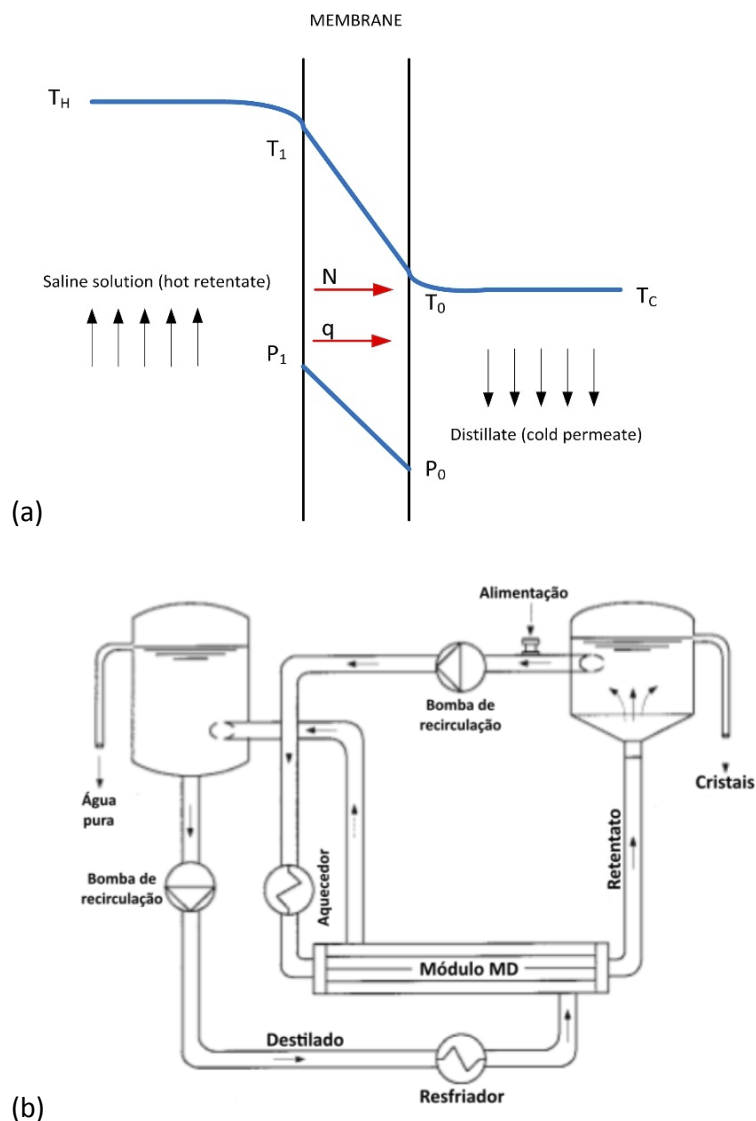


Figura 4. Processo de cristalização assistida por membranas (MDC). (a) representação esquemática, mostrando os perfis de temperatura e pressão de vapor no interior de um poro da membrana. (b) Processo indicando o módulo de destilação por membranas (MD) e cristalizador.

temperaturas que se estabelece entre as interfaces opostas do poro origina um gradiente de pressão de vapor da água, que é a força motriz do processo. Vapor de água migra desde o lado mais quente dos poros, condensando na interface fria, onde passa a constituir a corrente de água pura. Sal é removido a jusante do módulo de membranas num cristalizador. Por meio de reciclo entre cristalizador e membrana,

em princípio é possível recuperar toda a água contida na salmoura. A grande área de contato proporcionada pelas membranas hidrofóbicas microporosas resulta em taxas razoáveis de vapor de água mesmo para gradientes de temperatura moderados. Este fato permite a utilização de fontes de energia de baixa entalpia, normalmente abundantes em complexos químicos e petroquímicos

(integração energética), ou mesmo a integração com células de captação de energia solar. Outro ponto positivo deste processo está relacionado com as pressões moderadas envolvidas, próximas à pressão atmosférica.

5. Conclusões

O reúso de água é uma alternativa que pode ser aproveitada pela indústria para combater a escassez hídrica. Osmose inversa e eletrodialise são tecnologias maduras que permitem tratar efluentes aquosos para gerar água com qualidade compatível com o reúso na própria indústria e fora dela. Como estas tecnologias não permitem a recuperação total da água contida

nos efluentes, há emissão de salmouras cujo impacto ambiental é indesejável. Por isso, há uma tendência de se adotar tecnologias complementares para descarga zero de líquido. A cristalização evaporativa é uma tecnologia que há alguns anos tem sido oferecida comercialmente para este tipo de aplicação. A cristalização eutética é uma tecnologia emergente que tem potencial para consumir menos energia que a cristalização evaporativa. A cristalização assistida por membranas também é uma tecnologia emergente que apresenta como vantagens a simplicidade e a facilidade em aproveitar fontes residuais de energia, bem como aproveitar diretamente a energia solar. ●

Referências bibliográficas

Lei no 11.605 de 24/12/2003. Dispõe sobre o Plano Plurianual para o período de 2004/2007. São Paulo.

Asano, T. B., F.L.; Leverenz, H.L.; Tsuchihashi, R.; Tchobanoglous, G. (2007). *Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications*, McGraw Hill.

Baker, R. W. (2004). *Membrane technology and applications*, Wiley.

Bogardi, J. J., D. Dudgeon, et al. (2012). "Water security for a planet under pressure: Interconnected challenges of a changing world call for sustainable solutions." *Current Opinion in Environmental Sustainability* 4(1): 35-43.

Elimelech, M. and W. A. Phillip (2011). "The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment." *Science* 333(6043): 712-717.

Kim, D. H. (2011). "A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates." *Desalination* 270: 1-8.

Lewis, A. E., M. M. Seckler, et al. (2015). *Industrial crystallization: Fundamentals and applications*, Cambridge University Press.

Madwar, K. and H. Tarazi (2003). "Desalination techniques for industrial wastewater reuse." *Desalination* 152(1): 325-332.

Pantoja, C. E., Y. Nariyoshi, et al. (2014). *Membrane distillation crystallization applied to reverse osmosis and*

electrodialysis waste streams: process analysis. ISIC 19 - International Symposium on Industrial Crystallization, Toulouse, France.

Perez-Gonzalez, A., A. M. Urtiaga, et al. (2012). "State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates." *Water Res.* 46: 267-283.

Pombo, F. R. M., A. ; Szklo, A.S. (2013). "An analysis of water management in Brazilian petroleum refineries using rationalization techniques." *Resources, Conservation and Recycling* 73: 7.

Prakash, S., K. Bellman, et al. (2012). *Recent advances in water desalination through biotechnology and nanotechnology. Bionanotechnology II: Global Prospects*, CRC Press: 365-382.

Ranade, V. V. B., V.M. (2014). *Industrial wastewater treatment, recycling and reuse*, Elsevier, Butterworth-Heinemann.

Vaessen, R. J. C., B. J. H. Janse, et al. (2003). "Evaluation of the performance of a newly developed eutectic freeze crystallizer: Scraped cooled wall crystallizer." *Chemical Engineering Research and Design* 81(10): 1363-1372.

Woodard and Curran (2006). 1 - *Evaluating and Selecting Industrial Waste Treatment Systems. Industrial Waste Treatment Handbook (Second Edition)*. Burlington, Butterworth-Heinemann: 1-28.