

TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE EFLUENTES GERADOS NA PROTEÇÃO SUPERFICIAL DE AÇO CARBONO EM INDÚSTRIA DE PEÇAS AGRÍCOLAS E AUTOMOTIVAS

DOI:10.19177/rgsa.v7e22018540-559

**Josiani Luft¹, Ramiro Pereira Bisognin²,
Bárbara Estevão Clasen³, Danni Maisa da Silva¹¹,
Fernanda Hart Weber¹², Hardi Germano Weirich¹³**

RESUMO

O acelerado crescimento das indústrias, nas últimas décadas, acarretou o aumento na geração e diversificação de efluentes. Com isso, surgiu a necessidade de se buscar alternativas para o tratamento dos efluentes líquidos, influenciado por exigências legais e impactos relacionados ao seu lançamento no ambiente. Nesse sentido, o presente estudo objetivou avaliar o comportamento e a eficiência de diferentes coagulantes no tratamento físico-químico de efluentes gerados em uma indústria de manufatura de peças agrícolas e automotivas do Rio Grande do Sul. Foram avaliados três coagulantes inorgânicos: cloreto férrico, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio; e um coagulante orgânico a base de tanino, em diferentes concentrações e valores de pH. Os testes foram realizados em Jar Test, utilizando um tempo de decantação de duas horas, tendo em vista as características do efluente que retardam a aglutinação e decantação dos coloides. O agente coagulante cloreto férrico apresentou os melhores resultados para a remoção de cor e turbidez, respectivamente, de 89,8% e 94,4% para a concentração de 1,6 mL.L⁻¹ e pH de 4,5. Além disso, após caracterização do efluente bruto e da escolha do cloreto férrico como melhor coagulante, avaliou-se também a sua eficiência na redução de outros parâmetros estabelecidos na Resolução CONSEMA nº. 355/2017, como DBO₅, DQO, fósforo, níquel e ferro total, tendo obtido resultados com remoções de 97,5, 97,5, 98,5, 92,3 e 99,9%, respectivamente. Deste modo, o tratamento físico-químico, adaptado às características do efluente gerado na indústria, mostrou-se eficiente na minimização de impactos para o lançamento do efluente em corpos hídricos superficiais.

Palavras-chave: Indústria metal mecânica. Efluentes líquidos. Coagulação/floculação. Parâmetros físico-químicos.

¹ Química Industrial. Especialista em Gestão e Sustentabilidade Ambiental. Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – UERGS. E-mail: josiluft@hotmail.com

² Engenheiro Ambiental. Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho. Mestre em Tecnologia Ambiental. Doutorando em Engenharia Civil-Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Professor da UERGS. E-mail: ramirobisognin@yahoo.com.br

³ Engenheira Agrônoma e Farmacêutica. Mestre e Doutora em Bioquímica. Professora da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. E-mail: barbaraeclassen@gmail.com

¹¹ Engenheira Agrônoma. Mestre e Doutora em Ciência do Solo. Professora da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. E-mail: dannimaisa@bol.com.br

¹² Química Industrial de Alimentos. Mestre em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Doutorado em Tecnologia de Alimentos. Professora da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. E-mail: fernanda-hart@uergs.edu.br

¹³ Graduado em Planejamento e Gestão para o Desenvolvimento Rural. Especialista em Segurança Alimentar e Agroecologia. Técnico de Laboratório da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul-UERGS. E-mail: hardiweirich@uergs.edu.br

1 INTRODUÇÃO

A grande ascensão industrial das últimas décadas acarretou no aumento do volume de resíduos gerados. Esses resíduos podem desencadear graves problemas de contaminação ambiental se não forem tratados ou dispostos de forma adequada. Em todos os países há grandes esforços por parte das indústrias para a diminuição das agressões ambientais causadas por seus processos e produtos (SILVA, 2004), seja pela consciência ambiental, política empresarial ou imposição legal. A maioria das indústrias adotam tecnologias para o tratamento dos efluentes gerados com o intuito de minimizar seu impacto sobre o ambiente, enquanto que outra parcela das empresas, por deficiência de recursos financeiros ou por negligência, descartam seus rejeitos em rios, lagos e oceanos, comprometendo, por vezes, a qualidade ambiental (TONI; IMAMURA; LIMA, 2014).

Tendo em vista a importância e necessidade do uso da água nos processos naturais e antrópicos, e a consequente redução de sua qualidade, é evidente a obrigação de se encontrar meios eficazes de tratamento dos efluentes para a minimização dos impactos no seu lançamento em corpos hídricos ou até mesmo para seu reuso (MARTINS, 2014; SOUSA, 2014).

Nesse contexto, o processo industrial de pintura se destaca, entre os processos produtivos, pelo seu elevado consumo de insumos químicos necessários na etapa de pré-tratamento, e pela geração de efluentes com alta carga poluidora (PEDROSO, 2009), a exemplo das concentrações de metais pesados que costumam ser superiores aos valores orientadores estipulados nas legislações de lançamento de efluentes em corpos hídricos. Entre os metais pesados, característicos desses efluentes, destacam-se o cromo, ferro e níquel (LUNARDI; SANTOS; CANTELLI, 2009).

Atualmente existem diversos métodos eficazes para tratamento de efluentes. Com o avanço da tecnologia, as estações de tratamento destes efluentes (ETE) têm se tornado mais eficientes, em espaços físicos cada vez menores (NEVES, 2011).

Entre os processos de tratamento disponíveis para os efluentes gerados em processos de pintura enfatiza-se o físico-químico à base de coagulação, floculação e decantação, em virtude do seu baixo custo e simplicidade comparados a outros processos, como os de oxidação avançada (PEDROSO, 2009; NEVES, 2011; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

O tratamento físico-químico por coagulação compreende a aglomeração das partículas por intermédio de um agente coagulante em meio aquoso que desestabiliza as partículas coloidais, reduzindo as forças que tendem a manter separados os sólidos em suspensão (RICHTER AZEVEDO NETO, 2007; VAZ, 2010). As partículas coloidais suspensas na água que atribuem turbidez e cor são carregadas, normalmente, com íons negativos. Portanto, a desestabilização dessas partículas pode ser alcançada com a adição de produtos químicos coagulantes que possuem carga positiva. Desta forma, tem-se a aglomeração das partículas que podem ser removidas por sedimentação, flotação ou filtração (RÔLA, 2016).

Segundo Azevedo Netto (1987), a coagulação promove a redução do Potencial Zeta a tal ponto que se consiga a união das partículas coloidais, produzindo flocos. Segundo o mesmo autor, o Potencial Zeta é definido como a medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta de uma partícula e o meio líquido no qual esta se desenvolve, ou seja, mede o potencial de uma partícula em movimento livre em um líquido.

Nesse processo, alguns cuidados são necessários para se obter bons resultados com a coagulação, tais como: a redução do Potencial Zeta, o fornecimento de energia para provocar agitação e acarretar maior número de choques e também a adição de produtos químicos que auxiliem na formação de aglomerados de partículas. As reações de adsorção-desestabilização são extremamente rápidas, ocorrendo em frações de segundos (AZEVEDO NETTO, 1987). A concentração de coagulante e de partículas coloidais, assim como pH, temperatura, cor, presença de íons na solução e gradiente de velocidade utilizado na agitação do processo, também afetam diretamente a eficiência da coagulação (VERMA et al., 2011).

Na floculação, por ser a segunda parte do processo físico-químico, esta etapa deve ser de mistura lenta, a fim de favorecer a agregação das partículas e evitar a ruptura dos flocos formados (NEVES, 2011). Nessa etapa, as partículas coloidais já foram desestabilizadas e há aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, formando partículas maiores que possam sedimentar (SCHOENHALS et al., 2006; VAZ, 2010; RÔLA, 2016).

Em razão da relevância que a etapa de coagulação tem no processo de tratamento, estudos sobre o comportamento e desempenho dos agentes coagulantes são de suma importância. Existem vários tipos de coagulantes, os de origem química e os de origem vegetal. Os principais coagulantes químicos inorgânicos utilizados são sais de alumínio e ferro, tais como: sulfato de alumínio, cloreto férrico, hidroxocloreto de alumínio e sulfato férrico (VAZ, 2010; MAGNAN, 2010; NEVES, 2011). Podem ser também utilizados os coagulantes de origem orgânico-naturais, sintéticos ou naturais, conhecidos como polieletrólitos, dotados de grandes cadeias com cargas positivas ou negativas (MAGNAN, 2010).

O diferencial entre os coagulantes metálicos e os polieletrólitos catiônicos está na sua reação hidrolítica com a água. Quando os polieletrólitos são adicionados no meio líquido, as cadeias polimerizadas já estão formadas. Já nos coagulantes metálicos, a polimerização inicia-se no contato com o meio líquido, seguido da etapa de adsorção dos coloides existentes no meio (MAGNAN, 2010).

Ante o exposto, e considerando a necessidade de obtenção da maior eficiência e menor custo no tratamento de efluentes, e a importância das variáveis associadas ao tratamento físico-químico, este estudo buscou avaliar o comportamento e a eficiência de diferentes coagulantes no tratamento físico-químico dos efluentes gerados na proteção superficial de aço carbono de uma indústria de manufatura de peças agrícolas e automotivas do Rio Grande do Sul.

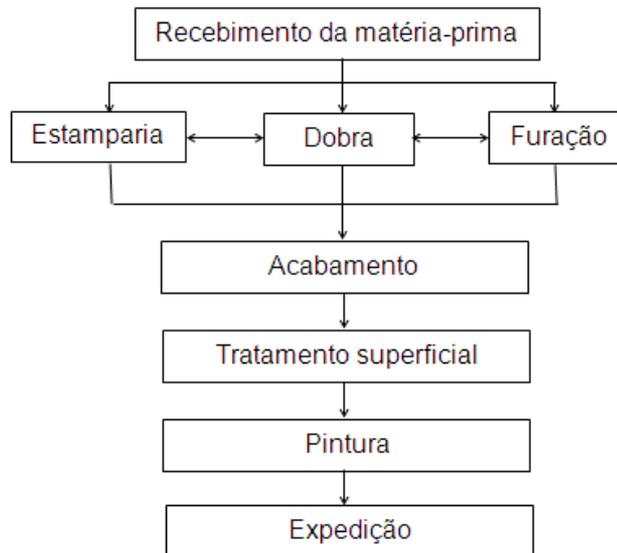
2 METODOLOGIA

2.1 CARACTERIZAÇÃO GERAL DO PROCESSO PRODUTIVO DE MANUFATURA DE PEÇAS AGRÍCOLAS E AUTOMOTIVAS

A empresa geradora do efluente estudado localiza-se no noroeste do Rio Grande do Sul (RS) e é especialista em manufatura seriada de produtos metálicos

voltados a linha agrícola e automotiva, abrangendo a manufatura de componentes metálicos estampados, peças seriadas soldadas, tubos metálicos conformados e pintura. Seu processo produtivo envolve várias etapas, apresentadas no fluxograma da Figura 1.

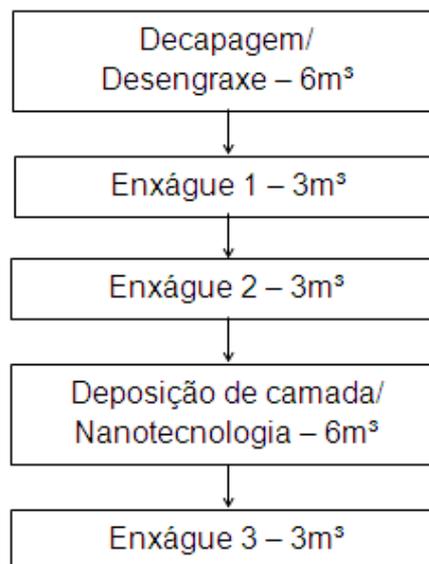
Figura 1 - Fluxograma das etapas do processo produtivo de manufatura de peças agrícolas e automotivas



Fonte: Autores (2017).

O processo de tratamento superficial utilizado baseia-se em decapagem/desengraxe e enxágues, com posterior deposição de camada de filme fino (nanotecnologia), conforme Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma do processo de tratamento superficial do aço carbono



Fonte: Autores (2017).

O sistema é composto de uma linha *spray* automatizado com cinco estágios, e diferentes dimensões dos tanques entre os estágios. A etapa de decapagem/desengraxe e nanotecnologia ocorre em dois estágios de 6 m³ cada, enquanto que o enxágue é realizado em três estágios de 3m³ cada.

A periodicidade de troca da água do estágio de decapagem/desengraxe é definida a partir de análises do teor de ferro e avaliação da concentração de tensoativos, o que resulta, na média, em trocas semestrais. O estágio de deposição de camada (nanotecnologia) não gera efluentes, pois há somente reposição de produto, não havendo necessidade de troca, enquanto que os enxágues tem periodicidade de troca quinzenal.

2.2 QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO GERADO

Tendo em vista o processo produtivo adotado pela empresa, o sistema de tratamento de efluentes opera em batelada. Por esse motivo, a quantificação do efluente foi realizada a partir da medição do volume de descarte dos tanques em função da periodicidade de renovação e/ou troca da água e produtos de cada estágio.

Para a caracterização do efluente bruto foram coletadas amostras do tanque de acúmulo da ETE. Esta caracterização foi realizada por meio dos seguintes parâmetros físico-químicos: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅); Demanda Química de Oxigênio (DQO), Óleos e graxas; ferro; sólidos suspensos; turbidez; metais (zinco e níquel); fósforo; nitrogênio e substâncias tensoativas. As análises foram realizadas em laboratório de gestão ambiental e higiene ocupacional credenciado junto a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Luiz Henrique Roessler – FEPAM, seguindo diretrizes e protocolos do *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater* (APHA, 2012).

2.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES COAGULANTES NO TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DO EFLUENTE

As amostras foram preparadas e analisadas de acordo com técnicas descritas por Macêdo (2003), com adaptações. Para tanto, foram realizados ensaios em Jar Test Milan (teste de jarros), modelo JT303M, com diferentes coagulantes,

concentrações (v/v) e condições de pH, com o intuito de identificar qual condição proporcionaria melhor desempenho na clarificação do sobrenadante e velocidade de precipitação dos coloides. As variáveis pH, coagulante e concentrações foram definidas devido sua influência na coalescência de partículas em suspensão.

Foram avaliados os seguintes coagulantes inorgânicos: Policloreto de Alumínio (PAC), solução 13 - 13,5%; Sulfato de Alumínio (SA), solução 50% e Cloreto Férrico (CF), solução 28 - 37%; todos fabricados por Sulfato Rio Grande Ltda. Foi avaliado também, coagulante orgânico à base de tanino, nas mesmas condições dos testes iniciais realizados com os demais coagulantes (Tabela 1).

Inicialmente o pH foi corrigido de 4,5 para 6,5 com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1N. O teste de jarros foi realizado com volume de 250 mL de amostra. Para cada jarro adicionou-se um dos coagulantes na concentração (v/v) de 0,2 mL 250 mL⁻¹ (o que corresponde a 0,8 mL.L⁻¹), e submeteu-se as amostras a agitação rápida. Na sequência, as soluções foram deixadas em repouso para decantação. O mesmo procedimento foi reproduzido com as diferentes concentrações de cada coagulante, conforme apresentado nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Coagulantes, concentrações e pH avaliado no teste inicial com efluente

Coagulante	Concentrações (mL.L ⁻¹)	pH
PAC	0,8; 1,2; 1,6; 2,0 e 2,8	6,5
SA	0,8; 1,2; 1,6; 2,0 e 2,8	6,5
CF	0,8; 1,2; 1,6; 2,0 e 2,8	6,5
Orgânico à base de tanino	0,8; 1,2; 1,6; 2,0 e 2,8	6,5

Legenda: PAC: Policloreto de alumínio; SA: Sulfato de alumínio; CF: Cloreto férrico.

Após o período de decantação, avaliou-se a separação de fases e o tempo de decantação das diferentes amostras.

Considerando os resultados dos primeiros testes, alterou-se as concentrações e também as faixas de pH, e realizou-se novos ensaios que seguiram a mesma sequência descrita anteriormente, com tempo de observação de duas horas. As variáveis e as condições testadas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Avaliação de concentrações de cloreto férrico, policloreto de alumínio e a combinação policloreto de alumínio + cloreto férrico, e valores de pH testados

Coagulante	Concentrações (mL.L ⁻¹)	pH
CF	0,8; 1,2; 1,6; 2,4 e 3,2	4,5 e 5,0
CF	0,8; 1,2 e 1,6	6,0 e 7,0
CF	0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0	8,0
PAC	0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0	8,0
PAC + CF	0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0	8,0

Legenda: PAC: Policloreto de alumínio; CF: Cloreto férrico.

A seleção do coagulante e a concentração (v/v) que apresentou melhor resultado com as amostras de efluente ocorreram com base na turbidez do efluente bruto comparado a turbidez do efluente tratado, conforme a Equação 1, onde E corresponde a eficiência (%), S_i a concentração inicial (efluente bruto) e S_f a concentração final (efluente tratado), em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez).

$$E = \left(\frac{S_i - S_f}{S_i} \right) * 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Também foi considerada a separação de fases e o tempo de resposta de ação dos coagulantes químicos.

2.4 VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO MELHOR ENSAIO DE COAGULAÇÃO NA REDUÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EFLUENTE

A partir dos resultados obtidos no teste de jarros selecionou-se o coagulante de melhor desempenho na redução de turbidez para verificação da eficiência de redução dos demais parâmetros estipulados na licença de operação do empreendimento, definidos com base na resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente do RS, CONSEMA n°. 355/2017, que “dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado”.

Os parâmetros analisados foram os mesmos já descritos no item 2.2 de quantificação e caracterização do efluente bruto.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO GERADO

A quantificação do efluente bruto gerado foi realizada a partir da medição do volume de descarte dos tanques em função da periodicidade de renovação e/ou troca da água e produtos de cada estágio. Considerando a troca dos três enxágues, que ocorre a cada 15 dias, a vazão quinzenal de efluente é de 0,9 m³, ou seja, 1,8 m³.mês⁻¹. Semestralmente, quando há troca do estágio de decapagem/desengraxe, a vazão do referido mês aumenta para 2,4 m³. Portanto, o volume de descarte de efluente pela empresa é extremamente baixo, mas se enquadra na faixa de vazão inferior a 100 m³.d⁻¹, estipulada como referência pela Resolução CONSEMA nº. 355/2017.

Na Tabela 3 são apresentadas as características físico-químicas do efluente coletado nos dois tanques de acúmulo da ETE.

Tabela 3 - Caracterização físico-química do efluente bruto em comparação com valores orientadores para emissão em corpos hídricos superficiais no RS

Parâmetro	Efluente bruto (mg.L ⁻¹)	Res. CONSEMA nº. 355/2017 (mg.L ⁻¹)
DBO ₅	900	120
DQO	2.417	330
Fósforo total	47,5	4
pH*	7,35*	6 – 9*
Sólidos suspensos	6.872	140
Ferro total	0,13	10
Zinco total	70,16	2,0
Óleos e graxas minerais	18	≤10
Substâncias tensoativas	0,563	2,0

*Adimensional

De acordo com a Resolução de referência, os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, atendendo aos padrões de emissão apresentados na Tabela 3.

Apesar de se tratar de uma amostra bruta, ou seja, sem tratamento, a comparação dos valores de caracterização do efluente *in natura* com os valores de referência para emissão em corpos hídricos no RS denota o potencial de impacto na

qualidade da água e da vida aquática do local, caso houvesse o lançamento desse efluente sem o devido tratamento. Os parâmetros que merecem maior atenção referem-se à DBO₅, DQO, fósforo total, sólidos suspensos, zinco total e óleos e graxas. Os valores de pH, ferro total e substâncias tensoativas apresentaram-se de acordo com as condições permitidas pela legislação, antes mesmo do tratamento.

Os parâmetros DBO₅ e DQO são formas de medir indiretamente a matéria orgânica. A DBO mede a quantidade de oxigênio necessária para que os microrganismos biodegradem a matéria orgânica, enquanto que a DQO é a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica. A matéria orgânica ao ser biodegradada nos corpos receptores causa um decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido (OD) no meio hídrico, deteriorando a qualidade ou inviabilizando a vida aquática (GIORDANO, 2004).

A elevada concentração de DBO₅, DQO, fósforo, sólidos, e óleos e graxas no efluente é ocasionada, principalmente, pelo grande volume do primeiro estágio do pré-tratamento, uma vez que no período de coleta das amostras (junho de 2016) ocorreu a substituição do decapante e desengraxante. Este estágio contém resíduos dos produtos tensoativos e decapantes, limalha de ferro, retenção de óleo emulsionado oriundo do separador de óleo do sistema, entre outros. A saturação do estágio também pode ter contribuído para as elevadas concentrações dos parâmetros citados, devido ao acúmulo de resíduos e lodo. Segundo Giordano (2004), o fósforo é um dos elementos presentes nos efluentes industriais que, juntamente com o nitrogênio, é indispensável para o crescimento de vegetais e organismos em geral. Porém, quando em elevadas concentrações, estes elementos conduzem a um crescimento exagerado de alguns organismos, caracterizando o processo de eutrofização.

O volume do quarto estágio presente no efluente provocou a elevada concentração de zinco total, uma vez que neste estágio ocorre a deposição de camada com nanopartículas de fluorzircônio.

Segundo Dezotti (2008), grande parte dos efluentes líquidos é constituída de misturas relativamente complexas, cuja caracterização de seus componentes por análises químicas quantitativas e qualitativas demandam muito tempo e um custo muito alto, como é o caso dos efluentes industriais. Além disso, as características de um efluente podem variar de acordo com mudanças de operação nos processos, do

produto a ser processado, da matéria-prima e ainda devido aos descartes ocasionais que geralmente acontecem, onde milhares de compostos químicos distintos podem estar presentes em quantidades variáveis.

3.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES COAGULANTES NO TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DO EFLUENTE

O coagulante sulfato de alumínio apresentou resultados insatisfatórios, pois não possibilitou a formação de floco e, conseqüentemente, separação de fases em diferentes faixas de pH (6,5 e 4,5). Por sua vez, o coagulante orgânico à base de tanino, também com propriedades floculantes, possibilitou a formação de flocos nas concentrações mais elevadas, no entanto resultou em um residual de cor no sobrenadante, e por este motivo não foi mais empregado nos ensaios subsequentes.

Ao estudar a influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio, Campos (2005) observou que independente da concentração de coagulante, a melhor faixa de pH de remoção da cor aparente ficou entre 6,0 e 7,0, ou seja, o valor de 6,5 utilizado neste estudo seguiu o recomendado pela literatura.

O coagulante/floculante orgânico à base de tanino, ainda que tenha promovido a formação de flocos nas concentrações (v/v) mais elevadas, foi descartado pelo residual de cor aparente deixado no sobrenadante. O coagulante orgânico utilizado é obtido do extrato vegetal da casca da Acácia negra (*Acacia mearnsii*), o que torna sua aparência escura. A acácia negra é pertencente à família Leguminosae, originária da Austrália sul-oriental, e possui grande importância econômica, sendo um dos objetivos a produção de casca para as indústrias de tanino (SCHUMACHER et al., 2003).

O ensaio realizado com PAC, em pH ajustado para 8,0, possibilitou a formação de poucos coágulos, não havendo a clarificação do sobrenadante. Testou-se também, a combinação de CF com PAC, quando se observou discreta melhoria na formação de flocos.

Rôla et al. (2016) estudando a avaliação da eficiência de coagulantes comerciais para aplicação em sistemas de tratamento de água, observaram que em valores de pH superiores a 7,3, o PAC apresentou os melhores resultados em concentrações (m/v) de coagulante superiores a 25 mg.L⁻¹ e inferiores a 30 mg.L⁻¹.

Entretanto, a eficiência não ultrapassou 80% nessas faixas. Segundo os autores, em faixa de concentração ótima o floco adquire maior peso e sua sedimentação ocorre mais depressa. Ao se exceder essa faixa, ocorre a reestabilização das partículas coloidais e a eficiência de coagulação reduz.

O coagulante CF, com pH 8,0, apresentou dificuldade de dissolução e de decantação das partículas aglomeradas. Com o pH da amostra corrigido para 7,0, o CF também não proporcionou bons resultados, pois o sobrenadante apresentou-se turvo em diferentes concentrações do coagulante. Ao corrigir o pH mais uma vez, reduzindo-o para 6,0, a amostra apresentou precipitação lenta, e a melhor concentração de CF, nesse valor de pH, foi evidenciada em 1,2 mL.L⁻¹. Os ensaios com pH ajustados para 4,5 e 5,0 apresentaram resultados satisfatórios para todas as concentrações testadas de CF, porém, na concentração de 0,8 mL.L⁻¹ a decantação foi mais lenta, em virtude da formação de flocos finos.

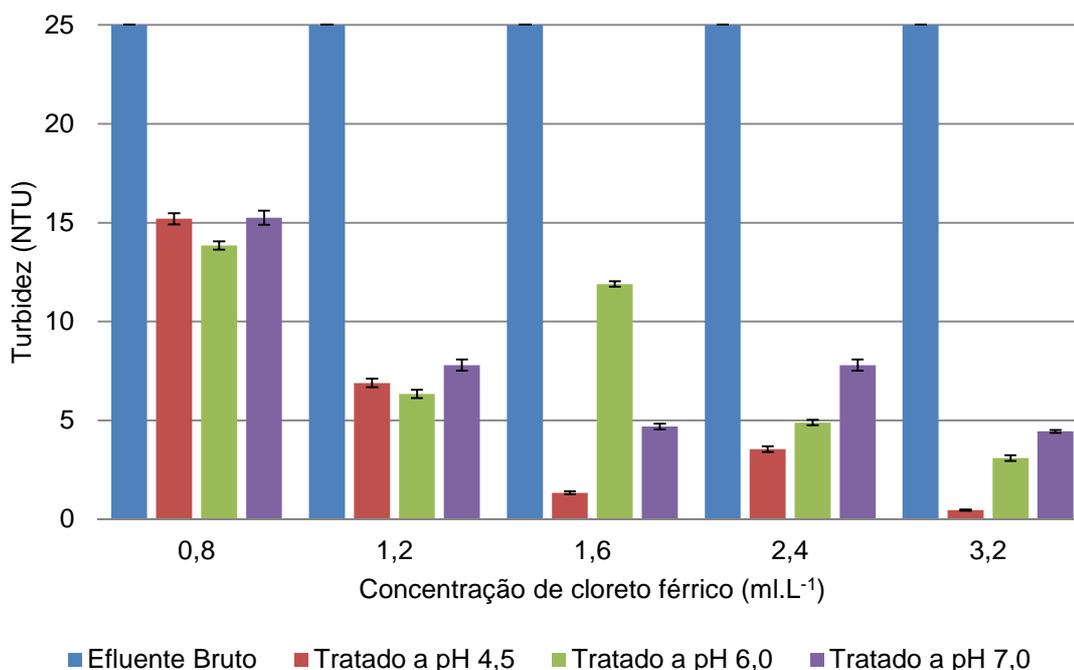
Para todos os ensaios avaliou-se a separação de fases e o tempo de decantação das diferentes amostras. Manteve-se o mesmo período de decantação para todas as amostras, que apresentaram decantação lenta e estabilização na separação de fases após duas horas de repouso. A lentidão na decantação provavelmente está associada às características do efluente composto por ácidos, sais inorgânicos e fosfatos solúveis em água devido a utilização de produtos químicos com propriedades decapantes e desengraxantes.

Com base nessas avaliações, identificou-se que o coagulante CF, entre os avaliados, apresentou o melhor resultado nos testes de coagulação com o efluente estudado.

Segundo Matos (2007), os sais de ferro são muito utilizados como agentes coagulantes para tratamento de água, pois reagem na neutralização de cargas negativas dos coloides e propiciam a formação de hidróxidos insolúveis de ferro. Além disso, a baixa solubilidade dos hidróxidos férricos formados faz com que eles possam agir sobre ampla faixa de pH. Já na coagulação, a formação de flocos é mais rápida, uma vez que esse elemento possui alto peso molecular comparado ao do alumínio, por conseguinte, os flocos são mais densos, e podem facilitar a separação de fases (sólido/líquido).

Com isso, passou-se a testar outras faixas de pH para o CF e a partir dos resultados selecionou-se as concentrações (v/v) de melhor desempenho na redução da turbidez da amostra bruta, como apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Remoção da turbidez para diferentes concentrações de CF e valores de pH



Fonte: Autores (2017).

Os resultados evidenciam que o coagulante CF com pH ajustado para 4,5 entre os avaliados, apresentou o melhor resultado nos testes de coagulação com o efluente estudado. A concentração de 3,2 mL.L⁻¹ com pH em 4,5 apresentou a maior remoção da turbidez, reduzindo-a de 25 para 0,4 NTU. Contudo, verificou-se cor residual aparente, conforme Tabela 4.

Cardoso (2003) realizou um estudo com objetivo de determinar a produção de lodo na sedimentação para diversos coagulantes, bem como remoção de cor e turbidez. De acordo com o estudo, o CF proporcionou um dos resultados mais promissores quanto à remoção de cor e turbidez, uma vez que os sais à base de íons férricos são mais eficientes que os demais coagulantes, porém exigem pH mais baixo que os demais coagulantes, para facilitar a solubilização do ferro. Desta forma, comparou-se a cor e turbidez do efluente bruto com efluente tratado em pH 4,5, sob diferentes concentrações, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de cor e turbidez do efluente bruto e tratado com cloreto férrico em diferentes dosagens, a pH de 4,5

Parâmetro	Efluente bruto	Efluente tratado com cloreto férrico (mL.L ⁻¹)		
		1,6	2,4	3,2
Cor (uH)	431	44	76	76
Turbidez (NTU)	25	1,4	3,6	0,4

De acordo com a Tabela 4, verifica-se nítida redução de cor do efluente tratado em relação ao bruto, apesar de não terem sido constatadas reduções mais significativas nas maiores dosagens de coagulante, o que pode indicar interferências do ferro na cor residual quando aplicado em maiores dosagens. Comportamento similar foi observado com a turbidez, com significativa redução para o efluente tratado na concentração (v/v) de 1,6 mL.L⁻¹, porém sem que houvesse redução de turbidez proporcional a concentração de coagulante. Este fato pode estar associado a maior concentração de sólidos suspensos durante a leitura da amostra tratada com 2,4 mL.L⁻¹.

Aplicando a Equação 1 para cada concentração do coagulante CF, os maiores valores na remoção de turbidez foram obtidos a 3,2 mL.L⁻¹, quando a eficiência na redução de turbidez foi de 98,4%. Na remoção de cor, a maior eficiência foi verificada na concentração de 1,6 mL.L⁻¹, com 89,8% de remoção. As amostras em que foram testados 1,6 e 2,4 mL.L⁻¹ obtiveram 94,4 e 85,6% de eficiência na remoção da turbidez, respectivamente. Diante dos resultados obtidos na redução de cor e turbidez, a concentração de 1,6 mL.L⁻¹ do coagulante CF apresentou o melhor desempenho nos testes de coagulação. Por esse motivo, dificilmente doses mais elevadas seriam justificadas, tendo em vista o atendimento aos padrões de lançamento dos efluentes e os custos associados ao maior consumo de coagulante, motivo pelo qual essa concentração foi testada na planta de tratamento da empresa estudada.

Vaz et al. (2010) realizaram ensaios utilizando diferentes agentes coagulantes, entre eles o cloreto férrico, para remoção de cor e turbidez em efluentes de galvanoplastia. Os autores verificaram remoção de turbidez residual de 94,63% e de cor residual de 32,30% na concentração de 30 mg.L⁻¹ e pH de 6,45.

Com o aumento na concentração do coagulante CF, até 3,2 mL.L⁻¹, obteve-se maior remoção de turbidez, sendo que essa remoção aumentou com a redução do

pH da solução. As maiores remoções de turbidez, com a utilização do coagulante CF ocorreu quando a solução se encontrava com pH em 4,5, contrariando os resultados obtidos por Matos (2007), que observou, nas faixas de pH 6 a 7, eficiência de remoção da turbidez de efluente de processamento de frutos de cafeeiro, para o referido coagulante. Santos (2001), também obteve maior eficiência na remoção da turbidez de esgoto sanitário com a utilização CF na faixa de 6 a 7, condições que proporcionaram eficiências de remoção superiores a 96%.

Porém, de acordo com Martins (2014), para o cloreto férrico, a maior efetividade no processo de coagulação acontece quando o pH encontra-se na faixa de 4,5 a 5,5, como observado neste estudo. Quando o coagulante é adicionado ao efluente ocorre à hidrólise do CF, logo os complexos de ferro adquirem cargas positivas. Os sólidos suspensos na água unem-se aos complexos férricos resultando na coagulação e neutralização dos coloides que possuem, predominantemente, cargas negativas.

De acordo com Libânio et al. (1997), diversos fatores interferem no processo de coagulação. Dentre os principais fatores intervenientes destacam-se o pH e a alcalinidade da água bruta, a natureza das partículas coloidais, o tamanho das partículas causadoras da turbidez, a adequação do coagulante à água bruta e a uniformidade da dispersão dos produtos químicos. Quando a coagulação se efetua com sais de ferro ou de alumínio, independente do mecanismo predominante, o pH assume importante papel na prevalência das espécies hidrolisadas do coagulante. Já a alcalinidade da água bruta, natural ou artificial, indica a sua capacidade tampão, que minimiza a queda acentuada do pH de coagulação. As impurezas presentes na água, em função de sua natureza, podem se apresentar na forma coloidal, dissolvida ou suspensa, conferindo turbidez e/ou cor verdadeira às águas naturais. A predominância de uma ou outra característica influenciará significativamente a coagulação, quer seja na concentração de coagulante ou no pH da solução.

Ainda segundo Libânio et al. (1997), a comparação entre a eficiência dos coagulantes alicerça-se, para as estações convencionais, na concentração do coagulante e na amplitude do pH para a formação do precipitado. Águas turvas e de baixa alcalinidade, via de regra, irão coagular melhor com cloreto férrico, pois o precipitado pode se formar mesmo com pH baixo. Desta forma, a definição do tipo

de coagulante deve basear-se na eficiência de cada coagulante, no custo global dos produtos químicos envolvidos e, em alguns casos, no volume de lodo gerado.

3.3 VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO MELHOR ENSAIO DE COAGULAÇÃO NA REDUÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EFLUENTE

Como o coagulante de melhor desempenho nos testes de coagulação foi o CF a 1,6 mL.L⁻¹, essa concentração foi avaliada na ETE da empresa geradora para verificação da eficiência de redução dos parâmetros estipulados na licença de operação do empreendimento. Os parâmetros analisados foram os mesmos descritos no item 2.2 de caracterização do efluente bruto.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados do efluente tratado, bem como a eficiência do tratamento físico-químico com CF a 1,6 mL.L⁻¹ em pH 4,5, e os valores orientadores para lançamento em corpos hídricos superficiais do estado do RS, segundo a Resolução CONSEMA nº. 355/2017. Destaca-se que, para o lançamento dos efluentes no corpo hídrico, o pH final foi ajustado para 7 com NaOH. Os valores de caracterização do efluente bruto, utilizados para o cálculo de eficiência do sistema, foram apresentados na Tabela 3, item 3.1.

Tabela 5 - Caracterização físico-química do efluente tratado, de proteção superficial de aço carbono, e valores orientadores para emissão em corpos hídricos superficiais no RS

Parâmetro	Efluente tratado (mg.L ⁻¹)	Eficiência do tratamento (%)	Res. CONSEMA nº. 355/2017 (mg.L ⁻¹)
DBO ₅	21,9	97,5	120
DQO	59,4	97,5	330
Fósforo total	0,68	98,5	4
pH*	8,53*	-	6 – 9*
Sólidos suspensos	20	99,7	140
Ferro total	0,11	99,9	1,0
Níquel total	<0,01	92,3	1,0
Zinco total	<0,05	99,9	2,0
Óleos e graxas minerais	≤10	44,4	≤10
Substâncias tensoativas	<0,1	82,2	2,0

* Adimensional.

Para o lançamento de efluentes líquidos de fontes poluidoras, a Resolução CONSEMA nº. 355/2017 estabelece os valores orientadores conforme a faixa de vazão do empreendimento. Neste caso, foram considerados os valores orientadores

com base na menor vazão indicada pela Resolução, que é $Q < 100 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, ainda assim muito superior a vazão gerada pela empresa, de $1,8 \text{ m}^3 \cdot \text{mês}^{-1}$.

Para todos os parâmetros avaliados houve significativa redução nas concentrações. A eficiência foi superior a 95% para praticamente todos os parâmetros, com destaque para os sólidos suspensos, ferro e níquel que obtiveram uma eficiência de redução de concentração de 99,9%. Para óleos e graxas e substâncias tensoativas as eficiências foram menores, de 44,4% e 82,2%, respectivamente. Porém, ressalta-se que essas eficiências foram calculadas a partir do valor mínimo de detecção do método, sem prejuízos ao atendimento dos valores estabelecidos na Resolução CONSEMA nº. 355/2017.

Por fim, salienta-se que todos os parâmetros tiveram suas concentrações reduzidas em relação aos valores da amostra de efluente bruto.

4 CONCLUSÃO

Com a realização deste estudo, observou-se que o efluente bruto gerado na indústria de manufatura de peças agrícolas e automotivas possui alta carga poluente, principalmente, de matéria carbonácea, fósforo, sólidos suspensos e zinco.

Dentre os coagulantes avaliados no teste de jarros, o cloreto férrico possibilitou os melhores resultados na redução de cor e turbidez da amostra de efluente bruto, quando comparado ao sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e coagulante orgânico à base de tanino. Ainda assim, foi evidenciado variação de eficiência do cloreto férrico em função da faixa de pH do efluente.

A concentração ótima de cloreto férrico para o efluente estudado foi de $1,6 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, a pH 4,5. Esta concentração, quando aplicada na estação de tratamento de efluentes da empresa, promoveu redução de 97,5% na concentração de DBO_5 e DQO, bem como reduções de fósforo total, sólidos suspensos, ferro e zinco superiores a 98,5%, dentre outros parâmetros. Assim, foi possível adequar todos os parâmetros do efluente gerado na proteção superficial de aço carbono para o lançamento em águas superficiais do RS, o que permite inferir que o cloreto férrico é um agente coagulante promissor para o tratamento de efluentes de indústrias de manufatura de peças agrícolas e automotivas.

PHYSICAL-CHEMICAL TREATMENT OF EFFLUENTS GENERATED IN THE SURFACE PROTECTION OF CARBON STEEL IN AGRICULTURAL AND AUTOMOTIVE PARTS INDUSTRY

ABSTRACT

The rapid growth of industries in the last decades has led to an increase in the generation and diversification of effluents. Therefore, there is a need to seek alternatives for the treatment of liquid effluents, influenced by legal requirements and the impacts related to their release in the environment. In this sense, the present study aimed to evaluate the behavior and the efficiency of different coagulants in the physical-chemical treatment of effluents generated in an industry of manufacture of agricultural and automotive parts of Rio Grande do Sul. Three inorganic coagulants were evaluated: ferric chloride, aluminum sulphate and aluminum polychloride; and an organic coagulant based on tannin, at different dosages and pH values. The tests were carried out in Jar Test, using a settling time of two hours, considering the characteristics of the effluent that delay the agglutination and decantation of the colloids. The ferric chloride coagulant showed the best results for color removal and turbidity, respectively, of 89.8% and 94.4%, for the dosage of 1.6 ml.L⁻¹ and pH 4.5. Furthermore, after characterization of the crude effluent studied and the choice of ferric chloride as the best coagulant, it was also evaluated its efficiency in the reduction of other parameters established in Resolution CONSEMA nº 355/2017, such as BOD₅, COD, phosphorus, nickel and total iron, having obtained results with removals of 97.5, 97.5, 98.5, 92.3 and 99.9%, respectively. Thus, the physical-chemical treatment, adapted to the characteristics of the effluent generated in the industry, proved to be efficient in minimizing impacts for the discharge of the effluent into surface water bodies.

Keywords: Metalworking Industry. Liquid effluents. Coagulation/flocculation. Physico-chemical parameters.

REFERÊNCIAS

APHA. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**. 22th Edition. American Public Health Association. American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC, 2012.

AZEVEDO NETTO, J. M. **Técnica de abastecimento e tratamento de água**. v. 2. Ed. CETESB, São Paulo. 1987.

CAMPOS, S. X.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E. M.; **Influência das Características das Substâncias Húmicas na Eficiência da Coagulação com Sulfato de Alumínio**. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10. n. 3. p. 194 - 199, 2005.

CARDOSO, M. **Efeito do tipo de coagulante na produção de lodo de estação de tratamento de água**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. v. 5. E-papers, Rio de Janeiro, 2008.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1. p. 79 – 91, 2014.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Apostila (Efluentes Industriais). Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ. 81 p. 2004.

LIBÂNIO, M.; PEREIRA, M. M.; VORCARO, B. M.; REIS, R. C. dos.; HELLER, L. **Avaliação do emprego de sulfato de alumínio e do cloreto férrico na coagulação de águas naturais de turbidez média e cor elevada**. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Trabalhos Técnicos. Rio de Janeiro, ABES. p. 9. 1997.

LUNARDI, M. M.; SANTOS, F. A.; CANTELLI, M. **Tratamento de efluente de indústria metalúrgica com o uso de biosorventes naturais para remoção de metais pesados**. In: X Salão de iniciação científica – PUCRS. 2009.

MACÊDO, J. A. B. Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas. 2º ed. Belo Horizonte, MG. 358 p., 2003.

MAGNAN, R. B. **Análise da viabilidade técnica e financeira da substituição do coagulante cloreto férrico por policloreto de alumínio durante o processo físico-químico no tratamento de efluente de abatedouro avícola**. 53 f. Trabalho de conclusão de curso. Passo Fundo, 2010.

MARTINS, H. C. **Estudo Sobre os Processos de Coagulação, Floculação e Decantação em Efluentes Oriundos de Usina Canavieira**. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014.

MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECON, P. R.; BRASIL, M. S.; MUDADO, C. S. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola**. Jaboticabal, v. 27, n. 2, p.544 – 551, 2007.

NEVES, T. A. **Tratamento físico-químico dos Efluentes líquidos da produção de Biodiesel metílico em regime de Funcionamento contínuo e batelada**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Ambiental) Universidade Federal de Mato Grosso, 2011.

PEDROSO, W. M. **Otimização de estação de tratamento de esgoto industrial de uma indústria metalúrgica. Estudo de caso da Volkswagen - São Bernardo do Campo – SP**. 99 f. Dissertação (Mestrado em Processos químicos e bioquímicos). Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, 2009.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETO, J. M. de. **Tratamento de Água: Tecnologia atualizada**. 7 ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 332 p. 2007.

RÔLA, A. K. K.; CASTRO, G. M. de; SANTANA, H. F.; SOUZA, J. J. L. L. de; SILVA, D. J. Avaliação da eficiência de coagulantes comerciais para aplicação em sistemas de tratamento de água. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 02, n. 03, p. 14 – 33, 2016.

ROSALINO, M. R. R. **Potenciais Efeitos da Presença de Alumínio na Água de Consumo Humano**. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2011.

SANTOS, H. R. **Aplicação de coagulantes no afluente de reator anaeróbio de leite expandido alimentado com esgoto doméstico**. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SCHOENHALS, M.; SENA, R. F.; JOSÉ, H. J. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos. **Engenharia Ambiental**, v. 3, n. 02, p. 05 – 024, 2006.

SCHUMACHER, M. V.; BRUN, E. J.; RODRIGUES, L. M.; SANTOS, E. M. dos. Retorno de nutrientes via deposição de serapilheira em um povoamento de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) no Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Árvore**, v. 27, n. 6, p. 791-798. 2003.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**, v. 29, n. 02, p. 19 - 26. 2004.

SOUSA, B. L. **Tratamento de efluentes líquidos oriundos de processos industriais com tintas, resinas e vernizes, visando seu reuso**. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Tecnologia em Processos Químicos. Faculdade de Pindamonhangaba, 2014.

TONI, J. C. V.; IMAMURA, K. B.; LIMA, T. H. S. Caracterização física e química dos efluentes líquidos gerados na indústria alimentícia da região de Marília, SP. **Revista Analytica**, n. 69, p. 58 - 66. 2014.

VAZ, L. G. L.; KLEN, M. R. F.; VEIT, M. T.; SILVA, E. A. da.; BARBIERO, T. A.; BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes Agentes coagulantes na remoção de cor e Turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, n. 04, p. 45 - 54. 2010.

VERMA, S; PRASAD, B; MISHRA, I. M. Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 1055 - 1064. 2009.