

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Daniele Ribeiro

REMOÇÃO DE CARGA ORGÂNICA POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E
ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO EM EFLUENTE INDUSTRIAL DE EMPRESA
METALMECÂNICA PRODUTORA DE AR CONDICIONADOS

Porto Alegre

2019

REMOÇÃO DE CARGA ORGÂNICA POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO EM EFLUENTE INDUSTRIAL DE EMPRESA METALMECÂNICA PRODUTORA DE AR CONDICIONADOS

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Porto Alegre, 30 de abril de 2019

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Liliana Amaral Féris
(UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Prof. Dr. André Camargo de Azevedo
(UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Dra. Ana Cristina Curia
(UNISINOS – Universidade do Vale dos Sinos)

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

Todo o esforço tem a sua recompensa

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, seus professores e funcionários, pela completa estrutura oferecida na qualidade de ensino, recursos e serviços.

Ao Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider pela orientação, dedicação, apoio e ensinamentos prestados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores Dr. André Camargo de Azevedo, Dra. Ana Cristina Curia e Dra. Liliana Amaral Féris pelas valiosas contribuições.

Ao meu marido Arthur Azevedo Sfreddo pela paciência, amor e entusiasmo; a minha mãe pela educação e dedicação integral com os filhos, ao Jorge e aos meus irmãos (Vincius, Daniel, Cristiano e Clarissa) por tornar a vida mais leve e ao meu pai que mesmo em memória me guiou em toda esta dissertação.

Ao meu colega de trabalho Antônio Karsburg pelo esforço e dedicação para que os experimentos dessem certo e a Midea Carrier em nome do gerente industrial Ranieri Calza em acreditar nos resultados.

Aos demais familiares e amigos.

Dedico este trabalho.

Daniele Ribeiro

RESUMO

Na produção de ar condicionados os processos envolvendo o aço - galvanização, tratamento de superfície e a pintura eletrostática - resultam na geração do efluente industrial com significativa carga orgânica e de metais. O tratamento convencionalmente empregado é por coagulação/floculação. O atendimento ao parâmetro Demanda Química de Oxigênio (DQO) na saída do efluente tratado tem sido o maior desafio para o atendimento ao limite legal de emissão exigido pelo órgão ambiental. Assim, o objetivo deste trabalho foi promover uma maior remoção da carga orgânica (DQO) com o uso de carvão ativado como um processo adicional ao atualmente empregado. Caracterizou-se o carvão ativado e determinaram-se as condições ideais para o tratamento. Em laboratório estudou-se o tratamento prévio por aeração do efluente em um sistema recirculação fechado com aeração via venturi com e sem a adição de carvão ativado em pó (CAP). Investigaram-se condições experimentais como a concentração de CAP, tempo de adsorção e pH do meio. Avaliou-se também a adição de carvão ativado granulado (CAG) como uma etapa complementar ao processo físico-químico de coagulação/floculação. Em planta industrial, aplicou-se o tratamento definido em escala laboratorial e monitorou-se a qualidade do efluente final. Os resultados demonstraram que a aeração prévia do efluente não resultou em ganhos significativos na eficiência global de remoção de DQO. Contudo, a adição CAP nesta etapa resultou em um aumento de 12% na eficiência de remoção da carga orgânica. Na investigação das melhores condições operacionais estabeleceu-se a concentração de 0,5 g.L⁻¹ de CAP, um tempo de 4 horas de adsorção e pH entre 7,5 a 9,0. Estes resultados mostraram-se essenciais para a continuidade do estudo em escala industrial que ao longo do período de testes manteve com uma eficiência média de remoção de DQO de 77% com o ganho comprovado de 12% quando comparado com o tratamento utilizado originalmente. Essa ação garantiu uma maior estabilidade operacional na remoção de carga orgânica observada através da análise estatística de capacidade de processo. Alguns ajustes operacionais foram necessários para garantir a efetiva remoção do CAP do meio líquido, como o aumento da dosagem de policloreto de alumínio (PAC). A integração dos processos de adsorção com o processo de coagulação/floculação atendeu a todas as condições de lançamento do efluente estabelecidas pelo órgão ambiental em termos de carga orgânica e concentração de metais. Adição de CAP ao processo aumentou a geração de lodo, mas isso não se mostrou impeditivo em termos operacionais e de custos.

Palavras Chave: ar condicionado, tratamento de efluentes, adsorção, coagulação, floculação, carvão ativado em pó, demanda química de oxigênio.

ABSTRACT

In the production of air conditioning processes involving steel - galvanizing, surface treatment and electrostatic painting - result in the generation of industrial effluent with significant organic and metal load. The conventionally employed treatment is by coagulation / flocculation. The compliance with the Oxygen Chemical Demand (COD) parameter at the outlet of the treated effluent has been the greatest challenge to comply with the legal emission limit required by the environmental agency. Thus, the objective of this work was to promote a greater removal of organic load (COD) with the use of activated carbon as an additional process to the one currently used. The activated charcoal was characterized and the ideal conditions for the treatment were determined. In the laboratory, the pretreatment was studied by aeration of the effluent in a closed recirculation system with aeration via venturi with and without the addition of activated carbon powder (CAP). Experimental conditions such as CAP concentration, adsorption time and pH of the medium were investigated. The addition of granulated activated carbon (CAG) was also evaluated as a complementary step to the physical-chemical process of coagulation / flocculation. In an industrial plant, the treatment defined in laboratory scale was maintained for 10 batch, and the quality of the final effluent was monitored. Previous effluent aeration studies did not result in a significant gain in the overall COD removal efficiency. However, the CAP addition in this step resulted in a gain of 12% in the organic charge removal efficiency. In the investigation of the best operational conditions the concentration of 0.5 g.L⁻¹ of CAP was established, at a time of 4 hours of adsorption and pH between 7.5 to 9.0. These results were found to be essential for the continuity of the industrial-scale study which, over the trial period, maintained a mean treatment efficiency of 77% with a proven gain of 12% when compared to the original treatment. This action ensures greater operational stability of the process in the organic load removal observed through the statistical analysis of process capacity. Some operational changes were necessary to ensure the effective removal of CAP added to the process, such as increased aluminum polychloride (PAC) dosage. The effluent met all the conditions of launch established by the environmental organ in terms of organic load and concentration of metals. Addition of CAP to the process increased the generation of sludge, but this did not prove to be an impediment in operational and cost.

Keywords: air conditioning, effluent treatment, adsorption, coagulation, flocculation, activated carbon powder, chemical oxygen demand.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Manufatura do ar condicionado	23
Figura 2. Mecanismo simplificado de formação da camada de fosfato de zinco sobre o aço carbono.	24
Figura 3. Mecanismo simplificado de formação da camada nanocerâmica.	25
Figura 4. Tratamento de superfície nanocerâmico.	27
Figura 5. Tratamento convencional do efluente industrial.	28
Figura 6. Fluxograma do processo do tratamento de efluente industrial.....	31
Figura 7. Estação de tratamento de efluentes (ETE).	31
Figura 8. Modelo da dupla camada elétrica e dos planos de adsorção.	34
Figura 9. Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes.	38
Figura 10. Processos de adsorção e absorção, definição de sorvente, sorvato e soluto.	41
Figura 11. Representação esquemática das forças intermoleculares em um sólido adsorvente.	42
Figura 12. Diagrama esquemático do processo de produção do carvão ativado.	55
Figura 13. Estrutura porosa dos carvões ativados.	56
Figura 14. Questionário aplicado na pesquisa.	60
Figura 15. Fluxograma do estudo de tratamento de efluente por adsorção.	66
Figura 16. Primeiro conjunto de experimentos (sem tratamento prévio com CAP).	68
Figura 17. Segundo conjunto de experimentos (com tratamento prévio com CAP).	68
Figura 18. Sistema de aeração do efluente industrial.	69
Figura 19. Tratamento do efluente industrial com tratamento prévio por adsorção com CAP seguido de processo de coagulação/floculação.	74
Figura 20. Operacionalização do estudo em planta industrial do tratamento do efluente com adsorção de CAP.	75
Figura 21. Resultados da pesquisa em 20 empresas do segmento fabril de ar condicionados sobre a técnica de tratamento realizado no efluente industrial.	79
Figura 22. Sequência de 26 resultados da DQO do efluente industrial tratado quando a ETE tratava o efluente somente pelo método de coagulação/floculação.	80
Figura 23. Curva para determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) pelo método dos 11 pontos para o CAP comercial da Matryx.	82
Figura 24. Remoção de DQO considerando as diversas concepções de tratamento do efluente da produção de ar condicionados.....	83

Figura 25. Geração de lodo considerando as diversas concepções de tratamento do efluente da produção de ar condicionados	84
Figura 26. Remoção de DQO em função da quantidade de CAP com pH inicial de 9 com agitação de 1 hora	86
Figura 27. Remoção de DQO em função do tempo de contato do CAP, pH do efluente bruto em 8,9	88
Figura 28. Remoção de DQO em função do pH.....	90
Figura 29. Remoção do alumínio (limite legal em 10 mg. L ⁻¹) em função do pH, alumínio inicial de 9,71 mg. L ⁻¹ , DQO efluente bruto em 805 mg. L ⁻¹ , antiespumante em 0,25 g.L ⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L ⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L ⁻¹ e polímero em 0,35 g.L ⁻¹	91
Figura 30. Remoção do zinco (limite legal em 2 mg. L ⁻¹) em função do pH, zinco inicial de 3,10 mg. L ⁻¹	91
Figura 31. Remoção dos metais em função do pH.	91
Figura 32. Remoção de DQO em função do antiespumante. DQO do bruto 805 mg. L ⁻¹ , antiespumante em 0,25 g.L ⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L ⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L ⁻¹ e polímero em 0,35 g.L ⁻¹	93
Figura 33. Relação entre concentração e a remoção da DQO no efluente bruto.....	97
Figura 34. Relação entre o volume de efluente tratado e a remoção da DQO.	97
Figura 35. Geração de lodo no tratamento industrial com adsorção	98
Figura 36. Resultado do DQO do efluente tratado nos três estágios do estudo industrial.	101
Figura 37. Concentração de alumínio e zinco nos três estágios do tratamento do efluente na indústria	101
Figura 38. Histograma dos resultados da DQO do estudo industrial com adsorção de CAP.	102
Figura 39. Dispersão normal dos resultados do tratamento do efluente industrial em planta industrial sem adsorção de CAP.	104
Figura 40. Dispersão normal dos resultados do tratamento do efluente industrial em planta industrial com adsorção de CAP.	104
Figura 41. Dispersão normal dos resultados do tratamento do efluente industrial em planta industrial com e sem adsorção de CAP.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre o sistema de fosfatização e o nanocerâmico.....	26
Tabela 2. Composição dos produtos químicos usados no tratamento de superfície.....	27
Tabela 3. Parâmetros legais (L.O, CONSEMA E CONAMA) para a disposição do efluente industrial tratado.....	30
Tabela 4. Insumos de precipitação utilizados para o tratamento de efluentes.....	35
Tabela 5. Diferenças entre adsorção física e química.	43
Tabela 6. Estimativa de custos de diferentes adsorventes.....	50
Tabela 7. Materiais adsorventes versus remoção de carga orgânica.	51
Tabela 8. Diâmetro médio de poro e área superficial de adsorventes comerciais.....	52
Tabela 9. Classes orgânicas adsorvidas por carvão ativado.	57
Tabela 10. Comparação entre carvão ativado granular e pulverizado.....	58
Tabela 11. Carvão ativado comercial e sua remoção de carga orgânica.	59
Tabela 12. Empresas do grupo Midea Carrier entrevistadas em junho de 2018.	61
Tabela 13. Empresas concorrentes ou fornecedoras entrevistadas em junho de 2018.....	61
Tabela 14. Composição dos produtos químicos.	62
Tabela 15. Métodos de análises aplicados no monitoramento do efluentes.....	65
Tabela 16. Concentração dos produtos químicos empregadas no tratamento do efluente industrial.....	67
Tabela 17. Escala para a avaliação da capacidade do processo.....	76
Tabela 18. Características dos carvões ativados comerciais em pó (CAP) de três fornecedores. Os estudos de remoção de DQO foram conduzidos em um efluente industrial bruto com 814 mg.L ⁻¹ de DQO e tratamento com antiespumante em 0,25 g.L ⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L ⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L ⁻¹ e polímero em 0,35 g.L ⁻¹ na frequência de uma amostragem.....	81
Tabela 19. Resultados do tratamento convencional com e sem aeração e adsorção do efluente oriundo da produção de ar condicionados.	83
Tabela 20. Remoção de DQO em função da quantidade de CAP com pH inicial em 9, DQO bruto em 487 mg. L ⁻¹ , 0,25 g. L ⁻¹ de antiespumante com agitação de 1 hora e tempo de contato do CAP de 1 hora.	85
Tabela 21. Remoção de DQO em função do tempo de residência com CAP (0,5 g.L ⁻¹), pH inicial em 8,9, 0,25 g. L ⁻¹ de antiespumante com agitação de 1 hora.....	87

Tabela 22. Variação do pH após diferentes etapas do tratamento de efluente em três amostras, DQO efluente bruto em 805 mg. L ⁻¹ , antiespumante em 0,25 g.L ⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L ⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L ⁻¹ e polímero em 0,35 g.L ⁻¹	89
Tabela 23. Remoção do DQO em função do pH do efluente industrial, DQO efluente bruto em 805 mg. L ⁻¹ , antiespumante em 0,25 g.L ⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L ⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L ⁻¹ e polímero em 0,35 g.L ⁻¹	89
Tabela 24. Remoção de DQO em função do antiespumante. DQO do bruto 805 mg.L ⁻¹ , antiespumante em 0,25 g.L ⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L ⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L ⁻¹ e polímero em 0,35 g.L ⁻¹	92
Tabela 25. Resultados do efluente industrial com tratamento convencional.	94
Tabela 26. Resultados do efluente industrial com tratamento convencional e com adsorção..	95
Tabela 27. Caracterização do lodo em relação a periculosidade (NBR 10.004 (2004)) proveniente do efluente tratado com adsorção.	99
Tabela 28. Resultados do efluente industrial com tratamento convencional com adsorção com redução de 20% na concentração de antiespumante e CAP.....	100
Tabela 29. Remoção de Alumínio e Zinco em relação ao Efluente Bruto.....	102
Tabela 30. A avaliação da capacidade do processo para remoção de DQO em planta industrial conforme histórico e nas três etapas de tratamento do efluente: com e sem CAP e otimizado.....	103
Tabela 31. A avaliação da capacidade do processo para remoção de alumínio e zinco em planta industrial nas etapas de tratamento do efluente: com e sem CAP.....	105
Tabela 32. Consumo e custos do tratamento convencional e com adsorção de CAP.	106

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CAG – carvão ativado granular
CAP – carvão ativado em pó
CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente
COT – carbono orgânico total
Cp – capacidade de processo
DBO – demanda bioquímica de oxigênio
DQO – demanda química de oxigênio
EEE – eletroeletrônico
EQUIP. - equipamentos
ETE – estação de tratamento de efluentes
L.O – licença operacional
LS – limite superior
LEI – limite de especificação inferior
pH – potencial hidrogeniônico
PAC – policloreto de alumínio

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	12
SUMÁRIO.....	13
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. POLUIÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS	18
2.2. INDÚSTRIA METALMECÂNICA (EQUIP. ELETROELETRÔNICOS)	20
2.3. PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE AR CONDICIONADOS DA EMPRESA EM ESTUDO	21
2.3.1. Tratamento de superfície	23
2.3.2. Efluente Industrial.....	27
2.4. TÉCNICAS DE TRATAMENTO DO EFLUENTE INDUSTRIAL	32
2.4.1. Cogulação.....	32
2.4.2. Floculação	35
2.4.3. Separação sólido líquido	38
2.4.4. Adsorção.....	39
2.4.5. Sólidos adsorventes.....	47
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	60
3.1. APLICAÇÃO DE QUESTIONÁRIO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE EM INDÚSTRIAS DE AR CONDICIONADOS	60
3.2. EFLUENTE INDUSTRIAL.....	61
3.3. PRODUTOS QUÍMICOS	62
3.4. SÓLIDO ADSORVENTE.....	63

3.5.	DETERMINAÇÃO DA CARGA ORGÂNICA (DQO) E DEMAIS PARÂMETROS	64
3.6.	ESTUDO DO TRATAMENTO DO EFLUENTE INDUSTRIAL.....	65
3.6.1.	Caracterização da eficiência da ETE.....	66
3.6.2.	Estudos em laboratório para definição de uma nova concepção de tratamento.....	67
3.6.3.	Estudo das condições ideais para adsorção em laboratório.....	70
3.6.4.	Estudo em planta industrial.....	72
3.7.	TRATAMENTO ESTATÍSTICO	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1.	APLICAÇÃO DO QUESTIONÁRIO	78
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL TRATADO	79
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE	80
4.4.	ESTUDOS EM LABORATÓRIO PARA DETERMINAÇÃO DE UMA NOVA CONCEPÇÃO DE TRATAMENTO	82
4.5.	IDENTIFICAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO	85
4.5.1.	Determinação da concentração de sólido adsorvente.....	85
4.5.2.	Determinação do tempo de residência	86
4.5.3.	Efeito do pH ideal.....	88
4.5.4.	Determinação da influência do antiespumante.....	92
4.6.	ESTUDOS EM PLANTA INDUSTRIAL	93
4.7.	ANÁLISE DOS DADOS POR CONTROLE ESTATÍSTICO DE PROCESSO	100
4.8.	ANÁLISE PRELIMINAR ECONÔMICA	106
5	CONCLUSÕES	108
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	110
7	REFERÊNCIAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento da população ligado ao rápido desenvolvimento tecnológico, especialmente no final do século XX, aumentou muito a capacidade do homem de produzir bens que, por sua vez, tem melhorado seu padrão de vida. Por outro lado, todo este desenvolvimento também gerou fenômenos secundários, como o maior consumo dos recursos naturais e a degradação dos mesmos causados pela geração de poluentes, atraindo a atenção e atuação de muitas entidades pesquisadoras e protetoras do meio ambiente.

Um dos recursos de grande preocupação ambiental é a água, por ser essencial para o desenvolvimento humano e para os demais seres do planeta. Neste contexto, é de fundamental importância que se busque o uso racional dos recursos hídricos. Torna-se então necessária uma reformulação nos conceitos de uso e reuso de águas, bem como efetividade no tratamento de despejos domésticos e industriais. O gerenciamento adequado dos efluentes aparece como indispensável no que diz respeito à minimização dos impactos ambientais.

As indústrias do setor metalmeccânico geram grandes volumes de efluentes, muitas vezes contaminadas por resíduos sólidos, poeiras, produtos químicos, óleos e graxas e íons tóxicos provenientes do processo produtivo (HARTINGER, 1994). O alto volume de efluentes gerados exige o desenvolvimento de técnicas que visem a degradação, remoção ou até mesmo recuperação desses poluentes, a fim de que as atividades industriais não interfiram no equilíbrio ambiental.

No universo do meio industrial, estão as empresas produtoras de equipamentos eletroeletrônicos, entre as quais se enquadram os ar condicionados. Esses equipamentos têm como base estrutural o aço que recebe um revestimento de conversão, chamado de tratamento de superfície, tratamento anticorrosivo e preparatório para a aplicação da tinta em pó. O revestimento de conversão é uma camada inorgânica formada sobre a superfície de um metal a partir da imersão ou aspersão de uma solução aquosa contendo os íons que se deseja precipitar sobre a superfície. Durante este processo, a camada de óxido natural na superfície do metal é dissolvida e os demais íons da solução iniciam o crescimento do revestimento de conversão (STROMBERG, 2006).

A utilização de soluções ácidas de hexafluor-zircônio para a formação da camada de conversão surgiu no início do século XXI, chamado de nanocerâmico, e tornou-se um processo alternativo e ambientalmente melhor (VERDIER, 2006). O processo nanocerâmico utiliza produtos compostos de sais alcalinos, tensoativos e sequestrantes que são aplicados por aspersão à água na superfície metálica com o objetivo de agir como desengraxante de óleo e

sujidades provenientes das operações de manufatura ou oleamento de usina, obtendo-se, assim, uma superfície limpa que facilita a formação da camada de conversão anticorrosiva. Conseqüentemente a água resultante deste processo é um fluido concentrado em metais, carga orgânica, sujidades, além dos próprios produtos químicos usados no tratamento, sendo descartada dos tanques de tratamento de superfície quando estes não atendem mais as especificações de qualidade do produto. Essa água, proveniente do tratamento de superfície, que constitui o efluente industrial, deve ser tratada de forma a atender os limites legais de descarte para o meio ambiente.

A remoção dos metais ocorre de maneira eficiente durante o tratamento convencional por coagulação/floculação do efluente industrial por duas razões: a quantidade de metais removidos das chapas metálicas durante o tratamento de superfície é baixa, visto que a matéria prima é proveniente de chapas tratadas (galvanizadas) e o processo de tratamento por coagulação/floculação mostra-se efetivo na remoção de metais. Por outro lado, a carga orgânica deste efluente industrial oscila com o volume de produção e com o tempo de armazenamento da água utilizado no tratamento de superfície. Isso porque, com a redução do consumo de água, através do reaproveitamento de parte da água no processo industrial, medida ambientalmente correta, há uma diminuição drástica de descarte e, conseqüentemente, um aumento da concentração da carga orgânica no efluente final. A alta concentração de carga orgânica é o principal entrave para o descarte de efluente industrial dentro dos limites legais.

A aplicação de processos anteriores ou posteriores ao tratamento convencional do efluente industrial, chamados de processos complementares, são alternativas potenciais para a melhoria da qualidade do efluente a ser descartado. Uma possibilidade é a utilização do processo de adsorção com o uso de carvão ativado, adsorvente comercial de fácil acesso e aquisição, que tem sido tradicionalmente aplicado a remoção de odor, gosto, coloração e poluentes residuais da água. A maioria dos estudos usando o carvão ativo para remoção de poluente utiliza a forma granular (CAG) em função de sua funcionalidade adaptável para o contato contínuo. Contudo, a área superficial suscetível para remoção de poluentes é drasticamente menor. Por sua vez, o carvão ativado pulverizado (CAP) apresenta uma maior capacidade de adsorção, mas a separação do material após o contato com o efluente necessita de soluções (TCHOBANOGLOUS et al., 2003; WORCH, 2012).

Neste estudo, a remoção de compostos orgânicos foi monitorada pelo parâmetro DQO. Avaliou-se em laboratório as seguintes situações: (a) o uso de CAP, em um sistema de recirculação fechada com aeração via venturi, como uma etapa de tratamento preliminar; e (b) o uso de CAG em colunas de leito empacotado como etapa complementar ao processo

convencional. A consolidação do trabalho aconteceu quando resultados obtidos em laboratório foram aplicados na estação de tratamento de efluentes, em escala de produção industrial, a qual foi avaliada através da estatística de capacidade do processo.

Desta forma, o objetivo geral deste trabalho foi promover uma maior remoção da carga orgânica (DQO) do efluente industrial de uma empresa metalmeccânica do setor de equipamentos eletroeletrônicos (ar condicionados) com o uso de carvão ativado como um processo adicional ao sistema de coagulação/floculação atualmente empregado para atender na íntegra aos padrões legais de lançamento de efluentes.

Os objetivos específicos foram os seguintes:

- elaborar e aplicar um questionário a fim de avaliar como está sendo feito o tratamento dos efluentes por vinte empresas de mesmo segmento;
- avaliar o desempenho da estação de tratamento de efluentes da empresa produtora de ar condicionados alvo deste estudo em termos de remoção de metais (alumínio e zinco) e carga orgânica (DQO);
- caracterizar três amostra de carvão ativado em pó (CAP);
- definir o melhor tratamento preliminar ou complementar ao convencional considerando as seguintes opções: aeração do efluente em um sistema de recirculação fechado com aeração via venturi com e sem a adição de carvão ativado em pó (CAP) antecedente ao tratamento convencional, ou a adição de carvão ativado granulado (CAG) como meio filtrante ao final do tratamento;
- determinar as condições ideais de concentração do adsorvente, tempo de residência, pH do meio e a interferência do antiespumante no processo de adsorção de carga orgânica com CAP;
- aplicar as condições anteriormente definidas no tratamento do efluente em planta industrial em uma série de bateladas consecutivas, avaliando estatisticamente a capacidade do processo em termos de remoção de carga orgânica e metais (alumínio e zinco).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados tópicos provenientes da literatura especializada que fundamentam o trabalho realizado, tais como a poluição dos recursos hídricos; a caracterização da indústria metalmeccânica com enfoque na indústria de eletroeletrônicos; o detalhamento do processo industrial com ênfase no tratamento de superfície das peças metálicas resultando na geração do efluente industrial e as técnicas de tratamento de efluente industrial por coagulação/floculação, separação sólido líquido e adsorção.

2.1. POLUIÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS

A água é um constituinte importante do planeta, pois é necessária na manutenção das funções metabólicas e para todas as reações físico-químicas e biológicas dos organismos (GOMES e CLAVICO, 2005).

Os sistemas aquáticos são capazes de absorver certa quantidade de poluição sem que isso lhes cause prejuízos, no entanto, quando ultrapassado o seu limite de autodepuração há danos à vida animal e vegetal (BOAVIDA, 2001).

Segundo GALVAN et al. (2006), a proteção dos mananciais hídricos no Brasil não vem ocorrendo, conseqüentemente as bacias hidrográficas brasileiras apresentam alterações nas suas características naturais.

As principais atividades antrópicas que afetam os recursos hídricos são:

- O alto grau de urbanização aliada à falta de ações de saneamento básico, particularmente aquelas relacionadas com a coleta e tratamento de lixo e esgotos domésticos; (PASTOR e HERNÁNDEZ, 2012; ZHAO et al., 2010; PAGLIOSA et al., 2005);
- Os despejos das indústrias químicas, têxtil, de papel, curtumes, alimentícia, metalmeccânica, entre outras. Dentre as espécies contaminantes tem-se: espumantes, detergentes, solventes, produtos ácidos e básicos, amidos, compostos nitrogenados, corantes, aminoácidos, ésteres, fenóis, óleos de origem animal, metais, carboidratos e hidrocarbonetos. (FÉRIS et al., 2005; PERES, 2005); e
- O aumento da produção agrícola que exige uma maior carga de fertilizantes e agrotóxicos, os quais são transportados pelas águas, através do escoamento superficial, chegando aos corpos hídricos.

O resultado final é um alastramento da poluição não só em rios, riachos, lagos e ao longo das praias, mas também em águas subterrâneas (lençóis freáticos) (FURTADO e KONIG, 2008).

A tendência é a implantação de sistemas para a diminuição no consumo, tratamento e reciclagem da água nos diferentes processos produtivos. Os sistemas de tratamento dos efluentes, integrados ao processo de geração, objetivam ao final uma economia de custos (COELHO et al., 1997; LU e LEUNG., 2003).

O reuso da água surge como uma inteligente alternativa, que vem recebendo cada vez mais investimentos. Muitas vezes, como no caso do Brasil, o reuso não é aplicado de forma eficaz. Deve-se observar o tipo de aplicação da água para que se possa dar o tratamento adequado. A aplicação de técnicas como troca iônica, adsorção, processos de separação por membranas e eletrodialise geram efluentes que possuem características que atendem a reutilização em processos industriais, irrigação agrícola e alguns fins domésticos menos exigentes. Essa prática pode trazer benefícios econômicos, ambientais e sociais (DUTRA et al., 2011).

A legislação ambiental para lançamento de efluentes líquidos e qualidade das águas de corpos receptores é essencial para o controle da poluição, tanto em nível do poluidor quanto dos órgãos ambientais (VON SPERLING, 1998). De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução 430, de 13 de maio de 2011, Art. 4º, parágrafo V, efluente é o termo utilizado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos. Os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, atendendo a padrões de emissão previstos em legislações específicas.

A poluição proveniente dos efluentes industriais está ligada às matérias-primas e aos insumos utilizados no processo produtivo, onde é possível encontrar metais pesados, detergentes, óleos e outros poluentes (CURIA, 2003). Estes efluentes só podem ser lançados no corpo receptor mais próximo após o tratamento e devem ser monitorados conforme a legislação vigente. Em âmbito nacional, os padrões de lançamento dos efluentes são estipulados pela Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011, em conjunto com a Resolução CONSEMA nº 355, de 13 de julho de 2017 do Rio Grande do Sul. A licença de operação define os parâmetros a serem monitorados bem como a periodicidade das coletas, entre outros itens relevantes do sistema.

Várias tecnologias de tratamento de efluente vem sendo utilizadas para a redução da carga orgânica que é um dos contaminantes principais das águas residuais industriais (EL-

NAAS et al., 2009). Essa carga orgânica normalmente é uma combinação de carbono, hidrogênio e oxigênio agregados ao nitrogênio em alguns casos (METCALF e EDDY, 2003). Em geral as análises utilizadas para medir a quantidades de matéria orgânica incluem a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO) e o carbono orgânico total (COT).

2.2. INDÚSTRIA METALMECÂNICA (EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS)

A participação da indústria no cenário econômico brasileiro é representada por 7,1% do Produto Interno Bruto (PIB). No cenário do Estado do Rio Grande do Sul representa 23% do PIB. Entre os segmentos industriais que compõem o setor metalmeccânico, se destacam, tanto em nível nacional como regional, a indústria de veículos automotores, de máquinas e equipamentos, metalúrgica e de produtos de metal. O percentual da transformação industrial no Estado é de 16% e em nível federal é de 11,4%, perdendo somente para a indústria da construção civil (CNI, 2016).

O setor metalmeccânico é composto por um arranjo de processos produtivos, exercidos de forma distinta entre as unidades fabris do setor, dependendo do segmento industrial para o qual esses processos se destinam, bem como das características requeridas ao produto manufaturado. Em pesquisa realizada com representantes de indústrias do setor metal mecânico, alocadas no Estado do RS, as matérias primas de uso mais citado, em ordem decrescente, foram: aço de diferentes tipos, ferro, cobre, plástico e alumínio. As empresas desses ramos transformam metais nos mais diversos tipos de produtos: máquinas, estruturas metálicas, tubulações, matrizes, equipamentos eletroeletrônicos, entre outros, além de fazerem a instalação e a manutenção de máquinas e equipamentos industriais (FIERGS,2011).

Devido aos avanços tecnológicos (OECD, 2002; ONU), a produção de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) emergiu no setor industrial como um dos crescimentos mais rápidos (WAGNER,2009; HISCHIER et al.,2005; GOOSEY,2004). Este crescimento tem alterado significativamente os padrões de consumo das sociedades modernas, fazendo parte da vida cotidiana. Contudo, constata-se também rápido aumento das quantidades de resíduos de equipamentos de eletroeletrônicos (REEE). Esta tendência é ainda reforçada pelo tempo de vida decrescente dos produtos, em parte resultado da contínua demanda dos clientes por produtos inovadores (ACHILLAS et al., 2010).

De acordo com Calligaris e Torkomian (2002), a disputa dos setores empresariais pela conquista de mercados passou a demandar, com mais intensidade, a utilização de

tecnologias avançadas, com o objetivo de aumentar a produtividade e melhorar a qualidade dos produtos. A tendência crescente de "consumo verde", que se caracteriza por preferências dos consumidores para produtos ecológicos e sua aceitação em pagar um valor maior para bens ou serviços que causam menos impactos sobre o meio ambiente, também é um poderoso incentivo para tecnologias mais limpas (ACHILLAS et al., 2010).

No setor de linha branca, o processo de fabricação, especialmente de acabamento de superfícies, emprega volumes elevados de água que geram quantidades apreciáveis de efluentes líquidos. Os processos de fosfatização e pintura são os grandes responsáveis pelo impacto ambiental gerado por este setor industrial (DUARTE e JUNIOR, 2001). Neste cenário, as indústrias deparam-se com o desafio de integrar ações ambientais aos seus planos de produção e negócio. Assim, a melhoria do desempenho ambiental tem sido perseguida pelas empresas como resposta ao rápido aumento das pressões constantes do mercado (BEZERRA et al. 2007).

A empresa a qual o estudo foi realizado é fruto da união de duas empresas mundiais do mercado: uma líder em produção de eletrodomésticos e outra líder em climatização (fundada pelo inventor do ar-condicionado – Willis Carrier). Em 2011, as duas empresas formaram uma “joint venture” para produzir e distribuir produtos no Brasil, Argentina e Chile, tornando-se assim a maior fabricante de equipamentos de climatização da América Latina. São três fábricas na América Latina, duas no Brasil e uma na Argentina, e mais de 3,5 mil colaboradores. Nos últimos dois anos, a Midea Carrier vendeu mais de 3 milhões de equipamentos em todo Brasil. A empresa conta com um centro de engenharia e pesquisa, responsável pelo lançamento de novas tecnologias que tornam os produtos das marcas cada vez mais inovadores, eficientes, econômicos e ambientalmente sustentáveis (Midea Carrier, 2019).

2.3. PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE AR CONDICIONADOS DA EMPRESA EM ESTUDO

O processo de manufatura do equipamento eletroeletrônico, ar condicionado comercial, base do estudo, se resume nos seguintes processos abaixo descritos:

- Estamparia: as chapas galvanizadas são estampadas através de corte e dobra e seguem para o tratamento de superfície onde estas chapas são preparadas para a pintura eletrostática com tinta em pó. Essas peças prontas quando montadas em forma de gabinetes são a base da estrutura do ar condicionado.

- Tratamento de superfície: após a estampagem, as peças, cobertas com uma camada fina de óleo (que serve para evitar a oxidação no transporte e armazenagem) são expostas aos processos de desengorduramento, enxague, revestimento nanocerâmico e enxague, consecutivamente, com o objetivo de remover o filme de óleo, preparar a peça contra a oxidação e aumentar a eficiência no processo de pintura.

- Pintura: aplicam-se partículas de tinta sobre a superfície por pulverização em cabine hermeticamente fechada num processo a frio com o uso de ar comprimido. A tinta em pó é o principal insumo, sendo necessária a sua troca durante períodos programados em virtude do acúmulo de sujidades, bem como pela sua degradação (U.S. EPA, 1983).

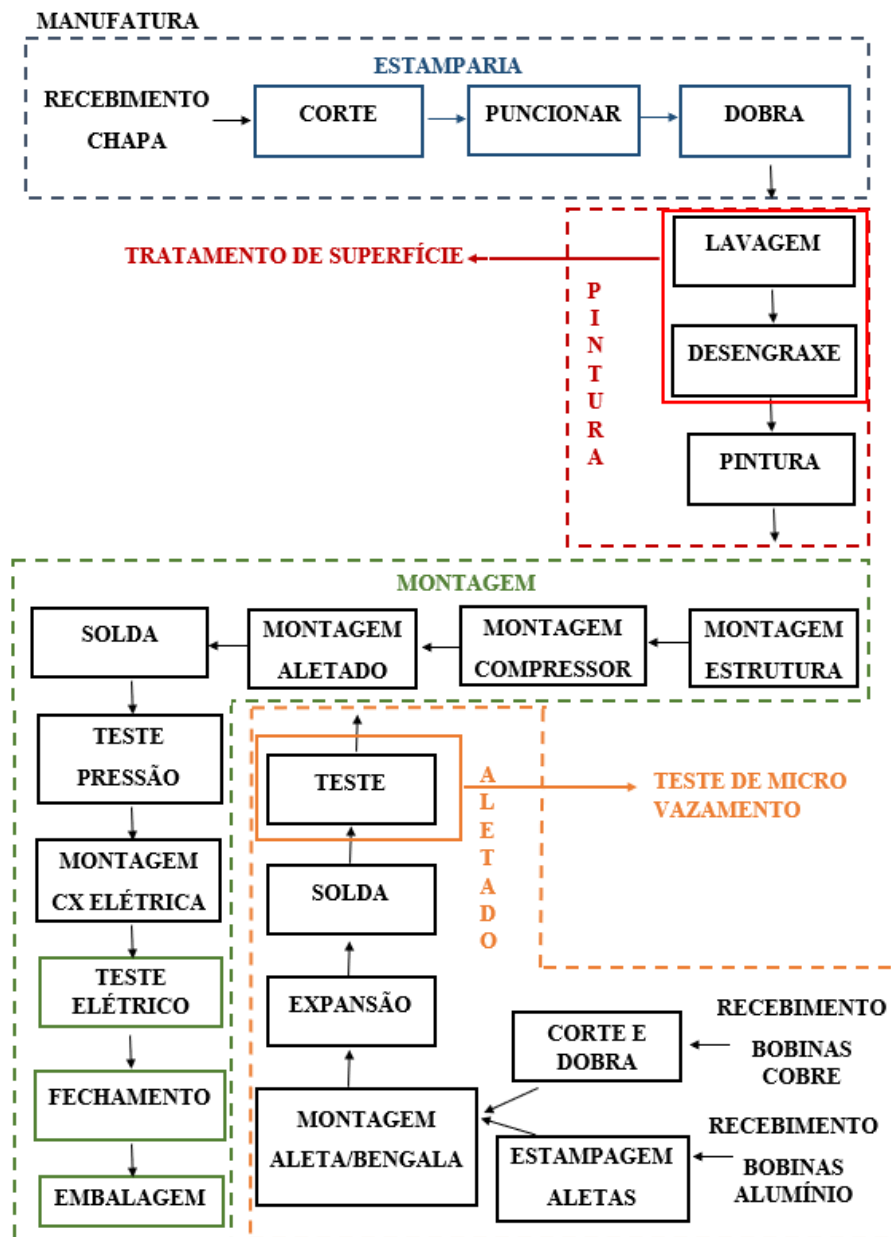
- Isolamento: a peça pintada segue para o processo de isolamento, onde dois compostos químicos reagem para a produção do poliuretano, que servirá de isolamento térmico e acústico para os gabinetes.

- Aletado: é a montagem do feixe de tubulações de cobre ou inox que passa por corte e solda finalizado num trocador de calor que recebe posteriormente o fluido refrigerante. Neste processo estão os tanques de água para o teste de microvazamentos dos aletados e tanques de limpeza das tubulações e peças de acabamento.

- Montagem: a parte metálica em forma de gabinete recebe a montagem dos circuitos eletrônicos (placas, compressores e motores), o aletado e o revestimento térmico e acústico. Nestas etapas ocorre o teste do circuito eletrônico e também é realizada a carga de gás refrigerante no aletado. Podem ser inseridos óleos durante o processo de montagem, bem como solventes e desengraxantes para a sua limpeza. Após os testes o equipamento é embalado. Em resumo, este processo produtivo final é onde se executa o encaixe do conjunto das peças manufaturadas e dos componentes produzidos pelos processos citados anteriormente, dando as dimensões finais ao produto acabado (U.S. EPA, 1983).

O fluxograma do processo industrial está indicado na Figura 1.

Figura 1. Manufatura do ar condicionado



2.3.1. Tratamento de superfície

Um dos grandes problemas que afeta os materiais metálicos é a corrosão. Quando corroídos, esses materiais perdem suas características, têm sua qualidade reduzida tornando-se inadequados para a função que foram designados (DUTRA et al., 2011).

Desta maneira, devido à baixa resistência química apresentada pelos materiais metálicos, torna-se necessário proteger sua superfície. Para isso são utilizadas algumas técnicas de proteção anticorrosiva que promovam a passivação ou polarização do material (BALDIN, 2013).

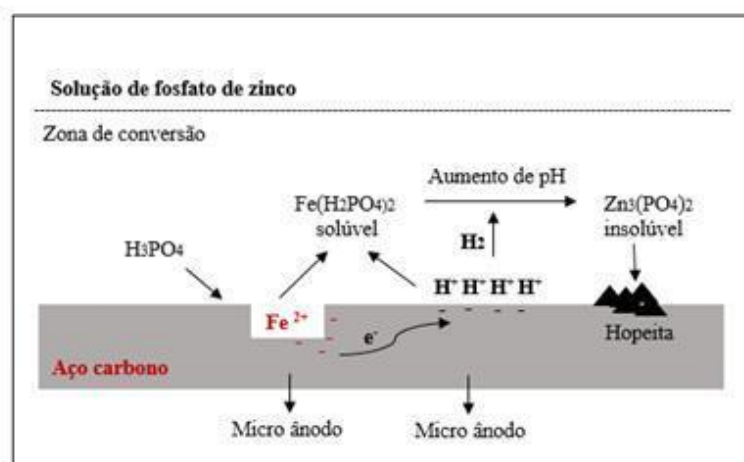
A galvanoplastia tem como técnica mais conhecida e eficiente a zincagem por imersão a quente onde a peça a ser revestida é mergulhada em um banho do metal que dará o revestimento. A peça passa por um processo de desengraxe e decapagem para eliminar substâncias que possam reagir durante o banho, para melhorar a aderência do revestimento à peça e para dissolver e escorificar os resíduos, proporcionando o molhamento efetivo da peça pelo zinco fundido.

Apesar de todos os benefícios trazidos pelo processo galvânico, existe uma grande preocupação quanto aos efluentes lançados por essas empresas devido à toxicidade dos elementos encontrados. Pereira et al. (2010) descrevem que o efluente inorgânico dessas indústrias contém metais tóxicos como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. Segundo Kazemipour et al. (2008), esses metais causam diversos problemas ambientais devido à sua persistência e não biodegradabilidade, podendo causar acúmulo em elementos da cadeia alimentar, trazendo problemas, inclusive, à saúde humana.

A fosfatização é outra técnica de proteção de metais no qual a solução fosfatizante é normalmente constituída por água, ácido fosfórico livre, uma mistura de sais de fosfato de zinco, níquel, ferro ou manganês e agentes oxidantes. A solução com o fosfato pouco solúvel em água deposita-se sobre a superfície metálica sob a forma de finas camadas de cristais. O processo aumenta a área superficial, o que permite uma boa penetração da tinta, melhorando a aderência e a resistência da superfície contra à corrosão.

O mecanismo de formação da camada de fosfato de zinco é explicado na Figura 2.

Figura 2. Mecanismo simplificado de formação da camada de fosfato de zinco sobre o aço carbono.

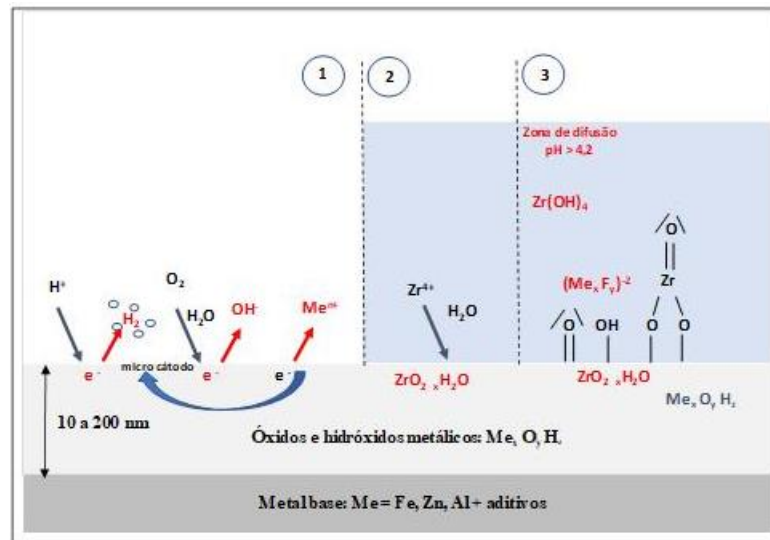


Fonte: (YAMAGUTI, 2012).

Os revestimentos nanocerâmicos que utilizam zircônio e titânio para a formação da camada de conversão (proteção) vêm sendo estudados como uma alternativa (FEDRIZZI et

al., 1997). A técnica utiliza uma composição à base de ácido hexafluorzircônio para produzir uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos, isento de metais e componentes orgânicos, além de utilizar menos água e energia em todo processo. A camada nanocerâmica propicia um revestimento uniforme, aumentando a adesão da tinta e protegendo a superfície metálica contra corrosão (BEZERRA, 2007; MORAES, 2010; ZARO, 2010). A Figura 3 ilustra o mecanismo de formação da camada nanocerâmica.

Figura 3. Mecanismo simplificado de formação da camada nanocerâmica.



Fonte: (REIS, J. C e GRECCO, 2006).

De acordo com Testa (2005), as vantagens da utilização da tecnologia nanocerâmica frente à fosfatização ocorrem no âmbito ambiental e econômico. No âmbito ambiental o banho não precisa ser descartado, somente adicionado reforços. A água dos banhos fica isenta de metais e fósforo e o tratamento da água residual apresenta significativa redução de lodo. No âmbito econômico, o processo nanocerâmico trabalha em geral na temperatura de 60°C, tempo de tratamento reduzido e com menor custo de tratamento do efluente.

Uma comparação entre ambos os processos é apresentada na Tabela 1. O sistema nanocerâmico, frente a fosfatização, tem como objetivos maiores a redução dos custos produtivos, a minimização dos impactos ambientais; o aumento da produtividade; e melhorias na qualidade das peças pintadas com a tinta eletrostática em pó (FERRO e LIMA, 2010).

Tabela 1. Comparação entre o sistema de fosfatização e o nanocerâmico.

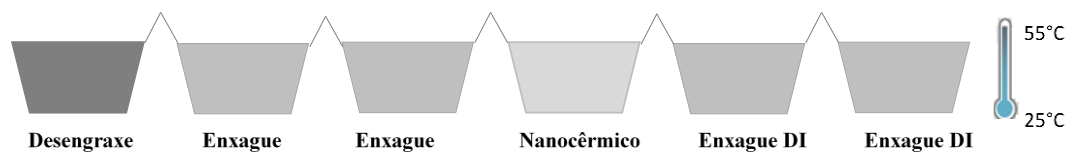
Fosfatização	Nanocerâmico
Principal reagente é o fosfato de zinco	Principal reagente é o ácido hexafluorzircônio
Elevado consumo de água	Baixo consumo de água
Geração de resíduos sólidos (lodo)	Isento de resíduos
Excesso de manuseio de peças	Manuseio reduzido
Tempo de ciclo de processo elevado	Tempo de ciclo de processo reduzido
Elevado índice de reprocessamento	Baixo índice de reprocessamento
Aplicação de pó manual	Aplicação de pó automática
Baixo rendimento de pó	Elevado rendimento na aplicação do pó
Imperfeições no acabamento da pintura	Elevação do padrão de qualidade
Baixo consumo de energia elétrica	Aumento do consumo de energia
Alta dependência operacional	Baixa dependência operacional
Rendimento do pó de 8,5 m ³ .kg ⁻¹ de tinta	Rendimento do pó de 10,5 m ³ .kg ⁻¹ de tinta
Capacidade de 6.500 fogões por dia (3 turnos)	Capacidade de 8.500 fogões por dia (3 turnos)
85 operários para 6.500 fogões dias	57 operários para 6.500 fogões por dia

Fonte: Dados da Pesquisa 2014 (FERRO e LIMA, 2010).

Vários esforços têm sido realizados para reduzir ou abolir os fosfatos dos processos fabris. Estudos foram realizados com uma nova geração de produtos para proteção de ligas, de caráter ambiental mais favorável, como são os casos dos molibdatos, taninos, boratos, polímeros condutores, silanos, terras raras e nanocerâmico (MORAES, 2010).

O tratamento por fosfatização das chapas da empresa em estudo foi abolido desde 2010, passando para o tratamento nanocerâmico. Também foram substituídas as chapas chamadas “pretas”, ou seja, chapas finas de aço carbono comum, pelas chapas galvanizadas que são feitas de aço carbono com revestimento em ambas as faces com uma camada de zinco. Tanto o tratamento quanto o material das chapas metálicas evoluíram tecnicamente e ambientalmente. A Figura 4 mostra o sistema dos tanques (banhos) do processo de tratamento de superfície.

Figura 4. Tratamento de superfície nanocerâmico.



Os produtos químicos usados nas etapas do tratamento de superfície de desengraxe e nanocerâmico são acompanhados do monitoramento de pH, condutividade e temperatura dos banhos. O volume de cada tanque de aço inox revestido é de aproximadamente 12 m³, sendo que a água é proveniente da rede de abastecimento público e adicionada diariamente para a reposição da água evaporada por consequência do aquecimento dos tanques a 60°C. Ao final de cada semana um percentual do volume destes tanques é drenado para a estação de efluentes a fim de renovar o sistema e desconcentrar a água do óleo, metais e produtos químicos.

Os metais removidos são oriundos da composição das chapas metálicas galvanizadas, o óleo é uma mistura de óleo refinado de petróleo e mineral parafínico usado para proteção das chapas metálicas e os produtos químicos são provenientes do tratamento de superfície que por sua vez quando concentrados aumentam a condutividade e concentração de óleo dos banhos aumentando a frequência dos descartes. Segue na Tabela 2 a composição específica de cada produto.

Tabela 2. Composição dos produtos químicos usados no tratamento de superfície.

Composição Química	Desengraxante (%)	Nanocerâmico (%)	Regulador de pH (%)
Hidróxido de potássio	20 a 25	-	-
Hexafluorozirconato de hidrogênio	-	0,2 a 0,5	-
Tetraborato de potássio tetrahidratado	1 a 5	-	-
Dodecanol	1 a 3	-	-
Ácido octenilsuccínico	1 a 2,5	-	-
Ácido nítrico	-	-	5 a 10

2.3.2. Efluente industrial

A geração do efluente industrial foco deste estudo é em grande parte proveniente da renovação dos tanques do tratamento de superfície. Isso ocorre em função da saturação da água por óleo e pelos produtos químicos usados como desengraxante, nanocerâmico e regulador de pH. Apesar da redução do volume de efluentes gerados neste processo ao longo dos anos,

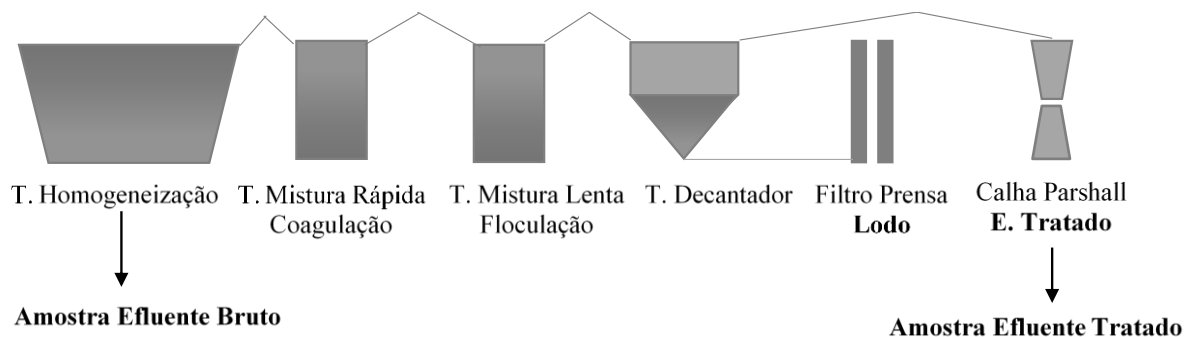
propiciada pela recuperação dos banhos, este sistema apresenta limitações de ciclos para a adequada operação, sendo necessária à sua renovação em períodos programados. A carga de poluentes presente nestas águas residuais geralmente ocorre em níveis elevados (U.S. EPA, 1983).

Em percentuais menores, os volumes complementares, do efluente industrial gerados são provenientes do descarte de água de diferentes operações. Tanques de testes de microvazamentos dos aletados (4 tanques de 2 m³ cada) em função da concentração de óleo desprendida dos aletados em um banho de água a 40°C. Desengraxe das peças e tubulações de cobre num banho de água a 60° C (1 tanque de 4 m³). Manutenção de ferramentas e equipamentos de trabalho com o uso da água para a remoção de óleos, ferrugens, escamas e outras sujidades. Limpeza de superfícies (pisos, equipamentos, etc) onde há o uso frequente de detergentes tensoativos contendo soluções alcalinas e de produtos capazes de realizar a saponificação de gorduras. Purgas das torres de refrigeração que contem biocidas (hipoclorito de sódio) e anticorrosivos para garantirem a qualidade da água circulante.

A presença e concentração dos constituintes químicos que compõem as correntes de águas residuais podem variar de forma expressiva ao longo dos períodos de produção, bem como devido ao tipo e método de uso das matérias primas e insumos.

Os efluentes gerados nestes processos são chamados de efluente industrial e são tratados em uma estação de tratamento de efluentes (ETE) que tem como base de tratamento a coagulação seguida de floculação, ou seja, um processo convencional e tradicional. Segue na Figura 5 o fluxograma esquemático deste tratamento.

Figura 5. Tratamento convencional do efluente industrial.



De forma simplificada, ao chegar à ETE, o efluente industrial ingressa no tanque de homogeneização onde ocorre o ajuste do pH com soda cáustica ou cal ou ácido sulfúrico.

Adiciona-se o antiespumante para remover qualquer espuma do tanque. A mistura é feita pelo aquamixer, equipamento, que permanece ligado sempre que o tratamento industrial estiver operando. Uma segunda finalidade deste equipamento é manter os sólidos em suspensão, evitando a decantação no fundo do tanque. Após este processo, o efluente é encaminhado, através da bomba de recalque, para o tanque de mistura rápida.

No tanque de mistura rápida ocorre a dosagem do coagulante através da bomba dosadora. Dá-se o início do processo de coagulação, que irá encapsular os poluentes suspensos presentes no efluente. O pH deve estar entre 7,0 a 10,0 para ocorrer à coagulação. O efluente segue do tanque de mistura rápida para o tanque de mistura lenta, onde é dosado o polímero floculante. O misturador deste tanque deve ter uma baixa rotação, para não ocorrer a quebra dos flocos. Quando o efluente chegar neste tanque deve apresentar um pH entre 7,0 e 8,5.

A próxima etapa de tratamento continua no decantador, onde ocorre a sedimentação dos flocos, promovendo a clarificação do efluente. Amostras do efluente tratado são coletadas conforme NBR 9898 (1987) e enviadas para análise em laboratório externo conforme estipulado pelo órgão ambiental fiscalizador. Na Tabela 3 estão os parâmetros a serem avaliados e os limites máximos de emissão estabelecidos na licença operacional da empresa em estudo, CONSEMA nº 355 de 2017 e CONAMA 430 de 2011.

Tabela 3. Parâmetros legais (L.O, CONSEMA 355/2017 e CONAMA 430/2011) para a disposição do efluente industrial tratado.

Parâmetros	Limites		
	Licença Operacional (mg L ⁻¹)	CONSEMA 355/2017 (mg L ⁻¹)	CONAMA 430/2011 (mg L ⁻¹)
DQO	330	330	-
Alumínio Total	10	10	-
Chumbo Total	0,2	0,2	0,5
Cobre Total	0,5	0,5	-
Cromo Total	0,5	0,5	-
Níquel Total	1	1	2
Zinco Total	2	2	5
Fenóis Total (substância que reagem com 4-aminoantipirina)	0,1	0,1	0,5
Nitrogênio Amoniacal	20	20	20,0
Oleos e graxas: mineral	10	10	20
Substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno (mg MBAS L ⁻¹)	2	2	-
Sulfeto	0,2	0,2	1,0
Fosforo Total	3	4	-
Sólidos Suspensos Totais	125	140	-
DBO	-	120	60% remoção
pH	6 a 9	-	-
Temperatura (°C)	40	-	-
Espumas	ausente	-	-
Sólidos Sedimentáveis (mL.L ⁻¹) em teste de 1 hora em Cone Imhoff	1	1	1

Após 24 horas, tempo que leva o laboratório para analisar os parâmetros acima, realiza-se: (a) o encaminhamento do efluente para o recurso hídrico mais próximo caso todos os parâmetros estiverem abaixo do limite de emissão, ou (b) recirculação e retratamento do efluente caso um ou mais parâmetros esteja acima do limite de emissão.

O lodo do decantador gerado pelo processo de tratamento é transferido para o espessador secundário, cuja função é decantar o material e retirar o máximo possível de água, antes de encaminhá-lo para o filtro prensa. O líquido sobrenadante do tanque do espessador secundário retorna para o tanque de homogeneização.

No filtro prensa, é retirado o máximo possível da água residual do material decantado, formando o lodo. O líquido resultante desta prensagem retorna para o tanque de homogeneização, enquanto o resíduo sólido é acondicionado em tambores metálicos,

devidamente identificados e armazenados em local adequado para descarte final em empresa de coprocessamento.

O fluxograma detalhado do processo e uma imagem da ETE onde foi realizado o presente estudo estão apresentados nas Figuras 6 e 7.

Figura 6. Fluxograma do processo do tratamento de efluente industrial.

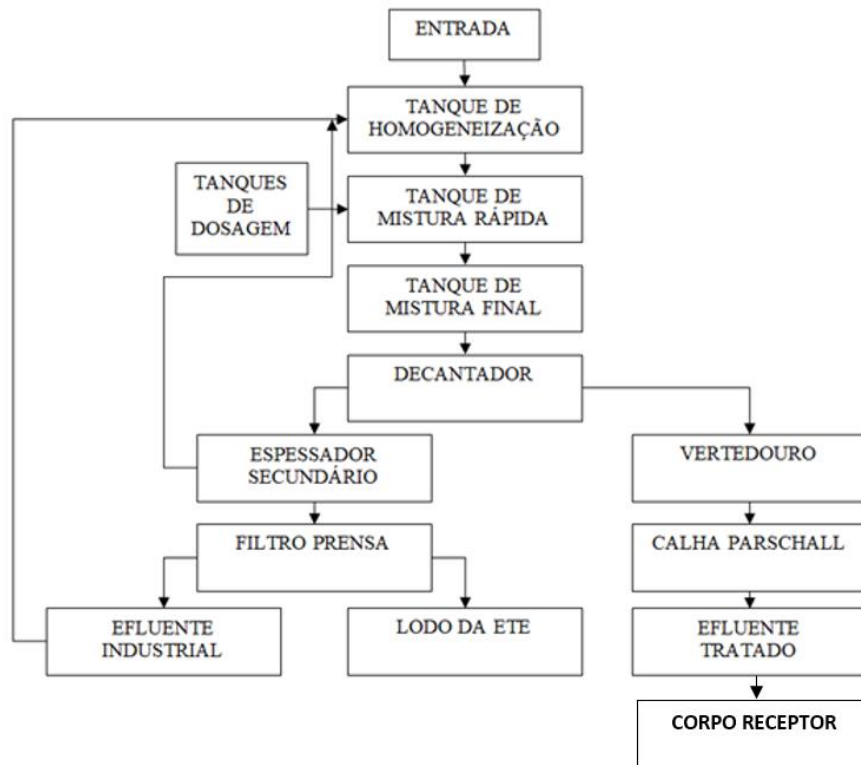
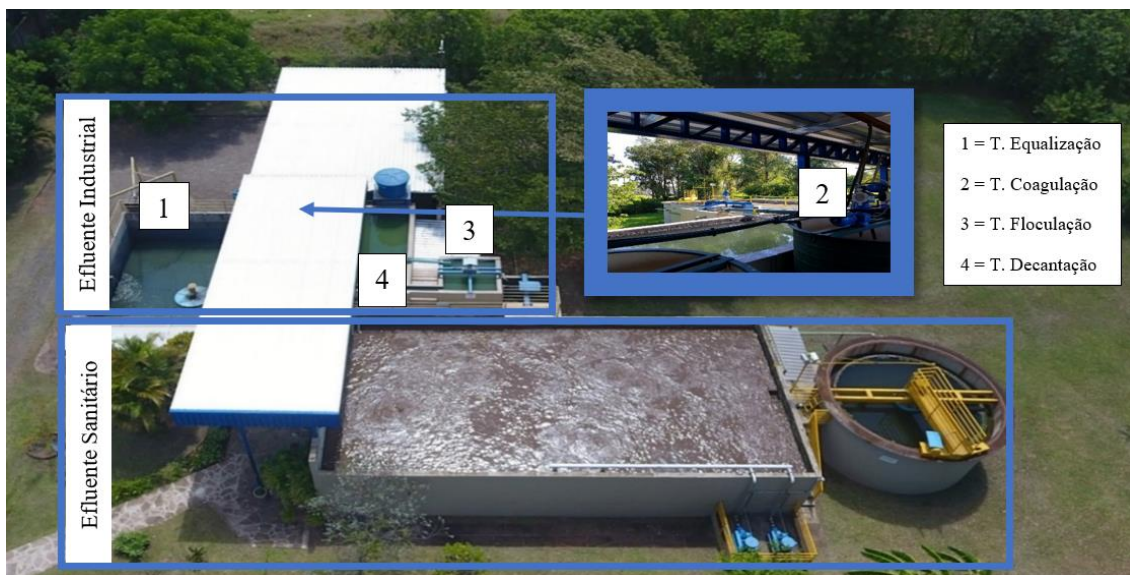


Figura 7. Estação de tratamento de efluentes (ETE).



2.4. TÉCNICAS DE TRATAMENTO DO EFLUENTE INDUSTRIAL

A seguir serão apresentados os processos e operações unitárias aplicados neste estudo.

2.4.1. Coagulação

As impurezas contidas nas águas e efluentes urbanos e industriais encontram-se dissolvidas ($<10^{-3}$ μm), estado coloidal (10^{-3} a 1 μm) ou suspensas (> 1 μm) (CLASS e MAIA, 2003). No caso das partículas coloidais ou finamente suspensas a separação sólido-líquido apresenta várias dificuldades, por isso há necessidade de se desenvolver e otimizar técnicas de agregação.

As partículas coloidais geralmente apresentam, em meio aquoso, carga superficial que pode ser originária da (KITCHENER, 1978): ionização de grupos superficiais (óxidos e hidróxidos); imperfeição (ou substituição) da estrutura cristalina da superfície do sólido (argilas Fe/Al/Mg); adsorção específica de íons determinadores de potencial (ou carga) e íons adsorvidos quimicamente e solubilização diferenciada entre cátions e ânions (AgI, CaCO_3 , etc).

A estabilidade dos sistemas coloidais pode ser explicada, em parte, pelo balanço entre as forças de London e Van-der-Waals (energia de atração de pequeno alcance) e as forças elétricas entre a dupla camada das partículas (energia de repulsão), conhecida como teoria DLVO, em homenagem a Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek, dupla de cientistas russos e holandeses, respectivamente, que nos anos 40 desenvolveram independentemente essa teoria. Contudo, a partir da década de 1980, com o desenvolvimento de técnicas mais avançadas (microscópio de força atômica, por exemplo) foi possível obter resultados das forças superficiais em meio aquoso, que evidenciaram a existência de forças adicionais, de hidratação (força repulsiva) e hidrofóbica (força atrativa muito maior que as forças de van-der-Waals), que não eram previstas pela teoria clássica. A inclusão de energia devido a essas forças, também conhecidas como forças estruturais, resultou num conceito mais moderno denominado teoria DLVO estendida ou mais simplificada X-DLVO (YOON e RAVISHANKAR, 1994; LINS & ADAMIAN, 2000).

Estas predições teóricas consideram a dupla camada elétrica constituída de duas regiões separadas por um plano denominado Plano de Stern, de modo que a camada interna, mais próxima da partícula, foi denominada camada de Stern e a camada externa, camada de Gouy-Chapman ou camada difusa. Os íons em solução com cargas iguais as da partícula são

denominados co-íons, e para o caso inverso são denominados contra-íon. Alguns íons se adsorvem especificamente na superfície sólida criando uma camada de íons fortemente adsorvidos. Nesta situação, dois planos são estabelecidos, o plano interno de Helmholtz (PIH) com potencial ϕ_I , e o plano externo de Helmholtz (PEH), com potencial ϕ_E (LYKELMA, 1978).

No PIH, ocorre a forte adsorção química de contra-íons que formam uma primeira camada ao redor da partícula, de modo que quando co-íons são adsorvidos, ocorre uma elevação do potencial da dupla camada elétrica. Em contraste, quando ocorre um mecanismo de adsorção contra-íons, uma redução do potencial elétrico ou uma reversão da carga é estabelecida. Por outro lado, no PEH as adsorções são decorrentes de mecanismos físicos ou eletrostáticos, que, no máximo, promovem a neutralização do potencial eletrocinético da partícula. Assim, devido a dificuldade de determinação do potencial elétrico na superfície da partícula, a medida do potencial no plano de cisalhamento zeta, localizado entre a partícula em movimento e o líquido circundante, denominado potencial zeta ou potencial eletrocinético zeta é realizada visando o conhecimento da densidade de carga superficial da partícula (LYKELMA, 1978).

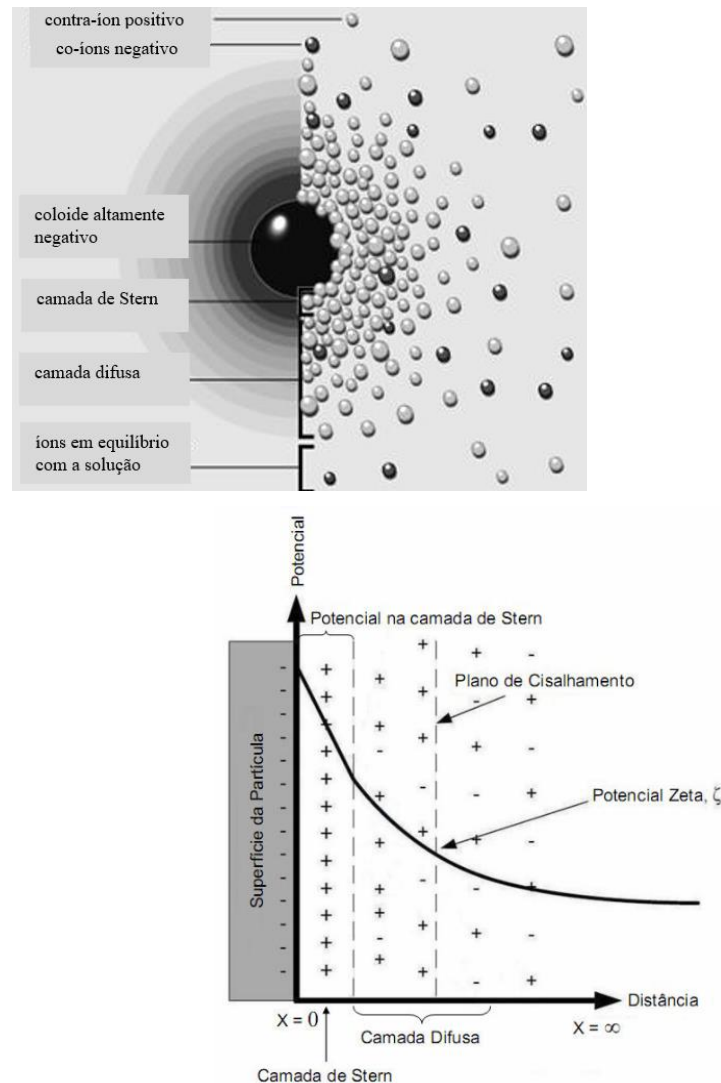
O potencial superficial dos coloides, a distribuição de íons em solução e os efeitos térmicos levam a formação da dupla camada elétrica, mostrada na Figura 8.

Um dos mecanismos de coagulação, denominado por alguns autores como homocoagulação, ocorre pela compressão da dupla camada elétrica, mediante a adição de íons inorgânicos monovalentes (NaCl, KCl).

No caso da coagulação pela adição de sais de sulfato, ferro ou alumínio, além do mecanismo de compressão da dupla camada, os sais hidrolisados formam complexos tridimensionais com extremos ativos e massas esponjosas que ocasionam o efeito de varredura (“sweep”). Neste mecanismo, o coagulante reage com os íons hidroxila formando hidróxidos metálicos insolúveis. Os precipitados de $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$ interagem e formam redes de hidróxidos que ocasionam o aprisionamento e arraste de partículas em suspensão.

Além disso, a coagulação de suspensões contendo partículas de distintas composições químicas e mineralógicas ocorre pelo mecanismo eletrostático, envolvendo a interação entre duplas camadas elétricas e forças de Van der Waals. Neste mecanismo, também chamado de heterocoagulação, corresponde ao uso de agente coagulante juntamente com uma outra substância suspensa no meio aquoso, a fim de conciliar em uma única etapa, as funções de remoção de sólidos suspensos com a adsorção de substâncias solúveis. Partículas que apresentam cargas de sinais opostos se atraem, ocasionando a adesão entre as mesmas (OLIVEIRA e RUBIO, 2011).

Figura 8. Modelo da dupla camada elétrica e dos planos de adsorção.

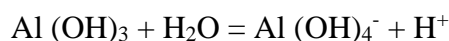
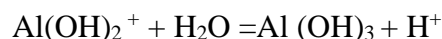
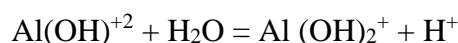
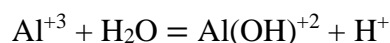


Fonte: [http://www.zeta-meter.com/Downloads/Everything you want to know about Coagulation & Flocculation](http://www.zeta-meter.com/Downloads/Everything%20you%20want%20to%20know%20about%20Coagulation%20&%20Flocculation).

A regra empírica de Schulze-Hardy afirma que os colóides coagulados apresentam maior eficiência por íons de carga oposta e número de carga elevada (ATKINS,1999). A regra de Schulze-Hardy é expressa por: $(1/z)^6$; onde z é a carga do íon, esta expressão dá a relação entre a molaridade dos íons monovalentes, divalentes e trivalentes na coagulação dos colóides.

O sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) é o reagente mais utilizado entre os coagulantes. Entretanto, os sais de ferro como cloreto férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) e o sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) também são bastante empregados. A hidrólise do íon de alumínio em solução é complexa. Muitas vezes, os coágulos formados através da adição de sais hidrolisáveis de alumínio e ferro apresentam velocidades de sedimentação muitas baixas, sendo necessária a aplicação de um agente auxiliar de agregação, geralmente os polímeros flocculantes. A coagulação com alumínio é, geralmente, efetiva na faixa de pH entre 5,5 a 8,0.

As reações de hidrólise do alumínio são:



A adição de sais de alumínio diminui significativamente o pH do meio, necessitando o posterior ajuste até se atingir o valor de pH desejado. Os agentes reguladores de pH mais empregados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂).

A Tabela 4 apresenta os insumos utilizados no tratamento de efluentes, durante a etapa de precipitação, bem como suas formas e concentrações disponíveis comercialmente.

Tabela 4. Insumos de precipitação utilizados para o tratamento de efluentes.

Composto Químico	Fórmula	Disponibilidade	
		Forma	Concentração (%)
Sulfato de alumínio hidratado	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	Líquido	8,5 (Al ₂ O ₃)
Sulfato de alumínio hidratado	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	Bloco	17 (Al ₂ O ₃)
Sulfato de alumínio hidratado	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14H ₂ O	Líquido	8,5 (Al ₂ O ₃)
Sulfato de alumínio hidratado	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14H ₂ O	Bloco	17 (Al ₂ O ₃)
Cloreto de alumínio	AlCl ₃	Líquido	NE
Hidróxido de cálcio (cal)	Ca(OH) ₂	Bloco	63-73 como CaO
Hidróxido de cálcio (cal)	Ca(OH) ₂	Pulverizado	85-99
Hidróxido de cálcio (cal)	Ca(OH) ₂	Pasta	15-20
Cloreto férrico	FeCl ₃	Líquido	20 (Fe)
Cloreto férrico	FeCl ₃	Bloco	20 (Fe)
Sulfato férrico	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Granular	18,5 (Fe)
Sulfato férrico	Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O	Granular	20 (Fe)
Aluminato de sódio	Na ₂ Al ₂ O ₄	Floco	46 (Al ₂ O ₃)

Fonte: Adaptado do Metcalf e Eddy, 2003.

Geralmente, os tipos de coagulante e auxiliares de coagulação a ser usados são definidos em laboratório em testes de Jarros, considerando a qualidade final da água e particularidades de cada situação. Evidentemente, as dosagens dessas substâncias podem ser reguladas para atender as mudanças na qualidade da água bruta.

2.4.2. Floculação

O termo floculação é normalmente associado à adição de polímeros hidrossolúveis, também denominados floculantes, que auxiliam no processo de agregação. As interações entre os polímeros e as partículas em solução podem ser principalmente, decorrentes de forças de interação eletrostáticas, de pontes de hidrogênio ou de ligações iônicas (KITCHENER, 1972).

Os floculantes podem ser classificados de acordo com a natureza química em naturais ou sintéticos. Entre os naturais citam-se as poliacrilamidas, amidos, proteínas, taninos, biopolímeros, gomas e outros derivados de produtos naturais. A maior parte dos polímeros comerciais é sintética, como por exemplo, as poliacrilamidas iônicas, poliamidas, polímeros não iônicos como o polióxido de etileno e o etanol polivinílico.

Os polímeros floculantes apresentam cadeias longas que contém, ou não, grupos ionizados e podem apresentar baixo (10.000 – 100.000) e alto (>100.000) peso molecular, alcançando um comprimento molecular da ordem de 1000 Å (BRATBY, 2006; SCHWOYER, 1981; METCALF e EDDY, 2003). Os polímeros de alto peso molecular causam a floculação por meio de um mecanismo eletrostático e/ou de formação de pontes poliméricas. Essas pontes devem ser de tal amplitude que possam superar a distância na qual as forças de repulsão entre as partículas atuam (HESSELINK, 1983). Polímeros de baixo peso molecular podem ser absorvidos através de membranas biológicas e causar efeitos sistêmicos nos organismos.

Quanto a carga, os polímeros podem ser catiônicos (carga positiva ex: radical –NH³⁺) aniônicos (carga negativa ex: radical –COOH⁻), não iônicos (sem carga ex: polióxido de etileno), ou anfotéricos (carga positiva e negativa ex: poliacrilamidas semi-hidrolisadas).

Quando as partículas e os polímeros apresentam cargas opostas, surge a possibilidade de desestabilização por redução da carga da partícula. A ação dos floculantes catiônicos pode ser explicada em termos de sua forte absorção em partículas negativas e a consequente redução da repulsão da dupla camada, permitindo que a agregação ocorra (GREGORY, 1993).

De acordo com a U.S. EPA (1991b) floculantes aniônicos à base de ácidos policarboxílicos são preocupantes quanto a sua capacidade de inibir o crescimento de algas, apresentando valores de concentração de inibição mediana (CI50) entre 1 e 100 mg.L⁻¹. A ação destes polímeros sobre as algas está vinculada ao excesso de quelação de nutrientes elementares para o crescimento de algas. A presença de cálcio nos efluentes favorece a mitigação do efeito causado pelos polímeros sobre as algas. Mesmo sendo as partículas geralmente carregadas negativamente em alguns casos, polímeros aniônicos são eficientes para flocular partículas negativas, apesar da carga de mesmo sinal. A maioria dos floculantes aniônicos sintéticos é

baseada em policrilamida que se hidrolisam convertendo os grupos amida em grupos de ácido acrílico que, em pH neutro, são ionizados formando grupos carboxilados durante a fabricação.

A presença de cátions divalentes em solução afeta a absorção de polímeros aniônicos em sólidos de mesma carga. Isso se deve a compressão da dupla camada elétrica das partículas, diminuindo a força de repulsão entre as partículas e os polímeros. Outra explicação é a formação de complexos entre os cátions divalentes e os grupos carboxila do ácido poliacrílico na interface partícula/solução (WEBER, 1972; GREGORY, 1993).

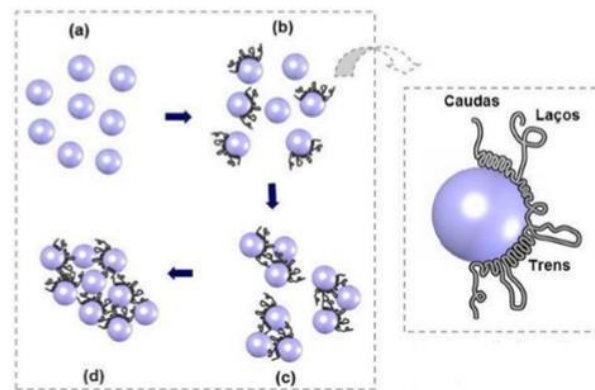
O processo de floculação pode ocorrer de duas formas distintas, denominadas floculação pericinética e ortocinética. A floculação pericinética, também definida como microfloculação, é exercida pela agregação das partículas através de energia térmica, o que ocasiona o seu deslocamento aleatório denominado movimento Browniano. Já na floculação ortocinética, também denominada como macrofloculação, um gradiente de velocidade e mistura exercido no fluido contendo as partículas permite a sua agregação. A macrofloculação pode ainda ocorrer por sedimentação diferencial, em que as partículas maiores entram em contato com outras partículas menores, o que favorece o aumento de tamanho do floco resultante. A macrofloculação não ocorre de modo eficaz até que as partículas coloidais obtenham um tamanho entre 1 e 10 μm , o que acontece após o contato produzido pelo movimento Browniano e em agitação suave (METCALF e EDDY, 2003).

O efeito das condições hidrodinâmicas é outro fator relevante na desestabilização de sistemas coloidais através de eletrólitos hidrolisáveis e/ou polímeros. Geralmente, após a adição do agente que promoverá a desestabilização de um sistema, segue uma etapa de mistura rápida e uma etapa de agitação lenta (BRATBY, 1980; TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

No mecanismo de pontes poliméricas, Figura 9, os polímeros se adsorvem na interface partícula/solução e formam flocos de acordo com a seguinte cinética:

- (a) difusão das macromoléculas;
- (b) adsorção e conformação das cadeias;
- (c) formação dos flocos primários;
- (d) crescimento dos flocos:

Figura 9. Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes.



Fonte: Kitchener, 1972.

O apropriado controle da dosagem de polímeros deve ser realizado durante a sua inserção na etapa de floculação de efluentes, haja vista a natureza tóxica que dosagens excedentes podem ocasionar (FORD, 1992). No entanto, Al-Mutairi (2006) afirma que, quando aplicados em dosagens adequadas, os polímeros floculantes podem favorecer a redução da toxicidade dos efluentes.

2.4.3. Separação sólido-líquido

Após a coagulação/floculação é necessária a separação das partículas agregadas do meio líquido. A sedimentação, ou decantação, é o processo de separação sólido-líquido geralmente empregado nos sistemas primários de tratamento de efluentes industriais (SOLARI,1981).

O processo de sedimentação é favorecido quando as partículas adquirirem massa suficiente para que a ação gravitacional seja exercida e possibilite a separação do material suspenso e coloidal da fase líquida do efluente. Pode ser aplicada em processos de remoção de areia, de flocos biológicos formados durante o tratamento de efluentes por lodo ativado, bem como de flocos químicos quando coagulantes são utilizados (METCALF e EDDY, 2003).

Conforme Tchobanoglus et al. (2003) as alternativas de sedimentação, tais como, flotação e filtração, são eficientes na remoção dos flocos gerados.

A flotação consiste em um processo de separação gravitacional no qual bolhas de ar são agregadas a partículas sólidas. Os aglomerados bolhas-partículas, possuindo densidade inferior a do líquido, sobem à superfície e se acumulam, formando o produto flotado. O uso desse processo no tratamento de efluentes tem crescido significativamente em várias aplicações,

devido tanto a alta capacidade de remoção quanto ao curto tempo de residência envolvido (FÉRIS, 2001).

O processo de coagulação/floculação em linha seguida de flotação é um destes processos emergentes, apresentando novidades na etapa de geração e separação dos flocos. O processo permite a formação de flocos aerados devido a injeção de ar no fluxo do sistema antes da adição de reagentes para coagulação e floculação. (RUBIO et al, 2002).

Em processos de tratamento de efluentes, a filtração pode ser realizada em fluxos de alimentação descendente, ascendente ou em fluxo duplo, promovidos por gravidade ou pressão e em sistemas de automação por supervisorio ou manuais. Os meios filtrantes granulares geralmente são constituídos por uma ou mais camadas de areia, antracito, seixo, carvão ativado ou zeólitas (CAVALCANTI, 2012).

A taxa de filtração de operações unitárias de tratamento, compostas por sistema pressurizado e com uma única camada de meio filtrante, se situa entre 8 e 15 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Os sistemas constituídos apenas por meio filtrante de areia detêm uma taxa de filtração entre 10 e 12 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, enquanto que para um meio de dupla camada, composto por zeólito e areia, esta taxa pode chegar a 15 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (CAVALCANTI, 2012).

A retrolavagem do meio filtrante deve ser realizada periodicamente, em intervalos definidos em função da vazão ou tempo de filtração. A necessidade de retrolavar pode ser motivada tanto pela redução da qualidade do efluente, como pela perda de carga excessiva devido ao acúmulo de sólidos no meio filtrante (CAVALCANTI, 2012). O fluxo de retrolavagem normalmente é aplicado em contracorrente ao fluxo de alimentação e deve propiciar a expansão do leito de filtragem para uma lavagem eficaz. O tempo de retrolavagem varia entre 10 e 20 minutos. A taxa de retrolavagem de filtros pressurizados, compostos por areia e antracito, se situa na ordem entre 18 e 24 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, enquanto que para os meios filtrantes contendo zeólitas esta taxa pode chegar a 35 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (CAVALCANTI, 2012).

2.4.4. Adsorção

As primeiras observações quantitativas associadas à adsorção foram feitas por Scheele em 1773 e Fontana em 1777, onde relataram experiências de adsorção de gases em carvão e argilas. A aplicação dos processos de adsorção está relacionada com observações feitas por Lowitz's usando carvão vegetal para remover corantes em soluções de ácido tartárico. Em 1814, Saussure realizou estudos sistemáticos de adsorção utilizando gases como fase fluida. Neste estudo, o autor percebeu que todos os tipos de gases são sorvidos por materiais porosos,

e ainda descobriu o caráter exotérmico do processo de adsorção. O termo adsorção foi proposto por Du Bois-Reymond e introduzido na literatura por Kayser em 1881. Em 1909, McBain introduziu outro termo para determinar processos de adsorção mais lentos e o chamou de absorção. Ele também propôs o termo sorção para somar os dois fenômenos adsorção e absorção. O motivo deste termo único para os dois processos foi descrito por Dabrowski (2001) como sendo a dificuldade, em alguns casos, de distinguir os dois fenômenos e defini-los com precisão. O autor estabelece que, em casos duvidosos, o termo sorção e conseqüentemente sorvato e sorvente deve ser usado.

A aplicação prática dos processos de adsorção é baseada principalmente na adsorção seletiva de componentes individuais em misturas de substâncias. Tswett em 1903 descobriu a seletividade nos processos de adsorção; a técnica proposta pelo referido autor foi chamada de Cromatografia de Adsorção em Coluna, uma técnica analítica inovadora dando origem a um novo campo da ciência de superfície.

Em 1901, Von Ostreyko definiu a base para a produção comercial de carvões ativados por meio de processos que envolvem a incorporação de cloretos metálicos ao material carbonáceo antes de sua carbonização e a oxidação branda de materiais carbonizados com dióxido de carbono ou vapor d'água a temperaturas elevadas. Com base nos estudos e patentes de Ostreyko, em 1909 na Alemanha foi criada a primeira planta industrial para a produção de carvão em pó ativado. O processo de ativação química com cloreto de zinco foi realizado pela primeira vez na Áustria em 1914 e logo após também em uma planta de tintas da Bayer em 1915. Naquela época, carvão em pó ativado era utilizado principalmente para descolorir soluções em indústrias químicas e alimentícias. Durante a Primeira Guerra Mundial foi introduzido o uso de gases tóxicos em batalhas, e isso fez surgir a necessidade de proteção para o sistema respiratório humano contra os gases lançados intencionalmente no ar. Zelinsky, da Universidade de Moscou, sugeriu o uso de carvão ativado em máscaras como meio de proteção para os soldados. Estas experiências durante a primeira guerra e pesquisas realizadas em 1930 levaram ao desenvolvimento de tecnologias para a obtenção de carvão ativado granulado, que mais tarde tornou-se um material fundamental em processos industriais.

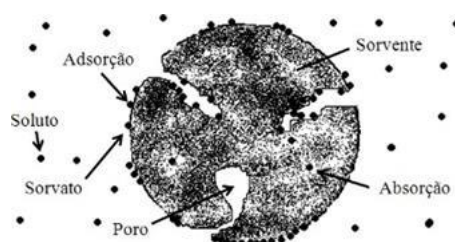
Mecanismo

O termo sorção é utilizado para abranger os mecanismos de adsorção e absorção. Esses dois mecanismos diferem, principalmente, pois na adsorção ocorre a concentração do soluto na superfície ou interface da outra fase, enquanto que na absorção, ocorre a incorporação do soluto na estrutura da outra fase. Muitas vezes, esses dois processos ocorrem

simultaneamente, ou torna-se difícil definir qual dos dois está ocorrendo no momento. Dessa forma, para se fazer referência ao processo pode-se falar simplesmente em sorção (WEBER, 1972).

O sorvato é a espécie química no estado sorvido, enquanto que a espécie química a ser sorvida é chamada de soluto. O material sobre o qual a sorção ocorre é chamado de sorvente. A Figura 10 ilustra o processo de sorção.

Figura 10. Processos de adsorção e absorção, definição de sorvente, sorvato e soluto.



Fonte: Adaptada de MONTANHER et al. (2007).

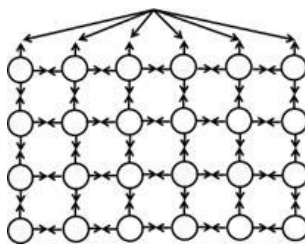
A utilização da tecnologia de adsorção para controle da poluição envolve adsorção tanto de compostos inorgânicos quanto orgânicos. Como exemplo de espécies inorgânicas temos os metais pesados, nitrato, fosfato, sulfato, flúor e cloro. De compostos orgânicos temos os compostos orgânicos voláteis, pesticidas, fenóis e outros compostos orgânicos sintéticos, por exemplo (MORENO-CASTILLA, 2004).

Quimissorção e Fisissorção

A adsorção pode ser química (quimissorção) ou física (fisissorção). Na maioria dos processos de separação por adsorção ocorre a adsorção física (RUTHVEN, 1984).

Considerando o processo de adsorção em que se tem um material sólido utilizado como adsorvente, uma camada de moléculas do soluto acumula-se na superfície do adsorvente devido as forças de superfície não-balanceadas. No interior do sólido as moléculas (ou átomos) são completamente cercadas por moléculas similares, estando sujeitas a forças balanceadas, como mostrado na Figura 11.

Figura 11. Representação esquemática das forças intermoleculares em um sólido adsorvente.



Fonte: Adaptada de RAMALHO (1983).

Como as moléculas da superfície estão sujeitas a forças não-balanceadas, ou forças residuais, elas podem atrair as moléculas do soluto na fase em contato, sendo este fenômeno chamado de adsorção física. A capacidade de adsorção está diretamente relacionada com a área superficial total do sólido adsorvente. Assim, quanto maior for a superfície, mais forças não-balanceadas estarão disponíveis para a adsorção (RAMALHO, 1983). Na adsorção física, resultante da aplicação de forças de London e Van Der Waals (forças de dispersão ou dipolo-dipolo, por exemplo), as interações são de longo alcance (alguns nm), mas fracas, sendo a energia liberada quando uma molécula é adsorvida fisicamente da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (ATKINS e PAULA, 2004). Neste caso, a molécula sorvida não fica fixa em um sítio específico da superfície e pode mover-se na mesma.

No que se refere à adsorção química, essa envolve altas energias de adsorção na mesma ordem de grandeza do calor de reação e envolve a interação química entre o sorvato e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Essa ligação entre o sorvato e o adsorvente acontece nos sítios ativos do sólido adsorvente. A energia livre total de sorção é resultante das interações eletrostáticas, químicas (por exemplo, complexação e quelação), pontes de hidrogênio, forças de dispersão e Van Der Waals e forças hidrofóbicas. Por todas estas razões, somente a adsorção física é apropriada para operações contínuas em estágios de sorção/dessorção. Além disso, na adsorção física é possível formar camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na sorção química forma-se uma única camada molecular sorvida (RUTHVEN, 1984; FÉRIS, 2001). As principais características que diferenciam adsorção física e química são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Diferenças entre adsorção física e química.

Sorção Física	Sorção Química
Baixo calor de sorção (mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação)	Alto calor de sorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamadas	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies	Pode envolver dissociação
Significativa somente a temperatura baixa	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, reversível	Pode ser lenta e irreversível
Sem transferência ou compartilhamento de elétrons	Transferência ou compartilhamento de elétrons
Polarização do sorvato pode ocorrer	Formação de ligações sorvato e adsorvente

Fonte: Adaptada de RUTHVEN (1984).

Embora com todas as diferenças entre adsorção física e química, existem muitos casos intermediários, não sendo possível eleger um sistema particular quanto ao tipo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

Fatores que influenciam a adsorção

Diversos fatores influenciam a adsorção, sendo possível relacioná-los em quatro categorias: características do adsorvato, do adsorvente, da solução e do ambiente.

No caso do adsorvato, o tamanho das partículas, a solubilidade no solvente e os grupos funcionais presentes são preponderantes. O tamanho define a acessibilidade aos poros do adsorvente, desta forma moléculas pequenas como o fenol podem acessar microporos, enquanto matéria orgânica natural e bactérias tem acesso apenas a mesoporos e macroporos, respectivamente. A solubilidade, por outro lado, influi sobre a hidrofobicidade do soluto e, conseqüentemente, as interações hidrofóbicas entre este e o adsorvente. Da mesma forma, os grupos funcionais apresentam grande influência sobre as interações adsorvato-adsorvente (MORENO-CASTILLA, 2004).

As características do adsorvente que influenciam na adsorção são: área superficial, estrutura dos poros, grupos funcionais e matéria inorgânica. A área superficial é diretamente proporcional ao número de sítios ativos disponíveis para adsorver o soluto, assim quanto maior for a área, maior será a quantidade adsorvida, desde que não ocorra impedimento estérico das

moléculas do sorvato. A estrutura dos poros e os grupos funcionais apresentam as mesmas funções já citadas. A primeira interfere na difusão das moléculas para áreas internas do adsorvente, enquanto que os grupos funcionais influenciam as interações sorvato-adsorvente. Por fim, por ser não porosa, a matéria inorgânica tem um efeito prejudicial para adsorventes como os carvões ativados, reduzindo a capacidade de adsorção, além de tornar o sólido mais hidrofílico (MORENO-CASTILLA, 2004).

No caso da solução, o pH é um dos fatores chave que controlam o processo de adsorção. Ele determina a carga superficial do adsorvente e a dissociação ou protonação do soluto, caso este seja um eletrólito. Portanto, o pH controla as interações eletrostáticas entre sorvente-adsorvato e soluto-soluto (MORENO-CASTILLA, 2004).

As características ambientais estão relacionadas com a temperatura e pressão ao qual o sistema adsortivo é exposto. O caso da pressão é mais simples, com seu incremento significando um aumento no desempenho do processo, mesmo que pequeno. A temperatura já apresenta uma influência um pouco mais complexa. No caso de processos onde o sorvato é um componente puro, a adsorção é sempre prejudicada em termos de quantidade adsorvida no equilíbrio com o aumento da temperatura. Isto ocorre por se tratar de um processo exclusivamente exotérmico, sendo que o aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a reação endotérmica (dessorção), de acordo com o Princípio de Le Chatelier. Por outro lado, quando o sorvato encontra-se em uma mistura, como é o caso da adsorção de poluentes em misturas aquosas, a temperatura apresenta influência nas interações sorvato-adsorvente e soluto-solvente, além de sempre incrementar a difusão para o interior dos poros do adsorvente. Por estes motivos, em alguns sistemas é possível obter resultados mostrando que um aumento da temperatura acarreta em uma maior capacidade de adsorção (FONTECHA-CÁMARA, 2006; HONGXIA, 2016). Adicionalmente, deve ser levado em conta que a velocidade em que o processo atinge o equilíbrio é sempre maior com o aumento da temperatura, independentemente do caso (BRUNAUER, 1943).

Isotermas

A adsorção é um processo que resulta na remoção do soluto da solução concentrando-o na superfície do adsorvente, até que a quantidade de soluto da solução entre em equilíbrio com a superfície. Este equilíbrio expressa a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente em função da concentração final do soluto na solução restante representada pela isoterma de adsorção. Essas isotermas descrevem estados de equilíbrio, e a partir das curvas obtidas, podem-se obter dados importantes, como área superficial, volume e

distribuição de poros, calor de sorção, entre outros. Para obtenção das isotermas, deve-se conhecer dois importantes parâmetros: a quantidade de substância sorvida por quantidade de adsorvente (q_e) e a concentração de sorvato em solução (C_e) (EL-NAAS et al., 2009)

Valencia (2007) explica o procedimento experimental que deve ser feito para obtenção dos dados necessários: coloca-se em um recipiente o adsorvente e a solução que contém o elemento a ser sorvido, agitando-se até atingir o equilíbrio. São testadas diferentes massas de adsorvente ou soluções de diferentes concentrações iniciais do íon. A partir desse procedimento, obtém-se a concentração do sorvato em equilíbrio na solução e também se sabe a quantidade de material adsorvido para cada massa estudada.

De acordo com Crittenden e Thomas (1998), uma grande variedade de modelos de isoterma de adsorção tem sido proposta, sendo que alguns apresentam fundamentação teórica e outros possuem uma natureza mais empírica. Dentre todos os modelos presentes na literatura, os de Freundlich (1906) e Langmuir (1918) ganham destaque, tanto por serem amplamente aceitos quanto pela simplicidade e facilidade de linearização. Adicionalmente, o modelo de Sips (1948) elimina algumas das limitações presentes nos anteriores, além de possuir três parâmetros de ajuste.

O modelo de Langmuir é característico de adsorventes com poros pequenos (de 0,8 a 1,8 nm) e considera uma aproximação gradual da adsorção limite que corresponde a monocamada. Esse modelo corresponde a um tipo de sorção ideal, a qual considera que as moléculas são sorvidas discretamente na superfície e que a energia das espécies sorvidas é a mesma em qualquer ponto, independente das moléculas vizinhas, representando uma superfície energeticamente uniforme (ROCHA et al, 2006)

O modelo de Freundlich é utilizado para fisissorção, já que considera o processo reversível e prevê a formação de múltiplas camadas. A grande vantagem em relação ao modelo de Langmuir reside no fato da superfície ser considerada heterogênea, o que permite assumir a distribuição não uniforme de calor adsortivo. Conforme o adsorvente vai sendo coberto, a tendência é que o calor de adsorção diminua, o que é previsto pelo modelo de Freundlich. Além disso, as interações entre as moléculas do adsorvato não são negligenciadas, uma hipótese mais realista (CRITTENDEN e THOMAS, 1998). No entanto, apresenta um limite para a capacidade de adsorção, tendendo ao infinito com o aumento da concentração do soluto.

Uma combinação melhorada dos modelos apresentados anteriormente é o modelo de Sips. A avaliação do grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente conforme se afasta da unidade elimina a restrição de superfícies uniformes presente no modelo de Langmuir, assim como, a presença da constante de capacidade máxima de adsorção limita a capacidade ao

infinito com o aumento da concentração de soluto na solução como ocorre no modelo de Freundlich. No entanto pode se igualar ao modelo de Langmuir quando o parâmetro empírico adimensional é igual a um e com Freundlich nas baixas concentrações de soluto na solução, ou quando a constante de equilíbrio de Sips apresenta valores reduzidos (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

Cinética

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (ZOGORSKY et al, 1976). A sequência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos é a seguinte:

- transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- migração das moléculas do fluido nos poros; e;
- interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido (CLARK, 2010).

Nas etapas anteriormente citadas, a primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pelo contato (agitação). Portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorbato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SOARES, 1998).

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente. As cinéticas de adsorção são comumente descritas pelos modelos de pseudo-primeira-ordem, de pseudo-segunda-ordem e de difusão intrapartícula para a maioria dos sistemas de adsorção (CHIKAZAWA e TAKEI, 1997).

O modelo de pseudo-primeira-ordem foi criado por Lagergren em 1898, descreve satisfatoriamente, na maioria dos casos, processos em que a etapa determinante da taxa de adsorção precede a difusão superficial. Entretanto, não fornece representação efetiva dos dados em períodos extensos de adsorção. Geralmente é aplicado no estágio inicial do processo (CARONI, 2009). Esta equação é muito usada para determinar a velocidade de adsorção do

soluto em solução líquida. Já o modelo pseudo-segunda foi sugerido por Ho e McKay em 1999 e também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida. Entretanto, diferentemente do modelo de Lagergren, este modelo prevê o comportamento cinético em todo o tempo do processo de adsorção e é coerente com um mecanismo em que a adsorção química é a etapa determinante do processo.

Quando não é possível obter o mecanismo de processo de adsorção definitivo pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, adota-se então o modelo da difusão intrapartícula (BERTOLINI e FUNGARO, 2011). Os gráficos da difusão intrapartícula podem apresentar uma multi linearidade, indicando que duas ou mais etapas estão limitando o processo de adsorção. De acordo com Chen et al. (2003), a primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução.

2.4.5 Sólidos adsorventes

Sólidos adsorventes são partículas sólidas, porosas e insolúveis utilizadas no processo de adsorção como fase estacionária. Para processo de separação com alta eficiência adsorptiva, RUTHVEN (1984) descreve que é necessário escolher um adsorvente que possua poros com diâmetro variando de poucos Angstroms a poucas dezenas de Angstroms.

Uma vasta gama de materiais sólidos tem sido aplicada em processos de separação, no entanto, as tecnologias atuais visam a redução de custos aliada a alta eficiência de operação. Estes sólidos podem ser utilizados uma única vez e descartados, ou utilizados de forma regenerativa em vários ciclos tornando a técnica atraente e de baixo custo (FÉRIS, 2001).

A maioria dos adsorventes sólidos utilizados em grandes aplicações industriais possuem uma estrutura porosa complexa, que consiste de poros com diferentes tamanhos e formas. Se os poros são em forma de fendas, o parâmetro dimensional mais importante é a largura, caso os poros tenham uma forma cilíndrica, o termo frequentemente usado é o diâmetro (DABROWSKI, 2001).

Em termos de sorção física (fisissorção), os poros dos materiais adsorventes são classificados da seguinte forma pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (1985): poros com diâmetros maiores que 50 nm são chamados de macroporos;

poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm são chamados de mesoporos e poros com diâmetros menores que 2 nm são chamados de microporos.

Como a adsorção é um fenômeno relacionado com as características do sólido adsorvente, os materiais mais utilizados possuem grande área superficial por unidade de massa. Esse intervalo pode ficar entre 100 a 3.000 m².g⁻¹, sendo que os materiais comerciais comumente utilizados possuem áreas entre 300 e 1.200 m². g⁻¹ (KELLER e ANDERSON, 1987, FÉRIS, 2001).

Os adsorventes devem apresentar elevada área superficial (alta porosidade), elevada seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica, insolubilidade, boa capacidade de regeneração além de baixo custo (LÉON e BIONEL, 2002). Podem ser utilizados apenas uma vez e descartados ou regenerados, em vários ciclos, diminuindo assim os custos e tornando a técnica mais atraente (FÉRIS, 2001).

A adsorção em sólidos adsorventes apresenta grande importância na proteção do meio ambiente uma vez que este processo permite remover de forma efetiva poluentes de correntes gasosas e de soluções líquidas. Além disso, podem ser atingidos altos graus de purificação. Por este motivo, a adsorção é uma técnica utilizada no final da sequência de processos para tratamento de águas e efluentes (FÉRIS, 2001).

Carvões ativados são adsorventes populares e amplamente utilizados em tratamento de águas residuais em todo o mundo. Eles têm várias propriedades que os tornam particularmente apropriados para a finalidade, tais como as altas áreas superficiais, a afinidade com muitos compostos, bem como a possibilidade de regeneração. Apesar do uso em larga escala do carvão ativado, a ideia geral é reduzir a utilização deste por causa dos elevados custos. Portanto, o mundo científico está olhando para adsorventes de baixo custo como alternativas sustentáveis para tratamento de águas residuais. Tais como adsorventes obtidos dos segmentos agrícolas, domésticos (resíduos), industriais (subprodutos) e de materiais como lamas, mar, solo e minério e a novos adsorventes de baixo custo (GISI, 2016).

O emprego de sólidos adsorventes não convencionais em processos de condicionamento de águas residuárias está sendo amplamente estudado (FÉRIS et al., 1998; COSTA, 1998; SCHNEIDER, 1995; BAILEY et al., 1999). A utilização de subprodutos industriais com boas características adsorventes implica na diminuição dos custos do processo de tratamento.

A seguir são apresentados alguns adsorventes alternativos com algumas estimativas relacionadas ao custo na Tabela 6:

- Cascas de árvore e materiais ricos em tanino.

- Lignina que é extraída do líquido preto, subproduto proveniente da indústria do papel (BAILEY et al., 1999).

- Quitina que é a segunda matéria-prima orgânica mais abundante na natureza depois da celulose. Esse biopolímero é encontrado principalmente em esqueletos de camarões e nas paredes celulares de alguns fungos (JUANG et al., 1999).

- Quitosan que é produzida quimicamente a partir da quitina. A quitina é um amino polissacarídeo, sendo que a quitosan apresenta os grupos amina livres (JUANG et al., 1999; KURITA, 1998).

- Biomassa de materiais biológicos que incluem microrganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos, como algas e plantas aquáticas. (JUANG et al., 1999; SCHNEIDER, 1995).

- Zeolitas que são alumino silicatos hidratados e cristalinos encontrados tanto na forma natural, quanto sintética (ZOUBOULIS et al., 1991; GÁRCIA- SÁNCHEZ et al., 1999; KELLER II e ANDERSON, 1987; DYER, 1995; TESSELE e RUBIO, 1997; BAILEY et al., 1999).

- Argilas que são silicatos divididos em três grupos: caulinitas, micas e esmectitas. Entre essas, a montmorilonita (tipo de esmectita) apresentam os menores cristais (FUERSTENAU e PALMER, 1976; BRADBURY e BAEYENS, 1997; MORRISSEY e GRISMER, 1999; SURAJ e IYER, 1998).

- Carvão mineral ou seus rejeitos (BRAIN, 2013; SIMATE et al., 2016; FÉRIS, 2001).

De acordo com a literatura, adsorventes de baixo custo representam uma técnica promissora. Potencialmente, eles podem ser aplicados no tratamento de águas residuais em larga escala. No entanto, a maioria dos estudos publicados na literatura foram referidas experimentações em escala laboratorial. Além disso, a maioria dos estudos focados em soluções sintéticas com poucos estudos que utilizam águas residuais reais (GISI et al., 2016).

Tabela 6. Estimativa de custos de diferentes adsorventes.

Adsorventes	Preços Comerciais (dólar por kg)	
	Grassi et al.(2016)	Çifçi and Meriç (2015)
Alumina ativada	-	1,5 a 3,5
Bentonita	-	0,05 a 0,2
Carvão ativado	-	1 a 1,1
Cinzas de bagaço	0,02	-
Escoria de alto forno	0,04	-
Adsorvente carbonáceo (resíduo de indústria de fertilizante)	0,1	-
Clinoptilolite	-	0,14 a 0,29
Quitina	-	15 a 20
Quitosana	160	5 a 10
Quitosana com ligação cruzada	-	5 a 10
Carvão de casca de coco	0,34	0,5 a 0,8
Zeolita natural	0,08	-
Quitosana sem ligação cruzada	-	5 a 10
Amendoim	0,04	-
Pedra pomes	-	0,12 a 0,3
MgCl ₂ pedra pomes	-	0,12 a 0,3
ZVI pedra pomes	-	0,12 a 0,3
Lama vermelha	0,025	-
Carvão ativado comercial *	-	0,8 a 1,1
Carvão ativado (Filtrisorb 400)*	21	20 a 22

* estado da arte

Outros trabalhos foram realizados usando adsorventes provenientes de carvão ativado de adsorventes diversos sendo que alguns relacionaram os resultados com o carvão ativado comercial com foco na remoção de orgânicos conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7. Materiais adsorventes versus remoção de carga orgânica.

Adsorventes		Carga Orgânica	Tipo de Efluente	Técnica (s) de Tratamento de Efluente	Referência
Material	Quantidade (g.L ⁻¹)	Remoção (%)			
noz pecan	1,5	95	Doméstico	Adsorção	Bonsode et al. (2004)
carvão ativado comercial	1,5	82			
chifre de animais	90	96	Doméstico	Adsorção	Aluyor e Badmus (2008)
carvão ativado comercial	60	96			
bambu	0,3	74	Têxtil	Adsorção	Ahmad e Hameed (2009)
resíduo de refinaria	20	80	Refinaria	Adsorção	El-Naas et al. (2009)
argila	NE	NE	Automobilística	Coagulação Flotação Adsorção	Waelkens, B.E (2010)
carvão ativado comercial	NE	NE			
agricolas, domésticos, resíduos industriais, lamas, materiais do mar, solo, minérios	NE	NE	Sintético	Adsorção	Gisi, S et al. (2016)
carvão: desmineralizado, sulfonados, com cálcio, com quitosano, com cinza, zeólito, metalóides	NE	NE	Sintético	Adsorção	Simate, S.Geoffrey et al. (2016)
casca de arroz	2	NE	Tingimento de Ágata	Adsorção, Coagulação, Floculação	Santos, C. R. (2017)
carvão ativado comercial	0,5	NE			

NE = Não especificado

Além dos adsorventes não convencionais temos os adsorventes disponíveis no mercado para fins de tratamento de efluente que dividem-se basicamente em três grupos: alumina ativada, sílica gel e carvão ativado (KELLER II e ANDERSON, 1987). Além das diferenças relacionadas aos compostos, a variação de diâmetro do poro e área superficial são bem significativas conforme mostradas na Tabela 8.

O mais largamente e tradicionalmente empregado dos adsorventes é o carvão ativado, pois sua eficiência de remoção pode chegar a 99% (DUTRA et al., 2011). O carvão ativado, ou carbono ativado, é uma forma amorfa de carbono especificamente tratada para aumentar significativamente as suas propriedades de adsorção.

A alumina ativada é composta por Al_2O_3 , nos quais a área superficial é gerada pela remoção da água que constitui aluminas hidratadas. A estrutura porosa e química de superfície promove alta eficiência em processos de secagem industrial. Essa possui elevada afinidade pela água, produzindo gases com ínfimo teor de umidade. Esse adsorvente pode ser aplicado na secagem de gases tais como ar, argônio, hélio, hidrogênio, metano e dióxido de enxofre. Também pode ser aplicada na secagem de líquidos, como querosene, aromáticos e frações de petróleo.

A sílica gel são igualmente produzidos industrialmente, compostos por uma estrutura rígida tridimensional de partículas esféricas de sílica coloidal amorfa (SiO_2) nos quais a área superficial é gerada pelo tamanho diminuto das partículas coloidais. Os valores de área superficial encontram-se no intervalo de 100 a 800 $m^2.g^{-1}$ e os adsorventes podem ser obtidos tanto na forma granular quanto esférica. Esses adsorventes são comumente aplicados à desidratação de gases e líquidos (Keller e Anderson, 1987).

Tabela 8. Diâmetro médio de poro e área superficial de adsorventes comerciais

Adsorvente	Diâmetro médio de poro (μm)	Área superficial ($m^2.g^{-1}$)
alumina ativada	1 a 7,5	320
sílica gel		
poro pequeno	2,2 a 2,6	750 a 850
poro grande	10 a 15	300 a 350
carvão ativado		
poro pequeno	1 a 2,5	400 a 1.200
poro grande	maior que 3	200 a 600
zeólita	0,3 a 1	600 a 700

Fonte: Adaptado de SEADER e HENLEY (1998).

Carvão ativado

O carvão ativado é um dos mais eficazes meios para a remoção de uma ampla gama de contaminantes dos efluentes industriais e municipais. Como adsorvente mais poderoso do mundo, ele pode ser usado para uma vasta gama de contaminantes. Diferentes contaminantes

podem estar presentes no efluente de saída e o carvão pode ser usado para tratar a total vazão, ou pode ser melhor utilizado para remover específicos contaminantes como parte da abordagem de multi estágios (GISI et al., 2016).

Os carvões ativados são materiais constituídos majoritariamente por carbono e pequenas quantidades de heteroátomos tais como hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio. Estes materiais têm uma estrutura porosa formada por poros de diferentes dimensões, originando uma área específica e uma capacidade de sorção muito particular. Além disso, os heteroátomos presentes na constituição do carvão ativado podem ou não dar origem a grupos funcionais, e a sua presença ou ausência na superfície do carvão conferem-lhe propriedades químicas relevantes (ZANELLA, 2012).

A adsorção pelo carvão ativado é decorrente de uma combinação de forças atuantes entre moléculas do soluto e o adsorvente, todas tendo sua origem nas interações eletromagnéticas do núcleo e dos elétrons. Entre essas forças estão as forças físicas de dispersão de van der Waals e de London, que são caracterizadas pela baixa energia de adsorção. Ainda, podem ocorrer as interações eletrônicas entre sítios específicos da superfície e das moléculas absorvidas, que resultam em ligações químicas de alta energia, e as forças de reconhecimento molecular hidrofóbicas (WEBER, 1972).

A superfície do carvão ativado é normalmente apolar. Desta forma, esse tipo de adsorvente tende a ser hidrofóbico e organofílico. É utilizado principalmente na sorção de compostos orgânicos, como na clarificação de açúcar, purificação de água, sistemas de recuperação de solventes e sistemas de purificação de ar (RUTHVEN, 1984).

Conforme Suzuki (1990), complexos (ou compostos) oxigenados, provindos da matéria de origem do carvão ou de processos de oxidação durante a ativação ou estocagem, que estão presentes na superfície do carvão ativado, conferem uma natureza polar (proporcionando hidrofiliabilidade e acidez) ao carvão. Principalmente são encontrados grupos carboxílicos fortes, grupos carboxílicos fracos, grupos fenólicos e grupos carbonílicos.

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor pode ser transformado em carvão ativado. Podem ser fabricados a partir de um grande número de matérias-primas carbonáceas que incluem antracito, lignita, madeira, cascas e caroços de frutos, petróleo e polímeros, carvão mineral, e outros (SERPA, 2000).

As escolhas de matéria-prima são baseadas na utilização final de carbono ativado, disponibilidade, custo da matéria-prima, e considerações econômicas e políticas nacionais e internacionais.

Por exemplo, a descoloração de açúcar envolve a utilização de carvão ativado em pó. A matéria-prima para a produção de carbono em pó pode ser a partir de um material não renovável, tal como carvão mineral, mas também podem ser de subprodutos agrícolas com uma estrutura macia, tais como palha de arroz, bagaço de cana de açúcar, casca de soja, serrim ou casca de amendoim (BONSODE et al., 2004)

As várias aplicações do carvão ativado resultante dependem das características de carbono, que por sua vez depende do material de origem (SIMATE et al., 2016)

A fabricação do carvão ativado envolve dois processos principais: a carbonização da matéria-prima, pirólise, onde o material é tratado termicamente em atmosfera inerte em elevadas temperaturas onde a fração volátil e substâncias de baixa massa molar são removidas e o material resultante pode ser submetido à ativação (física e química) em atmosfera redutora criando internamente uma malha interligada por poros de vários tamanhos (SUZUKI, 1990).

O processo de ativação pode ser realizado por processos físicos através do contato com o vapor a alta temperatura e com fluxo de 800 a 1.000 °C ou por processos químicos através da utilização de ácidos ou bases (SIMATE et al., 2016).

Na ativação física, utilizam-se as propriedades oxidantes de gases como o vapor d'água a temperaturas menores que 800°C ou CO₂ a temperaturas elevadas entre 700 e 1100°C, resultando em uma estrutura porosa bastante fina apropriada para o uso em processos de sorção (RUTHVEN, 1984). A grande vantagem desta forma de ativação em relação a ativação química é que nela a degradação do meio ambiente é menor, pois os subprodutos são gases como CO₂ e CO, em baixos teores.

Na ativação física, a eliminação de uma grande quantidade de massa de carbono interno é necessária para obter uma estrutura de carbono bem desenvolvida, ao passo que no processo de ativação química todos os reagentes químicos usados são agentes de desidratação inibindo a formação de alcatrão, aumentando assim o rendimento de carbono (AHMADPOUR, 1996 e KANDYOTY et al., 1984)

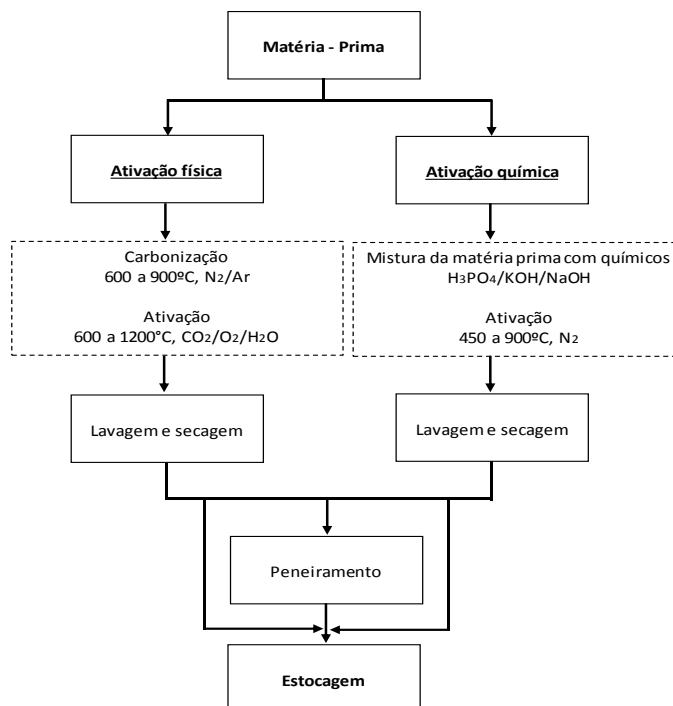
A ativação física é favorecida quando a contaminação ambiental e a corrosão em equipamento pelos agentes químicos são consideradas como importantes inconvenientes para os processos de ativação química (TENG e LIN, 1998). No entanto, as temperaturas utilizadas em ativação química são mais baixas do que aquelas utilizadas no processo de ativação física. O desenvolvimento de uma estrutura porosa é melhor no caso do processo químico (AHMADPOUR, 1996).

Na ativação química, vários agentes químicos podem ser utilizados, tais como ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, K₂CO₃, NaOH, H₂SO₄, etc., agindo no desenvolvimento da porosidade

por meio de desidratação e degradação. Carvões ativados com área de superfície muito alta têm sido preparados por ativação química. A vantagem da ativação química sobre a física está relacionada com a obtenção de rendimentos superiores, resultantes do fato da ativação química se processar em uma única etapa. Além disso, essa ativação realiza-se em temperaturas inferiores a do processo de ativação física. Por outro lado, o processo de ativação química exige que seja feita uma lavagem do sólido após a ativação para eliminação do agente de ativação bem como dos produtos da degradação, gerando contaminantes líquidos e exigindo o tratamento destes efluentes.

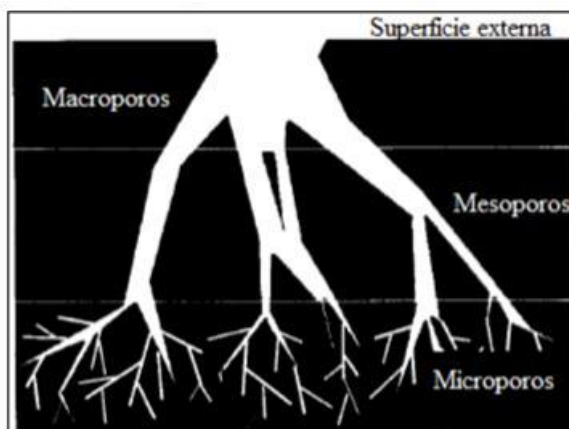
Um diagrama esquemático do processo de produção do carvão ativado comumente adotado pelos produtores é apresentado na Figura 12.

Figura 12. Diagrama esquemático do processo de produção do carvão ativado.



Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho das partículas de carvão constituídas por macroporos, mesoporos e microporos conforme Figura 13. Estruturas microporosas, podem conter mesoporos e macroporos, que são muito importantes no acesso das moléculas de adsorção para o interior das partículas (TENG e LIN, 1998 e AHMADPOUR,1996).

Figura 13. Estrutura porosa dos carvões ativados.



Fonte: Adaptado de Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006).

A densidade de massa pode ser utilizada para identificar várias classes do carvão ativado. O carvão macroporoso, mesoproso e microporoso possuem uma densidade a granel N $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (volume do espaço de poro por grama de carvão), $0,85$ a $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

O conteúdo de cinzas, outro parâmetro característico, depende do material original usado. Para os carvões ativados, o teor de cinzas é 15%. Geralmente, o valor aumenta com o número de ciclos de regeneração, com uma percentagem de aumento de 0,5 a 1,0% para cada ciclo. Trata-se de uma conseqüente limitação do número de possíveis regenerações.

Finalmente, um outro parâmetro importante é a área da superfície expressa em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ que aumenta a adsorção com o aumento do crescimento deste parâmetro. No caso dos carvões ativados, a especificidade fica com a área superficial variando no intervalo de 500 a $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BONOMO,2008).

A superfície do carvão ativado comercial em sua forma natural apresenta-se carregada negativamente em um amplo espectro de pH. Diante deste fato, o uso de carvão ativado comercial em sua forma natural não é indicado para o emprego em processos de sorção de ânions. Como uma alternativa para tornar viável a utilização deste sólido Féris et al. (2005) propuseram a modificação química da superfície do carvão ativado comercial, de forma a torná-lo positivamente carregado e propício à sorção de ânions.

Alguns compostos orgânicos que são absorvidas por carvão ativado estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Classes orgânicas adsorvidas por carvão ativado.

Classes Orgânicas	Compostos
Solventes aromáticos	Benzeno, tolueno, xileno
Aromáticos polinucleares	Naftaleno, bifenila
Aromáticos clorados	Clorobenzeno, bifenilos policlorados, diclorodifeniltricloroetano, aldrin, endrin
Fenólicos	Fenol, cresol, resorcional
Aminas alifáticas e aromáticas de alto peso molecular	Anilina, tolueno diamina
Surfactantes	Sulfonatos de aquil benzeno
Corantes orgânicos solúveis	Azul de metileno, corantes têxteis
Combustíveis	Gasolina, querosene, óleos
Solventes clorados	Tetracloroeto de carbono, percloroetileno
Ácidos alifáticos e aromáticos	Ácido benzóico

Fonte: Tchobanoglous et al., 2003.

O carvão ativado é fornecido em duas formas físicas: pulverizado ou em pó com diâmetro menor do que 0,074 mm e peletizado ou granular com diâmetro maior do que 0,1 mm. Os carvões ativados em pellet são geralmente preparados a partir de carvão pulverizado aglomerado com algum ligante adequado e, em seguida, fisicamente ativado (SANTOS, 2017).

O processo de adsorção é distinto quando aplicado o carvão ativado na forma em pó ou granulada.

O carvão ativado granulado é comumente aplicado em reatores de recheio completo ou reatores de leito fluidizado e são eficientes para solutos com baixo peso molecular, capazes de penetrar nos poros, perdendo grandemente a sua capacidade de adsorção para solutos maiores. Carvões ativados granulares são utilizados na forma de um leito de carbono, geralmente dentro de uma coluna, para tratamento de água. A água flui através do leito, em que as moléculas orgânicas presentes como contaminantes são adsorvidos sobre a superfície do carvão. Quando o carbono é saturado com as moléculas adsorvidas, o carbono perde a sua capacidade de adsorção, é removido do sistema e é regenerado (BONSODE et al., 2004).

Os carvões ativados em pó são aplicados através de sua dispersão no efluente, necessitando de uma etapa posterior de separação sólido-líquido (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Uma alternativa para integrar e tornar mais eficientes processos de adsorção em carvão

ativado e separação sólido-líquido em reatores de leito fluidizado foram desenvolvidos por Serpa (2000), que através da floculação do carvão ativado em pó, permitiu velocidades de sedimentação e resistência mecânica dos flocos suficientes para permitir o seu uso em reatores de leito fluidizado.

Conforme BONSODE et al. (2004), os carvões ativados granulares normalmente são utilizados na adsorção de gases e vapores, para a purificação de líquidos existe a opção do carvão em pó, além do carvão granular.

A maior parte dos trabalhos de remoção de poluentes da água tem sido realizados com carvão ativado granular, devido ao fato de que a forma granular ser mais adaptável para contato constante e não haver necessidade de separar o carvão do fluido. No entanto, apesar destes problemas, o carvão ativado em pó também é usado para tratamento de águas residuais devido ao baixo custo de capital e menor exigência de tempo de contato e maior capacidade de adsorção (NAJM et al., 1991).

Uma comparação entre carvão ativado granular e o carvão ativado pulverizado é apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Comparação entre carvão ativado granular e pulverizado

Parâmetro	Unidade	Tipo de carvão ativado*	
		Granular	Pulverizado
Área superficial específica	m ² .g ⁻¹	700 a 1.300	800 a 1.800
Densidade aparente	kg.m ⁻³	400 a 500	360 a 740
Densidade de partícula	g.L ⁻¹	1,0 a 1,5	1,3 a 1,4
Distribuição de tamanho de partícula	-	0,1 a 2,36 mm	5 a 50 µm
Distribuição da partícula	µm	0,6 a 0,9	-
Coefficiente de uniformidade	-	<=1,9	-
Raio médio do poro	Å	16 a 30	20 a 40
Teor de cinza	%	<=8	<=6
Umidade	%	2 a 8	3 a 10

* Valores específicos dos parâmetros irão depender da fonte de matéria utilizada para produção de carvão ativado.

Muitos pesquisadores abordam o uso do carvão ativado granulado e em pó comercial como material adsorvente para a remoção dos mais variados contaminantes. Neste

trabalho, algumas referências foram essenciais para o desenvolvimento e revisão dos conceitos de adsorção com carvão ativado apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Carvão ativado comercial e sua remoção de carga orgânica.

Carvão ativado comercial		Carga orgânica	Tipo de Efluente	Técnica (s) de Tratamento de Efluente	Referência
Material	Quantidade (g.L ⁻¹)	Remoção (%)			
CAP	2	92,82	Lavanderia Têxtil	Coagulação Floculação Adsorção	Menezes, JCS (2005)
CAP	0,1	80	Têxtil	Coagulação Floculação Adsorção	Harrelkas et al (2008)
CAP	10	86	Lixiviado	Coagulação Floculação Adsorção	Li et al (2010)
CAP	0,5	NE	Tingimento de Ágata	Adsorção Fenton	Santos, CR (2017)
CAG	11	87,6	Têxtil	Coagulação Floculação Adsorção	Patel e Vashi (2010)
CAG	NE	NE	Automobilística	Adsorção	Waelkens, B E. (2010)

O processo de adsorção é distinto quando aplicado o carvão ativado na forma pó ou granulada. O carvão ativado granulado é comumente aplicado em reatores de recheio completo ou reatores de leito fluidizado e são somente eficientes para solutos com baixo peso molecular, capazes de penetrar nos poros, perdendo grandemente a sua capacidade de adsorção para solutos maiores. Enquanto os carvões ativados em pó são aplicados através de sua dispersão no efluente, necessitando de uma etapa posterior de separação sólido-líquido (TCHOBANOGLIOUS et al, 2003).

Muitas, vezes, quando existe um tratamento preliminar por coagulação/floculação pode-se acumular em uma etapa só de separação sólido-líquido, os processos de adsorção/coagulação/floculação.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo inicia com um levantamento realizado via questionário sobre quais técnicas de tratamento de efluentes estão sendo aplicadas pelas empresas de mesmo segmento. Após, são descritos os materiais empregados, como o efluente industrial, os produtos químicos e o sólido adsorvente. Além disso, explicam-se os detalhes sobre as metodologias dos procedimentos experimentais, tanto em nível laboratorial quanto industrial, bem como o tratamento estatístico.

3.1. APLICAÇÃO DE QUESTIONÁRIO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE EM INDÚSTRIAS DE AR CONDICIONADOS

Devido a reduzida bibliografia das empresas de eletroeletrônicos de ar condicionados em relação as técnicas de tratamentos de efluentes industriais, realizou-se uma pesquisa com 20 empresas deste segmento específico onde 8 destas empresas são do grupo Midea Carrier e 12 são empresas concorrentes ou fornecedoras. A

Figura 14 apresenta o questionário aplicado na pesquisa e as Tabelas 12 e 13 a listagem das empresas entrevistadas.

Figura 14. Questionário aplicado na pesquisa.

Nome da Empresa: _____
 Cidade/Estado: _____

Com intuito de conhecer o processo de tratamento de efluentes industrial, favor marcar com "x" os processos realizados:

1) No tratamento de remoção de oleosidade das chapas metálicas para prepara-las para pintura é usado o processo:
 Fosfatização
 Nanocerâmico
 Outros: Qual _____

2) A empresa trata o efluente no próprio site?
 Sim
 Não
 Envia para tratamento externo? Onde? _____

3) O efluente gerado no tratamento das chapas metálicas é considerado como efluentes e recebe que tratamentos?
 Pré Tratamento – Físico (Gradeamento e/ou Desarenação)
 Tratamento Primário - Físico/Químico (Coagulação e Floculação)
 Tratamento Secundário - Bioquímico (Lodo ativado, Filtro Biológico e etc que podem ser aeróbicos ou anaeróbicos)
 Tratamento Terciário - Polimento
 filtração,
 ozonização,
 cloração,
 carvão ativado,
 osmose reversa,
 troca iônica,
 eletrodialise
 Outros: Qual? _____

4) A empresa tem sistema de reuso do efluente tratado?
 Sim Onde? _____
 Não

Tabela 12. Empresas do grupo Midea Carrier entrevistadas em junho de 2018.

Empresa	País
Midea Carrier	Argentina
	Belarus
	Egito
	Vietnam
	Índia
	Japão
	China
	Brasil (Manaus)

Tabela 13. Empresas concorrentes ou fornecedoras entrevistadas em junho de 2018.

Empresas		País
Fornecedoras	Metaltecss	Brasil (Caxias)
	Sanmatin	
	Henkel	Brasil
Concorrentes	Eletrolux	Brasil (Paraná)
	Wirlpool	Brasil (SC)
	Samsung	Brasil
	Concorrente	Brasil
	Concorrente	
	Haier Carrier	China
	Carrier CR Magyarország	Hungria
	Carrier	República Checa
	Carrier BALAY	Espanha

Nota: Duas empresas concorrentes não quiseram seus nomes divulgados.

3.2. EFLUENTE INDUSTRIAL

O efluente utilizado neste estudo foi o efluente industrial de uma empresa metalmeccânica produtora de ar condicionados. Este efluente consiste em uma solução aquosa contendo metais dissolvidos (como cromo, cobre, chumbo, zinco, alumínio e níquel) e óleo solúvel e insolúvel (carga orgânica), oriundo da remoção da película protetiva das chapas galvanizadas durante o tratamento de superfície. Contém ainda produtos químicos usados neste

tratamento, tais como hidróxido de potássio, tetraborato de potássio tetra hidratado, decano, ácido octenilsuccínico, ácido nítrico e hexa flúor zirconato de hidrogênio. Há também, em percentual menor, alguns compostos tensoativos e óleos gerados no processo de limpeza de piso e peças e durante os testes de micro vazamentos em tanques de água aquecida.

Os parâmetros do efluente industrial variam de acordo com o volume de produção e com a frequência de descarte do efluente, resultando em alterações da carga orgânica, concentração de metais e outros parâmetros como teor de nitrogênio, fósforo, óleos e graxas, tensoativos, sulfetos e fenol.

As amostras do efluente industrial bruto, chamadas de efluente bruto, base deste estudo, foram coletadas diretamente no tanque de equalização da estação de tratamento de efluentes industrial após 30 minutos de homogeneização. As amostras do efluente após tratamento foram coletadas na calha Parshal e foram chamadas de efluente tratado. Ambas foram coletadas conforme NBR 9898 (1987), mantidas refrigeradas a 4°C e enviadas para análise em laboratório externo.

O efluente tratado pelo método convencional incluiu a adição de antiespumante, o processo de coagulação e a floculação e a separação por decantação da fase sólida (lodo) com a clarificação da fase líquida (efluente tratado). A modificação do tratamento se deu pela adição do processo de adsorção previamente ou posteriormente ao processo convencional.

3.3. PRODUTOS QUÍMICOS

Todos os produtos químicos utilizados neste estudo, tanto no ambiente laboratorial quanto no industrial, foram os empregados pela empresa na estação de tratamento. As composições, de acordo com os fabricantes, estão descritas na Tabela 14, sendo todos de pureza comercial.

Tabela 14. Composição dos produtos químicos.

Produto Químico	Especificação	Produtos Químicos (Dados Principais)	Fornecedor
Antiespumante	Emulsão	40% Polidimetil Siloxano e 60% Água	Quimatex
Coagulante	PAC	24% Policloreto de Alumínio 76% Água	Quimatex
Polímero	Polímero Aniônico (solúvel em água)	100% Poliacrilamida	Quimatex

3.4. SÓLIDO ADSORVENTE

O sólido adsorvente aplicado no estudo foi o carvão ativado comercial em pó (CAP) e granulado (CAG), ambos do fornecedor Matryx. Sua origem é vegetal, proveniente de “pinos *elliottii*”, obtido por processo de ativação física por vapor d’água com agente oxidante a temperaturas acima de 800°C. O CAP fornecido encontra-se na forma umectado (10% de água) para facilitar o manuseio em processos industriais. Também se empregou CAP das empresas Silytex e Quimatex.

A caracterização do CAP considerou medidas de massa específica aparente e real, área superficial, distribuição granulométrica e ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

A determinação da massa específica aparente foi efetuada com base na norma ASTM D2854-96 (2004) utilizando proveta graduada de 100 mL. Inicialmente determinou-se a massa da proveta. Após, a amostra de carvão foi colocada na proveta até o volume de 50 mL, sendo determinada a massa da proveta mais o carvão. A massa específica aparente foi dada pela razão entre a massa de carvão e o volume ocupado pelo carvão e espaços vazios.

Já a massa específica real foi identificada utilizando proveta graduada de 100 mL onde foram adicionados 50 mL de água na proveta. Em seguida, adicionou-se uma porção de carvão com massa conhecida. O volume de água deslocado indicou o volume ocupado pelas partículas de carvão. A massa específica real foi dada pela relação entre a massa de carvão e o volume ocupado pelas partículas de carvão.

Ambas as determinações de massa específica foram executadas no laboratório químico da indústria usando a balança analítica Shimadzu modelo ATX 224 para determinação das massas e a proveta graduada de vidro da marca Plena Lab para determinação dos volumes.

A área superficial do carvão ativado em pó foi determinada em um Analisador de Adsorção Volumétrica Nova 1000 fabricado pela Quantachrome Instruments do laboratório LACER da UFRGS conforme o método de BET (Teoria de Adsorção Multimolecular). O método baseia-se na adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, cujo princípio serve de base para a medição de área superficial específica de um material.

A análise granulométrica do CAP foi realizada utilizando a técnica conhecida como difração de raios laser, que consiste na medição dos ângulos de difração do raio laser, que são relacionados ao diâmetro da partícula. A análise granulométrica utilizou-se do analisador CILAS 1180 e foi realizada no laboratório LACER da UFRGS.

A metodologia empregada para a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi usada por Regalbutto e Robles (2014) como o “experimento dos 11 pontos”. O procedimento

consistiu em fazer uma mistura de 50 mg do adsorvente (CAP) em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol. L⁻¹, sob agitação magnética no equipamento Fisatom modelo 706. Após o ajuste do pH, o contato foi promovido por um agitador de Wagner Marconi modelo MA 160 BP durante 24 horas a 30 rpm. Para finalizar o procedimento, o pH das soluções foi novamente medido, criando um gráfico do pH final versus pH inicial. O ponto de carga zero corresponde a média aritmética entre os pontos que tendem a um mesmo valor. A balança analítica Shimadzu modelo ATX 224 e o pHmetro AK 103 AKSO foram utilizados para as pesagens do CAP e ajuste do pH das soluções.

Os equipamentos e vidraria utilizados na determinação das análises foram calibrados conforme padrão rastreável NIST e certificação do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial).

3.5. DETERMINAÇÃO DA CARGA ORGÂNICA (DQO) E DEMAIS PARÂMETROS

As análises do efluente industrial foram realizadas em laboratório externo credenciado pelo órgão ambiental do Estado do RS e acreditado na norma ISO 17025:2005. Conforme informação do laboratório, todos os reagentes empregados foram de grau analítico e a metodologia de análise seguiu a 23ª edição do “Standard Methods for Water and Wastewater Analysis” (APHA, 1995). Os métodos de análises estão indicados na Tabela 15.

Um dos parâmetros mais utilizados como indicador do potencial poluidor de um efluente é a Demanda Química de Oxigênio (DQO). A DQO é a quantidade de oxigênio consumida por um oxidante químico. É uma indicação indireta do teor de carbono orgânico, através do consumo de oxigênio no processo de oxidação da matéria orgânica presente na água. O método mais utilizado para realização desta análise é conhecido como método Hach (Standard Methods 5220D), que possui um tempo de análise de 2 horas a 150°C. No presente trabalho estimou-se a carga orgânica biodegradável e não biodegradável pela análise de DQO.

Tabela 15. Métodos de análises aplicados no monitoramento do efluentes.

Amostra	Parâmetro	Método
Efluente bruto e tratado	DBO	Método SMWW 5210 B
	DQO	Método SMWW 5220 D
Efluente tratado	Alumínio, Chumbo, Cobre, Cromo, Fósforo, Zinco e Níquel	Método SMWW 3030I e 3120B/ EPA, 3015A e 6010C
	Fenol	Método SMWW 5530 C
	Nitrogênio Amoniacal e Total	Método SMWW 4500 Norg B e C Método Colorimétrico 18 ^a Ed. Método SMWW 4500-NH3 B e C
	Óleos e Graxas mineral	Método SMWW 5520C
	pH	Método SMWW 4500 B
	Sulfeto	Método SMWW 4500-S2D
	Surfactantes	Método SMWW 5540 C
	Temperatura	Método SMWW 2550B
Toxicidade Aguda (peixes e micro crustáceos)	NBR 12713 (2016) - Método de ensaio com daphnia spp NBR 15088 (2016) - Método de ensaio com pimephales promelas	

SMWW: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23^a Edição 2017.

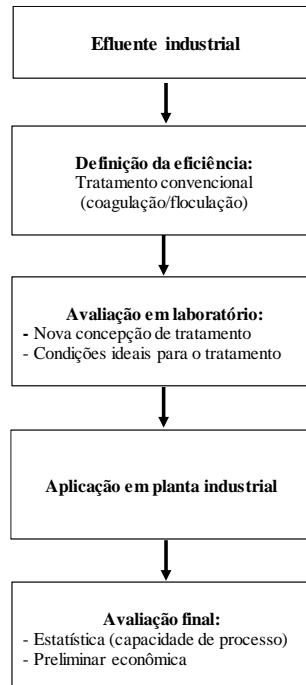
3.6. ESTUDO DO TRATAMENTO DO EFLUENTE INDUSTRIAL

Os estudos referentes ao tratamento do efluente envolveram as seguintes etapas:

- definição da eficiência da ETE empregando o processo convencional de tratamento por coagulação/floculação;
- estudos em laboratório de forma a avaliar uma nova concepção de tratamento, envolvendo a contribuição da aeração e da adsorção com CAP como métodos de pré-processamento ou com CAG como métodos de pós-processamento em relação ao tratamento convencional realizado por coagulação/floculação.
- estudos em laboratório de forma a otimizar o uso do CAP em condições ideais como forma de pré-tratamento; e
- aplicação em planta industrial da metodologia que apresentou melhores resultados.

A sequência do estudo está definida no Fluxograma 15 e será detalhada nas próximas páginas.

Figura 15. Fluxograma do estudo de tratamento de efluente por adsorção.



3.6.1. Caracterização da eficiência da ETE

A caracterização da eficiência da ETE em relação ao parâmetro DQO foi realizada monitorando-se o tratamento convencional mediante histórico de 26 bateladas de efluente tratado representando o período de um ano, uma vez que, a média de descarte do efluente gerado pela área fabril é de duas vezes ao mês. O tratamento nesta etapa resumiu-se ao processo de coagulação/floculação seguido por sedimentação.

As amostras líquidas geradas após o tratamento foram coletadas logo após a Calha Parshall conforme NBR 9898 (1987), armazenadas em recipientes próprios para as análises, mantidas refrigeradas (4°C) e enviadas para análise em laboratório externo.

As concentrações de produtos químicos empregadas nesta etapa do tratamento do efluente industrial referem-se à solução comercial fornecida pelo fabricante e estão resumidas na Tabela 16.

Tabela 16. Concentração dos produtos químicos empregadas no tratamento do efluente industrial.

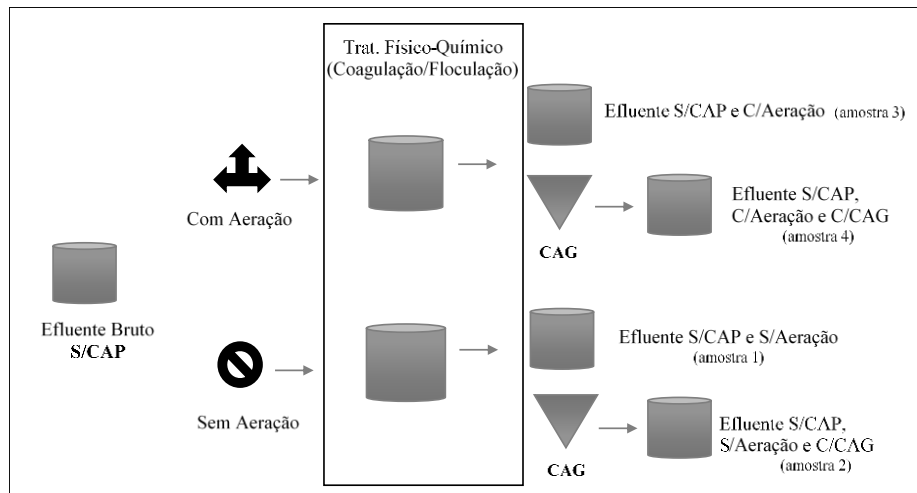
Produto Químico	Concentração da solução comercial (g.L ⁻¹)	Concentração do composto ativo na solução comercial (% p)
Antiespumante	0,25	40
Coagulante (PAC)	30	24
Polímero Aniônico	0,35	100

3.6.2. Estudos em laboratório para definição de uma nova concepção de tratamento

Esta fase do estudo teve como base o efluente bruto oriundo da estação de tratamento estabilizado em pH 9,0 com a adição de 0,25 g.L⁻¹ de antiespumante e 30 minutos de mistura no tanque de homogeneização. Um volume de 101 litros deste efluente foi coletado e homogeneizado. Deste volume, retirou-se uma amostra de 1 litro para análise do efluente bruto (amostra 0) e dividiu-se o restante em duas frações de 50 litros que seguiram em tratamentos paralelos num mesmo período.

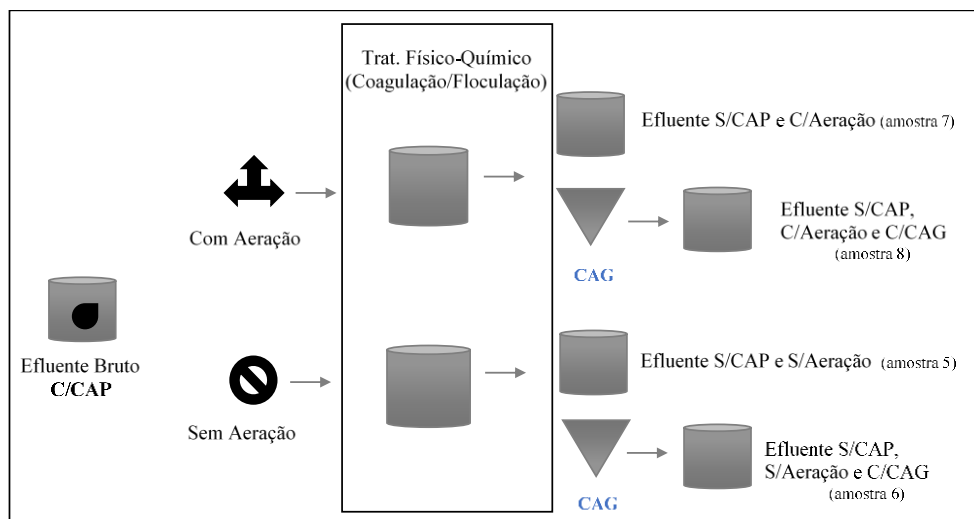
No primeiro conjunto, sem adição de CAP, foram coletadas duas amostras: uma sem aeração prévia e outra após a aeração prévia. O processo de aeração foi conduzido em um volume de 48 litros e se deu pela recirculação por duas horas do efluente. O sistema era composto por um tambor de 200 litros, onde uma bomba promovia uma vazão de 90 litros por hora em circuito fechado onde estava acoplada na tubulação um injetor Venturi de ¾" do fornecedor Gianni de São Leopoldo (RS). Dois litros do efluente, com aeração e sem aeração, receberam o tratamento físico químico tradicional (coagulante e polímero) proporcionalmente as quantidades dosadas em escala industrial que são de 30 g.L⁻¹ de coagulante PAC e 0,35 g.L⁻¹ de polímero aniônico. Parte deste efluente foi considerado tratado, quando parte ainda foi tratado pela percolação (1 hora) em uma coluna com 30 g de carvão ativado granulado (CAG). A sequência deste primeiro conjunto está definida no fluxograma da Figura 16.

Figura 16. Primeiro conjunto de experimentos (sem tratamento prévio com CAP).



No segundo conjunto, primeiramente adicionou-se CAP na concentração de $0,45 \text{ g.L}^{-1}$ no volume de 50 litros com tempo de mistura de 1 hora através da bomba de circulação do sistema de aeração. Após, o processo de aeração foi conduzido em um volume de 48 litros e se deu por duas horas. Da mesma forma, dois litros do efluente, com aeração e sem aeração, receberam o tratamento físico químico tradicional (coagulante e polímero) em laboratório proporcionalmente as quantidades dosadas em escala industrial que são de 30 g.L^{-1} de coagulante PAC e $0,35 \text{ g.L}^{-1}$ de polímero aniônico. Parte deste efluente foi considerado tratado, quando parte ainda foi submetido a percolação (1 hora) em uma coluna com 30 g de carvão ativado granulado (CAG). A sequência deste segundo conjunto está definida no fluxograma da Figura 17.

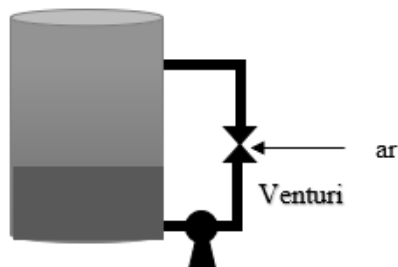
Figura 17. Segundo conjunto de experimentos (com tratamento prévio com CAP).



As nove amostras foram então assim denominadas, após os experimentos em laboratório: efluente bruto (amostra 0), efluente tratado por coagulação/floculação e atual prática industrial (amostra 1), efluente tratado por coagulação/floculação e CAG (amostra 2), efluente aerado e tratado por coagulação/floculação (amostra 3), efluente aerado e tratado por coagulação/floculação e CAG (amostra 4), efluente tratado por CAP e coagulação/floculação (amostra 5), efluente tratado por CAP, coagulação/floculação e CAG (amostra 6), efluente aerado com CAP e tratado por coagulação/floculação (amostra 7) e efluente aerado com CAP e tratado por coagulação/floculação e CAG (amostra 8).

O tratamento prévio por aeração do efluente foi realizado em um sistema recirculação fechado com aeração via Venturi. O processo de aeração foi conduzido em um volume de 48 litros e se deu pela recirculação por duas horas do efluente conforme tempo de aeração em planta industrial. O sistema era composto por um tambor de 200 litros, onde uma bomba promovia uma vazão de 90 litros/hora em circuito fechado onde estava acoplada na tubulação um injetor Venturi de 3/4" conforme Figura 18.

Figura 18. Sistema de aeração do efluente industrial.



O processo de coagulação/floculação foi simulado em frascos de vidro de 1 litro agitadas através do Jar Test Quimis com velocidade de 85 rpm para mistura rápida (adição de PAC) e de 30 rpm para mistura lenta (adição de polímero) As concentrações de antiespumante, carvão, coagulante e polímero foram medidas através da balança analítica Shimadzu ATX 224 enquanto o controle de pH se deu através do pHmetro AK 103 AKSO.

A fase sólida (lodo) proveniente do tratamento do efluente por coagulação/floculação foi filtrada e seca para quantificação da massa de lodo gerada. Os sólidos retidos no filtro foram secos em estufa modelo 135 SE da Fanem em temperatura constante de 60°C. Empregou-se uma balança analítica Shimadzu ATX 224 para a determinação da massa. O cálculo do lodo gerado se deu pela seguinte equação:

lodo gerado em cada amostra = (peso final do filtro + lodo) – (peso inicial do filtro)

As amostras de efluente tratado que foram submetidas a filtração em CAG circularam por 3 vezes em uma coluna com 30 g de carvão ativado granulado (CAG) pelo tempo de residência de 1 hora.

As amostras líquidas geradas após a sequência de tratamento foram armazenadas em recipientes próprios para as análises de DQO e/ou DBO, conforme NBR 9898 (1987), mantidas refrigeradas (4°C) e enviadas para análise em laboratório externo.

3.6.3. Estudo das condições ideais para adsorção em laboratório

Os estudos de otimização do uso de CAP como uma forma prévia de tratamento levaram em conta alguns parâmetros operacionais, como a concentração do sólido adsorvente, tempo de contato, pH do meio e a influência da presença de antiespumante. O adsorvente, carvão ativado comercial, usado nestes experimentos limitou-se ao CAP do fornecedor Matryx.

Estudo de concentração de sólido adsorvente

Uma amostra de 5 litros de efluente industrial bruto foi homogeneizada. Desta amostra inicial, 1 litro foi separado para análise de DQO do efluente bruto enquanto os restantes cinco litros foram divididos em 5 frascos de 1 litro. Adicionou-se 0,25 g de antiespumante em cada frasco, deixando-se agitar por 1 hora no Jar Test Quimis na rotação de 30 rpm. Enquanto isso foram pesadas em balança analítica Shimadzu modelo ATX 224 as seguintes quantidades de CAP: 0,25 g, 0,50 g, 1,0 g e 1,5 g que foram adicionadas separadamente aos 5 frascos restando um frasco sem CAP. Após, estes frascos foram agitados no Jar Test a 30 rpm por um período de uma hora (mesmo tempo de agitação do tratamento de efluente industrial em planta). Ao final do período de adsorção, as suspensões foram filtradas e o clarificado (amostra líquida) mantidas refrigeradas (4°C) conforme NBR 9898 (1987) para análise da DQO em laboratório externo. O processo foi monitorado com medição do pH através do uso do pHmetro AK 103 AKSO.

Estudo do tempo de residência

Outra amostra de 5 litros de efluente industrial bruto foi homogeneizado. Desta, 1 litro foi separado para análise de DQO do efluente bruto enquanto que os demais quatro litros

foram separados em frascos de 1 litro. A cada um adicionou-se $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de antiespumante sob agitação de 1 hora e após adicionou-se $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP, valor este determinado como ótimo no estudo de concentração de sólido adsorvente. Os frascos destas soluções foram agitados através do Jar Test Quimis na rotação 30 rpm nos tempos pré-determinados 1, 2, 4 e 6 horas. Ao finalizar o tempo de agitação, as suspensões foram filtradas e o clarificado (amostra líquida) mantidas refrigeradas (4°C) conforme NBR 9898 (1987) para análise da DQO em laboratório externo. A variação do pH foi medida com o pHmetro AK 103 AKSO.

Estudo da variação do pH

O efeito da variação do pH nas etapas do tratamento foi investigada inicialmente com uma amostra de 3 litros de efluente bruto que foi separada em frascos de 1 litro, seguindo-se as etapas: leitura do pH do efluente bruto, adição do antiespumante em uma dosagem de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ seguido por 1 hora de mistura, leitura do pH do efluente, adição de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP e 4 horas de agitação, leitura do pH do efluente, adição de 30 g.L^{-1} de coagulante com agitação rápida de 85 rpm e $0,35 \text{ g}$ de floculante sob agitação lenta de 30 rpm no Jar Test Quimis até a precipitação do lodo e última leitura de pH do efluente. O experimento foi conduzido em triplicata.

O pH ótimo para a adsorção foi obtido através de uma amostra de 14 litros de efluente industrial bruto homogeneizado. Dois litros foram empregados para análise de DQO, alumínio, zinco e pH do efluente bruto. Os demais 12 litros foram separados em 6 frascos de 2 litros para a condução dos ensaios em pH de 5, 6, 7, 8, 9 e 10 (com uma variação de $\pm 0,1$). Neste experimento, utilizaram-se Copo de Becker de 2.000 mL da marca Uniglas em função da necessidade de um volume maior de amostra para análise, além do parâmetro DQO, de mais dois metais (Al e Zn).

O experimento foi conduzido no equipamento Jar Test Quimis, onde seguiram-se as etapas: ajuste ao pH desejado pela adição de ácido clorídrico e soda cáustica $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ com agitação manual; adição de $0,25 \text{ g. L}^{-1}$ de antiespumante seguido de 1 hora de agitação; adição de $0,5 \text{ g. L}^{-1}$ de CAP e 4 horas de agitação; adição de 30 g.L^{-1} de coagulante PAC em agitação rápida de 85 rpm e, finalmente, adição $0,35 \text{ g. L}^{-1}$ floculante sob agitação lenta de 30 rpm. Aguardaram-se 30 minutos até que o lodo decantasse no fundo dos frascos e o sobrenadante foi filtrado em frascos específicos conforme NBR 9898 (1987), mantidos refrigerados (4°C) para análise de DQO, alumínio, zinco e pH em laboratório externo.

Estudo da influência do antiespumante

Para avaliar o quanto o antiespumante (polímero linear conhecido como silicone) contribui no aumento da carga orgânica do efluente industrial foram coletados 6 litros de efluente industrial bruto devidamente homogeneizado para dividi-lo em seis frascos de 1 litro cada para a realização de estudo em triplicata.

No primeiro frasco foi adicionado 0,5 g de CAP, no segundo foi adicionada a mesma quantidade de CAP anterior e 0,25 g de antiespumante e medido o valor do pH. Após manteve-se o tempo de mistura em 4 horas sob rotação de 30 rpm em Jar Test Quimis e realizou-se o tratamento físico químico com adição de 30 g.L⁻¹ de coagulante PAC em agitação rápida de 85 rpm e, finalmente, adição de 0,35 g. L⁻¹ de floculante sob agitação lenta de 30 rpm no Jar Test Quimis.

As condições de concentração de sólido adsorvente e tempo de cada operação neste estudo foram os mesmos aplicados nos estudos anteriores como condições ideais. Os ensaios foram finalizados com a filtração e análise das soluções obtidas mantidos refrigerados (4°C), conforme NBR 9898 (1987), para análise de DQO em laboratório externo.

3.6.4. Estudo em planta industrial

Os experimentos foram realizados em planta industrial na estação de tratamento do efluente envolvendo 20 bateladas consecutivas, o que totalizou 20 semanas e 20 amostras. A escolha deste período e número de bateladas deve-se a estabilidade do processo de descarte de efluente em função do cronograma de produção fabril, a previsão quanto a estabilidade climática e média de descarte de efluentes tratados realizados no período de um ano.

A adição de CAP, concentração dos demais reagentes, tempo de residência e pH utilizados neste estudo foram os definidos nos estudos de laboratório anteriormente descritos. O tratamento de efluente em planta envolveu as seguintes situações:

Condição 1: Tratamento convencional por coagulação/floculação (6 bateladas)

Condição 2: Pré-tratamento com CAP seguido de tratamento convencional (10 bateladas)

Condição 3: Pré-tratamento com CAP seguido de tratamento convencional com a redução de 20% em CAP e em antiespumante (4 bateladas)

O tratamento convencional seguiu o procedimento abaixo sem a adição de CAP por um período de 6 bateladas consecutivas, anteriores ao tratamento com adsorção, buscando obter valores de referência para a comparação dos resultados das condições 2 e 3.

O procedimento de pré-tratamento com CAP seguido do tratamento convencional por coagulação/floculação, conforme Figura 19, iniciou conforme procedimento de tratamento da ETE, ou seja, no último dia útil da semana quando o efluente foi drenado da área fabril para o tanque de armazenamento e equalização da ETE. Durante o final de semana este efluente ficou parado e somente no primeiro dia útil da semana subsequente foi calculado o volume do efluente gerado com base na medição de nível do tanque de equalização. O sistema de agitação mecânica do tanque foi ligado e, após um período de 30 min de agitação, coletou-se uma amostra do efluente bruto garantindo a homogeneidade do tanque e a representatividade da amostra. A partir do volume do tanque de equalização, calcularam-se as quantidades de produtos químicos a serem dosados conforme as concentrações e o tempo de tratamento definidos no estudo anterior. Então, $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de antiespumante foram dosados no tanque de homogeneização mantendo por 1 hora a mistura. Após, adicionou-se o $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP neste mesmo tanque mantendo a agitação por um período de 4 horas e por fim adicionaram-se 70 g.L^{-1} do coagulante no tanque de mistura rápida e $0,35 \text{ g.L}^{-1}$ de polímero no tanque de mistura lenta que seguiu para o decantador separando o lodo no fundo deste tanque e o efluente tratado sobrenadante passou por um filtro. As amostras do efluente industrial tratado foram coletadas, mantidas em frascos adequados conforme NBR 9898 (1987), à temperatura de 4°C e enviadas para laboratório externo para análise dos parâmetros pertinentes a licença operacional da empresa com foco na carga orgânica (DQO) complementada pelos metais alumínio e zinco que se apresentam em maiores concentrações no efluente tratado. Os valores de pH também foram alvos de análise.

Os tanques de tratamento do efluente industrial permaneceram parados e bloqueados durante 24 horas, período necessário para a análise, até o retorno dos resultados pelo laboratório. No caso de atender todos os parâmetros exigidos pela licença de operação, o efluente foi descartado para o corpo hídrico receptor. O tanque de equalização foi então preparado para o recebimento da próxima batelada de descarte de efluente pela área fabril.

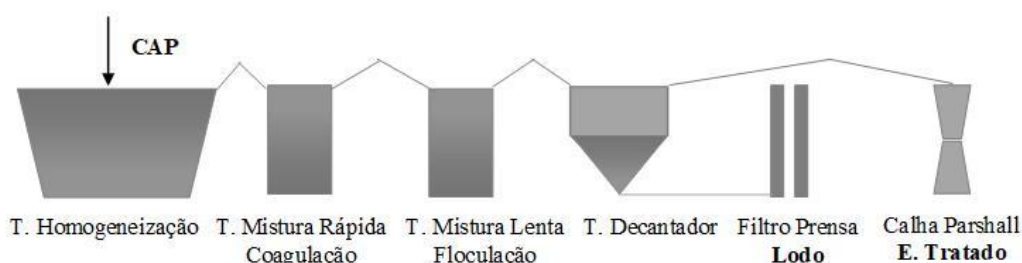
Durante o estudo com CAP, a dosagem do coagulante foi ajustada de 30 g.L^{-1} para 70 g.L^{-1} em função do efluente após tratado apresentar-se com coloração turva não garantindo a qualidade identificada em laboratório, mas necessária para a continuidade e sucesso do estudo em planta. No término das 10 amostragens consecutivas do tratamento do efluente com adsorção de CAP conforme descrição acima, reduziu-se o CAP de 0,5 para $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ e o antiespumante de 0,25 para $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, ou seja, uma redução de 20% em relação ao peso inicial mantendo o mesmo procedimento por mais 4 bateladas a fim de buscar a otimização do

tratamento, uma vez que, visualmente existiu um excesso de CAP assim como no efluente bruto pouca espuma.

Numa das bateladas de tratamento foi coletada uma amostra de efluente tratado para análise de toxicidade aguda em peixes e microcrustáceos conforme NBR 12.713 (2016) e NBR 15.088 (2016) a fim de complementar os resultados.

A Figura 19 permite a visualização do tratamento convencional com a adição do CAP em planta industrial.

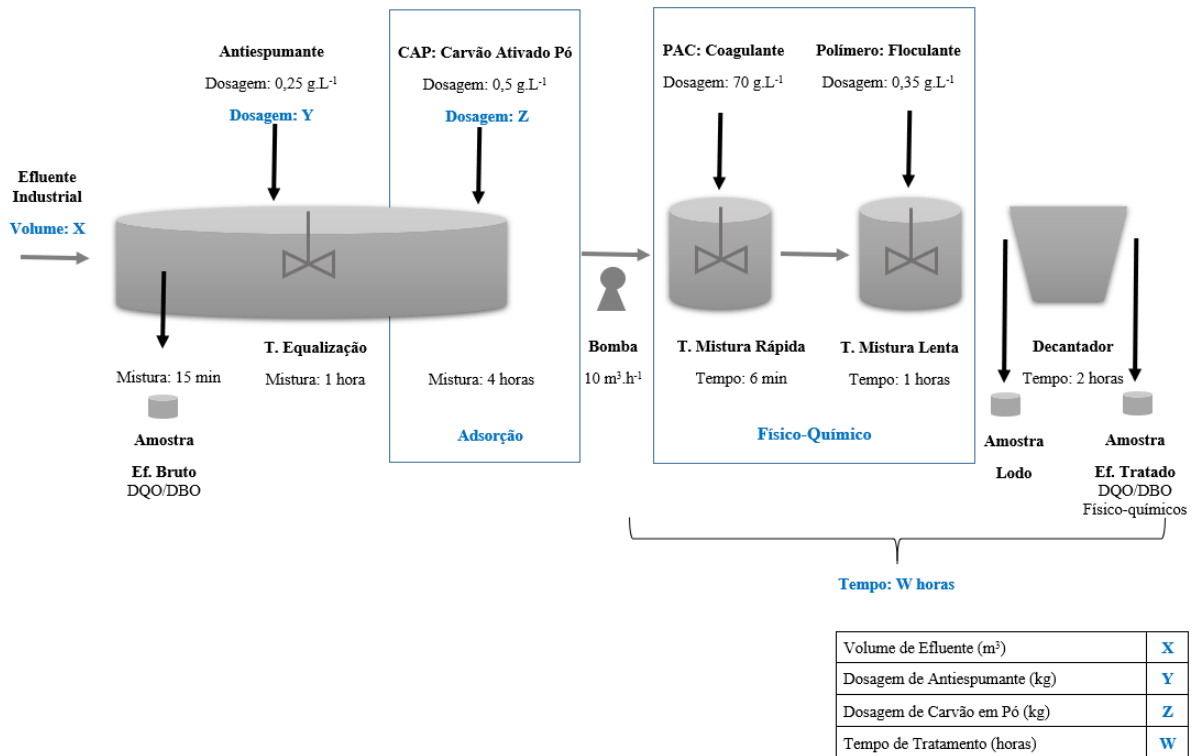
Figura 19. Tratamento do efluente industrial com tratamento prévio por adsorção com CAP seguido de processo de coagulação/floculação.



Uma planilha eletrônica foi criada para o acompanhamento do processo. A planilha calcula as quantidades de produtos químicos e CAP a serem dosados conforme as concentrações estabelecidas além de garantir o controle de tempo, volumes e resultados das análises realizadas ao longo de cada batelada de tratamento de efluente. Para a quantificação do lodo em cada batelada, uma amostra de 1 litro de efluente foi coletada no tanque de mistura lenta com o objetivo de avaliar a quantidade de sólido gerado. A amostra foi filtrada em papel filtro qualitativo de porosidade fina em laboratório para separação do sólido. O material foi secado em estufa até a massa permanecer constante na temperatura de 60°C sendo que o peso do papel filtro foi descontado.

A Figura 20 mostra o fluxo simplificado do estudo em planta industrial com suas condições fixas e variáveis além dos pontos das coletas das amostras.

Figura 20. Operacionalização do estudo em planta industrial do tratamento do efluente com adsorção de CAP.



O acompanhamento inicia com a inserção do volume de efluente a ser tratado (X) e a partir deste calcula-se as quantidades de antiespumante (Y) e carvão ativado (Z) que serão dosadas com suas quantidades confirmadas pela balança eletrônica Ramuza, modelo DP-50. Nesta etapa respeita-se os tempos de mistura do antiespumante e do carvão. Após, é calculado o tempo de circulação do efluente (W) para dosagem dos produtos químicos usados para a coagulação/floculação em função do volume total de efluente dividido pela vazão limitante de circulação que é a vazão da bomba de sucção do tanque de equalização para os tanques de mistura rápida (coagulante) e lenta (polímero) e decantação. Ao final deste tempo (W) na Calha Parshall são feitas as coletas das amostras para análise, as quais, são identificadas, mantidas refrigeradas (4°C) conforme NBR 9898 (1987) e enviadas para laboratório externo.

3.7. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os métodos estatísticos são ferramentas eficazes para a melhoria dos processos produtivos (KUME,1993).

Com o objetivo de avaliar os resultados do estudo em planta industrial, decidiu-se pela análise populacional através do histograma com intervalos definidos como também pela

distribuição normal e capacidade de processo identificada pelo atendimento ou não das especificações.

O histograma foi calculado através do número de amostras (n), a amplitude (R) mínima e máxima, do valor de k e do intervalo H, conforme Equações 1 e 2:

$$\text{para } n < 50 \quad k = \sqrt{n} \quad (1)$$

$$H = R / k \quad (2)$$

O histograma foi aplicado aos resultados de DQO, na etapa 2 do estudo em planta, referentes ao tratamento convencional com adsorção de CAP (10 bateladas).

A análise de distribuição normal, complementar ao estudo de capacidade do processo, teve parâmetros básicos estatísticos determinados como média (X) e desvio padrão (σ). Os intervalos de ocorrência dos valores foram relacionados a capacidade do processo (Cp) referente ao limite superior (LS), uma vez que, quando a característica do processo é do tipo menor-é-melhor, o limite de especificação inferior (LEI) é teoricamente zero. Assim, a avaliação da capacidade do processo foi realizada apenas para o Cp superior. Então após o cálculo dos parâmetros estatísticos avaliou-se a qualidade do processo com o índice Cp determinado pela equação abaixo:

$$Cp \text{ sup} = \frac{LSE - X}{3\sigma}$$

X é a média aritmética dos valores encontrados

LSE é o limite superior da especificação

σ - desvio padrão da amostra e

O foco foi avaliar a estabilidade e priorizar ações de melhorias no processo. A relação entre capacidade, índice Cp e o % estimado estatisticamente de eventos fora da especificação estão resumidos na Tabela 17.

Tabela 17. Escala para a avaliação da capacidade do processo.

Capacidade	Cp	% fora de especificação
Muito incapaz	0,33	32%
Incapaz	0,66	4,4%
Capaz	1,00	0,27%
Muito capaz	1,33	0,0064%
Extremamente capaz	1,67	0,0000%

Fonte: (RIBEIRO e TEN CATEN, 2002)

Os resultados obtidos através dos cálculos estatísticos foram comparados com o valor de especificação superior, estabelecida neste estudo como o padrão de emissão exigido pela licença de operação emitida pela FEPAM para a empresa a qual o estudo foi desenvolvido. Os valores de referência são: DQO = 330 mg.L⁻¹, alumínio = 10 mg.L⁻¹ e zinco = 2 mg.L⁻¹.

A capacidade de processo foi aplicada aos resultados de DQO e metais (alumínio e zinco) nas três condições do tratamento do efluente industrial. Já a distribuição nominal foi analisada nas etapas 1 e 2 do tratamento do efluente industrial em planta sem e com adsorção de CAP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados inicialmente os resultados obtidos em relação a identificação do tratamento de efluente para o segmento industrial em estudo, caracterização do efluente industrial tratado e do sólido adsorvente. Em seguida apresentam-se os estudos de melhoria da qualidade do efluente conduzido em laboratório, tanto em termos de concepção de processos como ajustando alguns parâmetros operacionais para as condições ideais. Por fim, aplicam-se as modificações no processo industrial e realizam-se as análises dos dados por controle estatístico de processo e econômicos.

4.1. APLICAÇÃO DO QUESTIONÁRIO

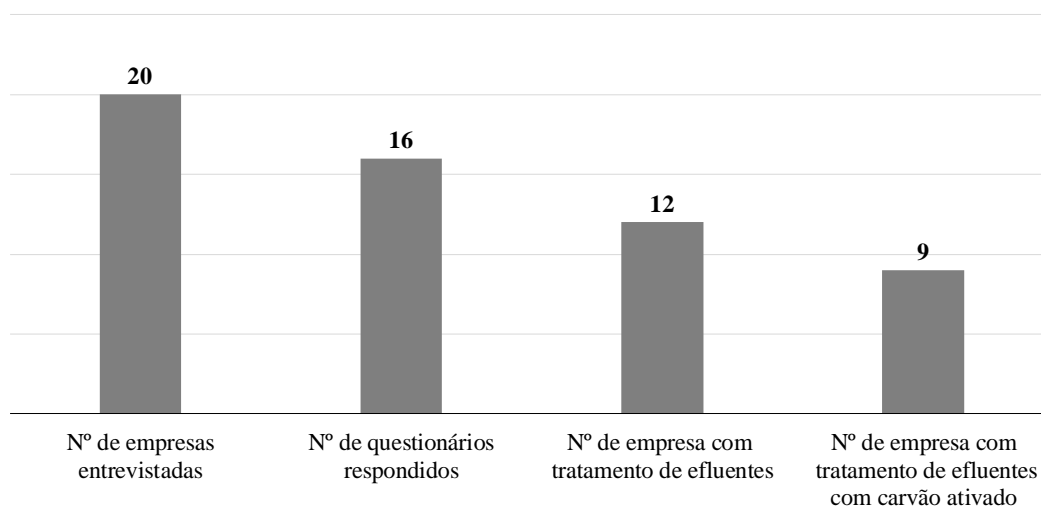
O questionário aplicado em 20 empresas do segmento fabril de ar condicionados resultou em 16 respostas (80%) sobre o processo produtivo e o tratamento dos efluentes.

Das 8 empresas do grupo Midea Carrier que responderam o questionário, 4 empresas comunicaram que realizam o tratamento convencional por coagulação/floculação seguido de uma etapa de polimento final por adsorção com carvão ativado. Uma empresa trata o efluente apenas por coagulação/floculação e 3 empresas recebem as peças pintadas, ou seja, não tem geração de efluente e não souberam informar qual tratamento é realizado nas empresas prestadoras desse serviço.

O mesmo levantamento foi realizado para as demais 12 empresas concorrentes ou fornecedoras, das quais 8 responderam à pesquisa. Destas, 5 empresas realizam o tratamento por coagulação/floculação com etapa final de adsorção com carvão ativado. Duas empresas tratam o efluente apenas por coagulação/floculação e 1 empresa recebe as peças pintadas, ou seja, não tem geração de efluente.

Assim, foram enviados 20 questionários e destes 16 foram respondidos. Doze (12) empresas realizam o tratamento do efluente industrial e 4 empresas enviam para tratamento externo, ou seja, o efluente é tratado de forma terceirizada por outra empresa. Na Figura 21 os resultados consolidados evidenciam que o uso do carvão ativado granular como polimento final é realizado em 9 das 12 empresas pesquisadas, ou seja, 75% das empresas, como processo complementar ao convencional por coagulação/floculação.

Figura 21. Resultados da pesquisa em 20 empresas do segmento fabril de ar condicionados sobre a técnica de tratamento realizado no efluente industrial.



Foi possível identificar que a maioria das empresas que responderam o questionário utilizam o processo de adsorção com carvão ativado como etapa de polimento final. Todas essas empresas empregam o carvão ativado granulado em sistemas de filtração. Desta forma, identificou-se que o estudo em questão é de caráter inovador para esse setor produtivo no que se refere ao uso do carvão ativado em pó como um processo anterior ao tratamento físico químico (convencional).

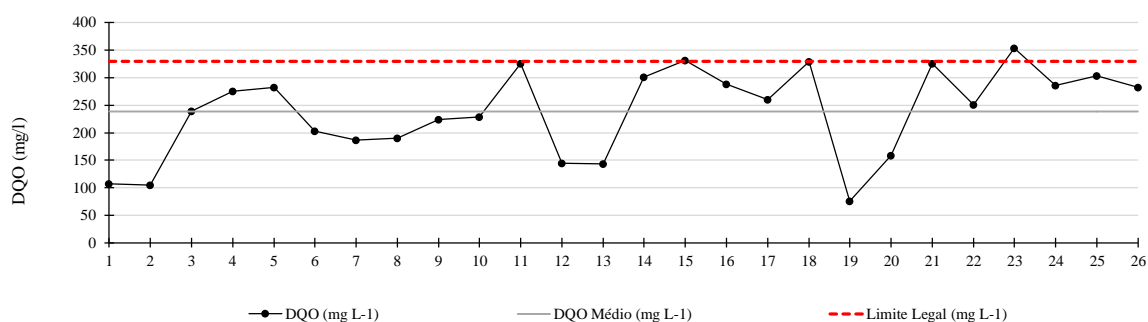
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL TRATADO

As características do efluente industrial tratado foram obtidas mediante o histórico de 26 bateladas de tratamento do efluente realizadas antes das modificações estabelecidas deste estudo. Neste período, os valores de pH mantiveram-se no intervalo de 7,0 a 8,9 e a temperatura próxima a 20°C. Todos os parâmetros de lançamento atenderam aos limites legais estabelecidos na licença de operação da empresa em estudo com exceção da DQO.

O efluente industrial apresentou resultados de DQO (Figura 22) muito próximo ao limite máximo legal (330 mg.L⁻¹) com um valor médio de 239 mg.L⁻¹. Em duas situações ultrapassou o limite de lançamento (batelada de tratamento 15 com 331 mg.L⁻¹ e batelada de tratamento 23 com 354 mg.L⁻¹). Conseqüentemente, nestas bateladas não foi possível lançar o efluente no corpo receptor, sendo que o efluente teve que ser submetido novamente ao tratamento para adequá-lo para o descarte. Com isso houve um maior consumo de produtos

químicos e de energia elétrica devido as alterações na rotina da ETE. As não conformidades foram associadas a variações da DQO do efluente provindo da planta industrial, sendo que o procedimento de tratamento convencional por coagulação/floculação não foi capaz de assimilar essas variações sem apresentação de não conformidades.

Figura 22. Sequência de 26 resultados da DQO do efluente industrial tratado quando a ETE tratava o efluente somente pelo método de coagulação/floculação.



Diante dos resultados, ficou evidente a necessidade da realização de um estudo que aumentasse a capacidade (em termos estatísticos) da ETE a fim de atender ao padrão de lançamento de carga orgânica, mais especificamente a DQO. Decidiu-se pela aplicação do processo de adsorção e inicialmente caracterizou-se o carvão ativado aplicado para tal.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE

Três carvões ativados em pó foram utilizados, fornecidos pelas Empresas Matryx, Sylitex e Quimatex. As características dos CAP estão resumidas na Tabela 18, com as informações referentes ao tamanho das partículas, área superficial, massa específica aparente e real, eficiência de remoção de DQO e custo. Pode-se observar que o carvão ativado da Empresa Matryx foi o que apresentou maior área superficial específica e também maior eficiência de remoção de DQO. Também apresentou o custo mais baixo, apesar de ser o mesmo custo que o carvão da empresa Sylitex. A avaliação do custo foi incluída nesta análise em função do interesse da aplicação deste estudo em escala industrial.

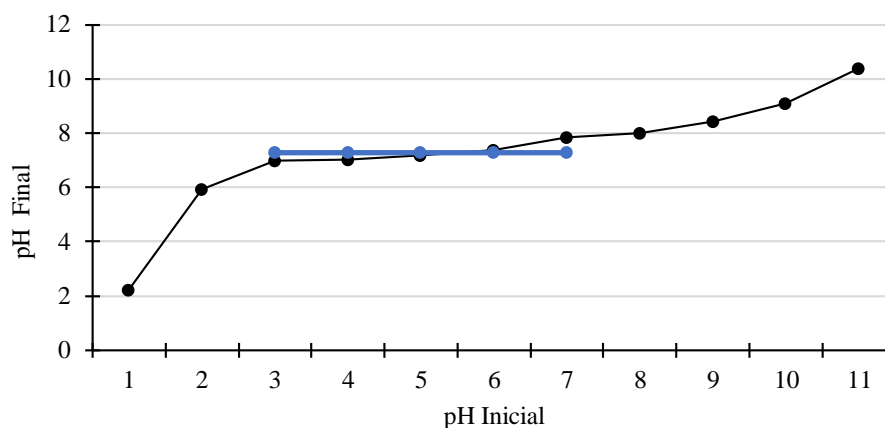
Tabela 18. Características dos carvões ativados comerciais em pó (CAP) de três fornecedores. Os estudos de remoção de DQO foram conduzidos em um efluente industrial bruto com 814 mg.L⁻¹ de DQO e tratamento com antiespumante em 0,25 g.L⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L⁻¹ e polímero em 0,35 g.L⁻¹ na frequência de uma amostragem.

Carvão ativado em pó (CAP)	Fornecedor		
	Matryx	Sylitex	Quimatex
Parâmetros			
Distribuição granulométrica			
d ₁₀	5,91	4,94	11,06
d ₅₀	26,73	22,72	36,21
d ₉₀	62,52	47,26	92,48
d _M (média)	30,92	24,91	45,57
Área superficial (m ² .g ⁻¹)	424,00	408,79	395,49
Densidade aparente (kg.L ⁻¹)	0,39	-	-
Massa específica (kg.L ⁻¹)	1,49	-	-
Concentração (kg.L ⁻¹)	0,5	0,5	0,5
DQO após tratamento (mg.L ⁻¹)	183,07	221,4	302,7
Remoção de DQO após tratamento (%)	78	73	63
Custo (R\$.kg ⁻¹)	4,96	4,96	11,23

Nota: Os valores dos custos dos carvões são referentes a março de 2019

O resultado do experimento para a determinação do pH_{PCZ} pelo método dos 11 pontos está na Figura 23. Este estudo foi realizado somente para o CAP da Empresa Matryx, pois foi o adsorvente selecionado para a condução do trabalho. O valor encontrado para o pH_{PCZ} foi de 7,3. Neste pH a superfície do adsorvente se comportou como um tampão. A adsorção de cátions foi favorecida quando o pH da solução foi maior que o pH_{PCZ}, enquanto que a adsorção de ânions foi favorecida em valores de pH menores que o pH_{PCZ} (SRIVASTAVA et al., 2008). Como o intervalo usual de pH do efluente industrial fica entre 7,5 a 9,2, ou seja, em pH maior que PH_{PCZ} (7,3), espera-se que a adição de CAP ao sistema desloque o pH do meio para valores mais baixos, tendendo ao pH 7,3.

Figura 23. Curva para determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) pelo método dos 11 pontos para o CAP comercial da Matryx.



De acordo com Galhetas (2014), quando o pH da solução é maior que o pH de carga zero do adsorvente, este apresenta uma densidade de cargas superficiais predominantemente negativa e a adsorção de cátions é favorecida. Desta forma, se explica que as superfícies dos carvões ativados carregados negativamente atraíram as moléculas orgânicas catiônicas, tais como, tensoativos e antiespumante e alguns metais como alumínio e zinco.

4.4. ESTUDOS EM LABORATÓRIO PARA DETERMINAÇÃO DE UMA NOVA CONCEPÇÃO DE TRATAMENTO

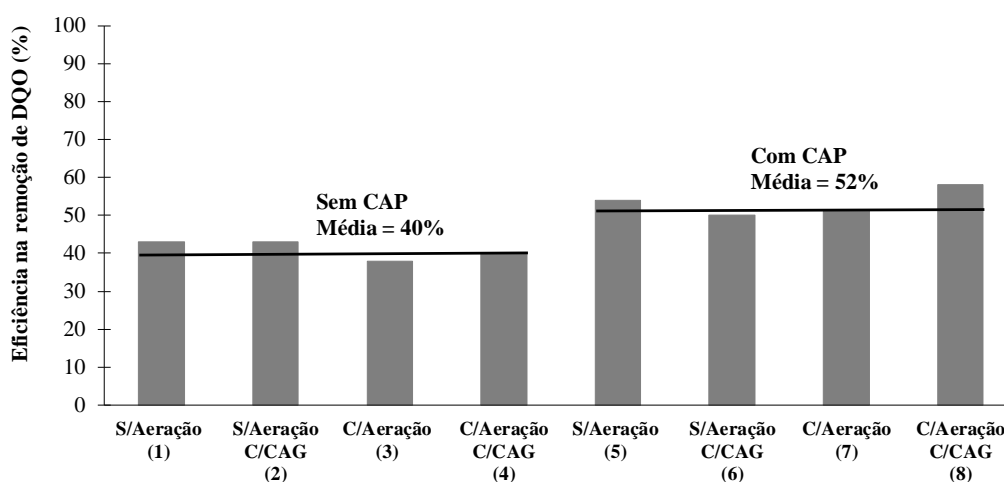
Avaliou-se, nesta etapa, a influência do pré-tratamento do efluente por aeração e/ou pela adição de CAP ou o pós tratamento por adsorção em coluna com CAG. Um planejamento experimental foi projetado e os resultados estão resumidos na Tabela 19. Os resultados de remoção de carga orgânica foram monitorados tanto em termos de DQO como de DBO.

Pode-se verificar que a contribuição da aeração não se mostrou relevante na remoção de DQO ou DBO. A filtração como etapa de polimento com CAG apresentou um pequeno incremento na remoção da carga orgânica (DQO), mas o valor foi considerado desprezível quando se considera a rapidez da saturação (4 meses de operação). Contudo, a adição de CAP, independentemente se o processo foi agitado ou aerado, resultou em reduções significativas da DQO (aumentando a eficiência média do processo de 40 % para 52% de redução da DQO). A Figura 24 explicita esse efeito.

Tabela 19. Resultados do tratamento convencional com e sem aeração e adsorção do efluente oriundo da produção de ar condicionados.

N° Amostra	Efluente Industrial	pH	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	Remoção DBO (%)	Relação DQO/DBO	Massa de lodo gerada (g.L ⁻¹)
0	bruto	9,1	579	0	194	0	2,98	0,00
1	convencional	9,2	328	43	109	78	3,00	0,30
2	convencional + CAG	9,2	320	45	89	54	3,59	0,29
3	convencional + aeração	9,2	361	38	110	76	3,28	0,15
4	convencional + aeração+ CAG	9,2	349	40	106	83	3,29	0,16
5	convencional + CAP	9,2	269	54	86	72	3,12	0,56
6	convencional + CAP+ CAG	9,2	288	50	96	74	2,99	0,52
7	convencional + aeração+ CAP	9,2	281	51	80	73	3,51	0,25
8	convencional + aeração+ CAP+ CAG	9,2	243	58	78	70	3,12	0,24

Figura 24. Remoção de DQO considerando as diversas concepções de tratamento do efluente da produção de ar condicionados.



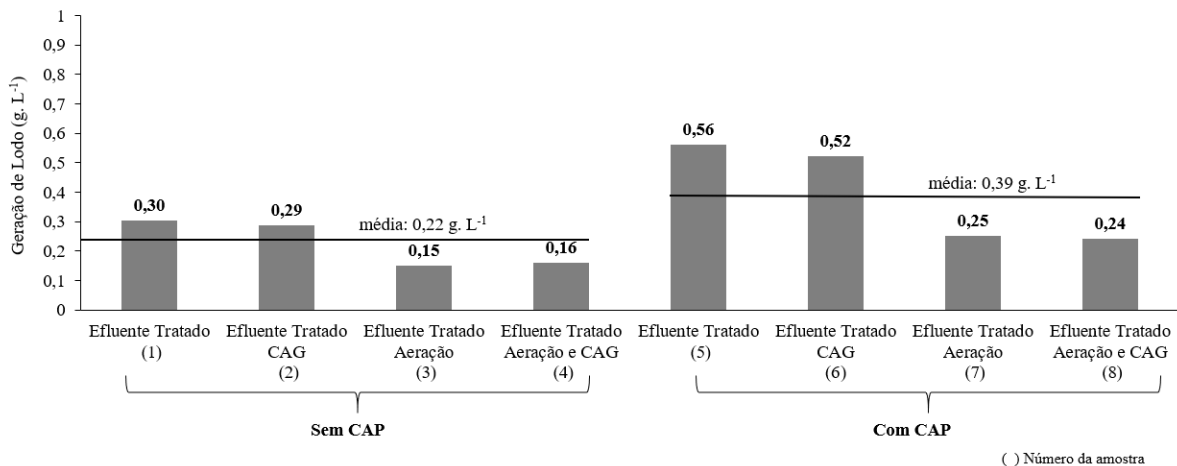
Nesta investigação, observou-se que o injetor de venturi, visto este como equipamento ou uma operação unitária de aeração, proporcionou uma eficiente mistura de ar

no líquido durante o experimento. As amostras após aeração apresentaram muitas microbolhas de ar no líquido. Verificou-se também a mudança de cor do efluente de cinza para bege claro, o que pode ser decorrente da oxidação de algum contaminante. Desta forma, o injetor de venturi, por ser considerado como um mecanismo com custo relativamente baixo quando comparado com um aerador mecânico e pode ser uma alternativa barata e eficaz de proporcionar a aeração do meio ou a mistura do CAP quando usado em escala industrial.

A adição de CAP aumentou consideravelmente a massa de lodo total (Figura 25), passando da média de $0,22 \text{ g.L}^{-1}$ no tratamento convencional por coagulação/floculação para a média de $0,39 \text{ g.L}^{-1}$ quando o CAP foi adicionado como tratamento prévio. Nesta situação, foi considerado um acréscimo de 77 % quando se usa o CAP.

O lodo gerado, em função de suas características, pode ser destinado para o coprocessamento em fábricas de cimento assim como é realizado em planta industrial.

Figura 25. Geração de lodo considerando as diversas concepções de tratamento do efluente da produção de ar condicionados



Os resultados indicam que a adição prévia de CAP ao processo de coagulação/floculação contribui na remoção da DQO. A vantagem de se adicionar o CAP como tratamento prévio é que o material é removido na operação de coagulação/floculação que segue. Se o uso do CAP acontecesse após a etapa de coagulação/floculação, seria necessário introduzir na estação outra etapa de separação sólido-líquido. Essa sequência de operações já se mostrou eficiente na remoção de azul de metileno de soluções aquosas (SERPA, 2000), no tratamento de efluentes de lavanderias (MENEZES, 2005) e no tratamento de efluentes do tingimento de ágatas (SANTOS, 2017).

O resultado dessa operação é considerado positivo, pois a DQO como um parâmetro geral de carga orgânica indica que contaminantes suspensos e dissolvidos são removidos,

melhorando a qualidade do efluente tratado. Como desvantagem, há um aumento da geração de lodo, que poderá ser ou não um limitante, assunto que será discutido posteriormente. Nesse sentido, é importante otimizar a quantidade de CAP a ser utilizado bem como de alguns outros parâmetros operacionais envolvidos, o que será abordado a seguir.

4.5. IDENTIFICAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os principais parâmetros operacionais estudados para otimização do uso do CAP como etapa de pré-tratamento foram a concentração do adsorvente, tempo de contato do CAP com efluente, efeito do pH do meio e influência do antiespumante.

4.5.1. Determinação da concentração de sólido adsorvente

A influência da quantidade de CAP sobre a eficiência de remoção de DQO no efluente via adsorção foi conduzido adicionando-se diferentes quantidades de CAP em um litro do efluente industrial bruto (Tabela 20) e 0,25 g. L⁻¹ de antiespumante. Estabeleceu-se fixo o pH em 9 e o tempo de contato foi de 1 hora.

Tabela 20. Remoção de DQO em função da quantidade de CAP com pH inicial em 9, DQO bruto em 487 mg. L⁻¹, 0,25 g. L⁻¹ de antiespumante com agitação de 1 hora e tempo de contato do CAP de 1 hora.

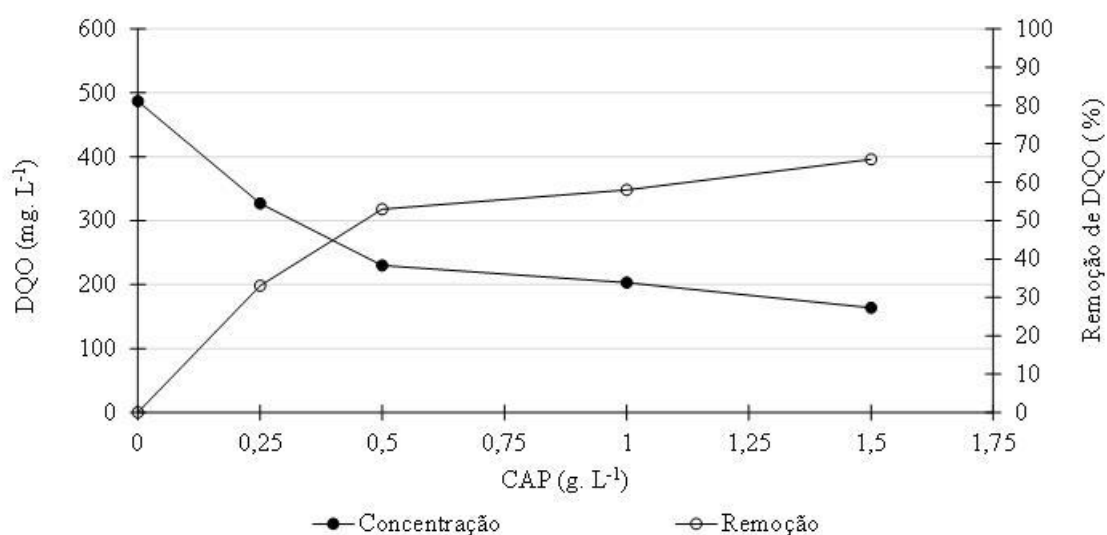
Tipo de Efluente	CAP (g. L ⁻¹)	DQO (mg. L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)
Efluente Bruto Tratado com CAP	0	487	0
	0,25	327	33
	0,5	230	53
	1	203	58
	1,5	164	66

A quantidade de carvão ativado em pó adicionado ao efluente foi proporcional a remoção da carga orgânica, ou seja, quanto maior a quantidade de CAP, maior foi a remoção de DQO. Esse fato é explicado pelo aumento da área superficial disponível para a remoção dos solutos contaminantes.

A Figura 26 permite visualizar o efeito da concentração do adsorvente na concentração final de DQO e no percentual de remoção. A remoção de DQO aumenta substancialmente até a quantidade de 0,5 g.L⁻¹ de CAP. A partir desta dosagem a remoção continua a crescer, mas em valores menores. Por exemplo, com a adição de 0,5 g.L⁻¹ de CAP a

remoção de DQO foi de 53%. Dobrando-se a quantidade de CAP para $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, a remoção de DQO foi de 58%. A tendência é que adicionando quantidades crescentes de carvão ativado ao sistema a remoção continue a aumentar, mas em percentuais mais baixos. Este comportamento pode ser explicado devido a presença de grande número de sítios ativos no CAP disponíveis na adsorção e quando estes entram em equilíbrio, mesmo continuando a aumentar a quantidade de adsorvente, este não exerce mais grande influência sobre a remoção, uma vez que, as interações entre soluto-soluto em baixas concentrações de soluto são mais fortes que as interações soluto-adsorvente. Logo, a concentração ótima de sólido adsorvente foi determinada em $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Figura 26. Remoção de DQO em função da quantidade de CAP com pH inicial de 9 com agitação de 1 hora



Quantidades ótimas de CAP para remoção de carga orgânica foram usadas em outros estudos com valores similares ao usado neste experimento, tais como, $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ no tratamento de indústria têxtil (HARRELKAS et al., 2008), $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ no processo de tingimento de ágata (SANTOS, 2017) e 2 g.L^{-1} no tratamento de efluente de lavanderia (MENEZES, 2005).

4.5.2. Determinação do tempo de residência

O tempo de residência, ou melhor, o tempo de contato entre o CAP e o meio é outro fator relevante no processo. O aumento demasiado do tempo impacta nos custos de energia e também na logística da ETE.

A cinética de adsorção pode ser descrita por difusão através do adsorvente, tais como filme, poros superficiais e difusões, e adsorção pela superfície ou qualquer combinação destes quatro passos (EL-NAAS et al., 2009).

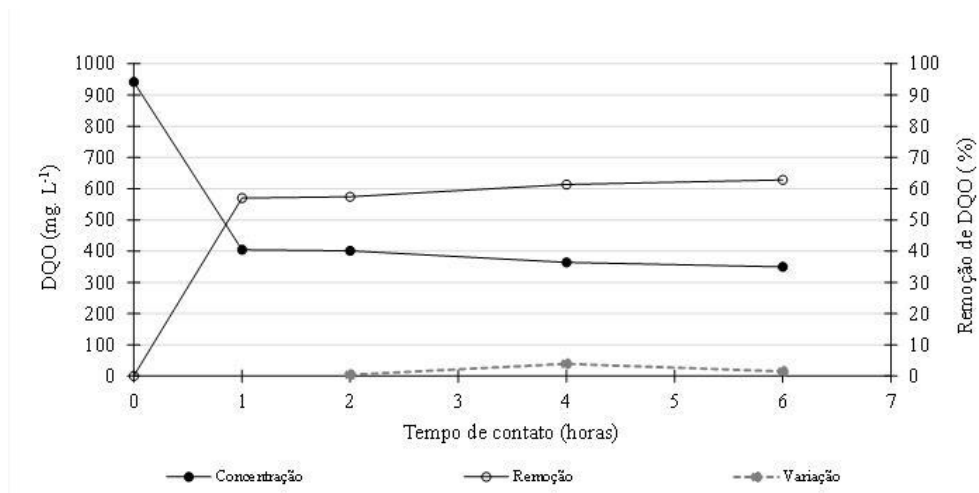
A fim de examinar a cinética do processo e determinar o tempo mínimo necessário para atingir o equilíbrio manteve-se a concentração de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de antiespumante, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP e variou-se o tempo de contato em 1, 2, 4 e 6 horas numa amostra de efluente industrial bruto de 1 litro em pH 8,5 como mostra a Figura 21.

Tabela 21. Remoção de DQO em função do tempo de residência com CAP ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$), pH inicial em 8,9, $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de antiespumante com agitação de 1 hora.

Tipo de Efluente	Tempo (hora)	DQO (mg.L^{-1})	Remoção de DQO (%)	Varição (%)
Efluente Bruto	0	942	-	-
Efluente Bruto Tratado com CAP	1	405	57	-
	2	401	57,4	0,4
	4	364	61	3,6
	6	350	63	2

Pode-se observar que até o tempo de 1 hora (tempo ótimo) a taxa de remoção foi alta (Figura 27). O acréscimo na remoção de DQO foi bem mais baixo no período de 1 a 6 horas. Isto pode ser explicado porque inicialmente têm-se todos os sítios ativos livres na superfície do carvão, resultando em uma rápida adsorção. Ao serem ocupados, a taxa de adsorção dos contaminantes ainda presentes no meio aquoso tende a diminuir gradativamente, fenômeno este relacionado com a difusão dos poluentes responsáveis pela DQO através dos microporos do CAP. Neste trabalho decidiu-se pelo tempo de 4 horas, para garantir o equilíbrio do sistema e por se tratar de um tempo compatível dentro da rotina da ETE da empresa alvo deste trabalho

Figura 27. Remoção de DQO em função do tempo de contato do CAP, pH do efluente bruto em 8,9



O intervalo de análise de 0 a 6 horas para a escolha do tempo ótimo neste trabalho está coerente com os estudos que empregaram carvão ativado para tratamento de efluentes. Em estudos anteriores esse tempo foi estimado para o tratamento de efluentes têxteis de 1 hora (SANTOS, 2017), têxteis de 2 horas (BONSODE et al., 2004) e de efluentes urbanos de 3 horas (ALUYOR e BADMUS, 2008). Além disso, reside o fato de que tempos muito grandes devem ser evitados visando diminuir custos energéticos referentes ao processo de agitação da mistura, na mesma medida em que tempos muito pequenos dificultam a operação e podem não ser suficientes caso a concentração do poluente seja aumentada (PORTINHO, 2016).

4.5.3. Efeito do pH ideal

Conforme CORAPCIOGLU e HUANG (1987), o pH da solução tem interferência direta na carga superficial dos adsorventes, assim como na ionização de diversos solutos, ou seja, interfere com os íons presentes na solução. As mudanças no pH afetam o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície do sorvente, precisamente nos sítios ativos. A adsorção de várias espécies aniônicas e catiônicas nos sorventes é explicada pela sorção competitiva dos íons H^+ e OH^- com os adsorvatos.

Como o valor do pH influencia diretamente na precipitação dos metais e na interação das cargas do soluto com o adsorvente, avaliou-se este parâmetro durante as diferentes etapas de tratamento do efluente. Na Tabela 22 está apresentada a variação do pH para 3 amostras do efluente na sequência das operações de tratamento do efluente. Pode-se observar

que não há variações expressivas do pH após a adição do antiespumante e do CAP, mas há um leve declínio após a adição do PAC e do polímero.

Tabela 22. Variação do pH após diferentes etapas do tratamento de efluente em três amostras, DQO efluente bruto em 805 mg. L⁻¹, antiespumante em 0,25 g.L⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L⁻¹ e polímero em 0,35 g.L⁻¹.

Tipo de Efluente	Tratamento	Amostra nº 1	Amostra nº 2	Amostra nº 3
		pH	pH	pH
Efluente Bruto	Sem tratamento	8,10	8,10	8,10
Efluente Tratado	Com antiespumante	8,09	8,15	8,00
	Com adsorção com CAP	8,05	8,00	7,95
	Com coagulação, floculação e adsorção	7,74	7,56	7,50

Investigou-se também se as mudanças no pH do efluente bruto poderiam afetar a eficiência da remoção da DQO na Tabela 23. Para isso, ajustou-se o pH das amostras do efluente bruto com ácido clorídrico e soda cáustica 0,1 mol. L⁻¹. Após, o efluente foi tratado em laboratório (no volume de 1 L) pela adição de 0,5 g.L⁻¹ de CAP e o tratamento por coagulação/floculação.

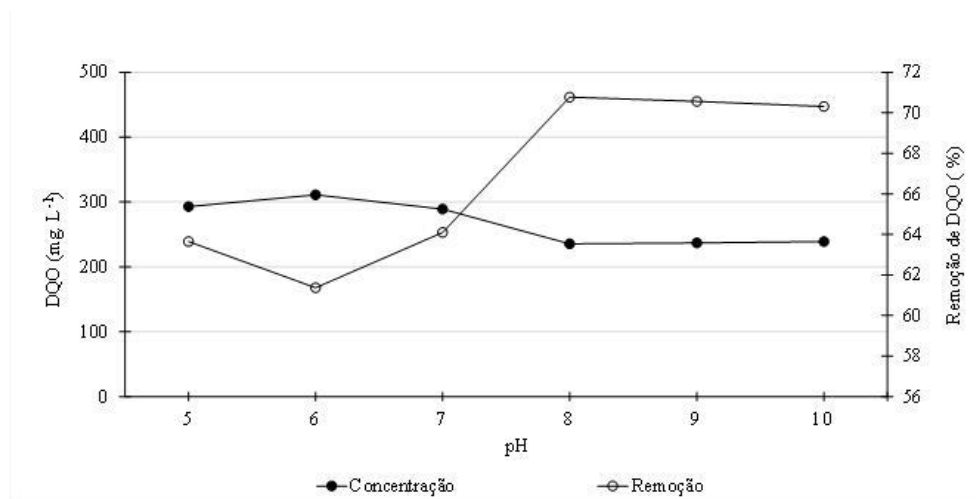
Tabela 23. Remoção do DQO em função do pH do efluente industrial, DQO efluente bruto em 805 mg. L⁻¹, antiespumante em 0,25 g.L⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L⁻¹ e polímero em 0,35 g.L⁻¹.

Tipo de Efluente	pH	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)
Efluente Tratado	5	293	64
	6	311	61
	7	289	64
	8	235	71
	9	237	71
	10	239	70

O intervalo de pH ótimo foi de 8 a 10 com uma remoção de 70-71% de DQO. Na faixa de pH entre 5 a 7 a remoção variou de 61-64% de DQO visto na Figura 28. Em síntese, o

tratamento no pH em que o efluente bruto chega na ETE encontra-se no intervalo ótimo de pH (geralmente entre pH 8 e 9), tornando-se desnecessária a adição de reagentes químicos para o ajuste do pH.

Figura 28. Remoção de DQO em função do pH.



Estes resultados estão de acordo com o estudo realizado por Simate et al. (2016) quando examinou a aplicabilidade da hulha como um adsorvente de baixo custo para a adsorção de óleo mineral de águas residuais industriais. Identificou que o pH inicial não exercia significativo efeito de escala no processo de adsorção devido a estabilidade química do óleo mineral por ser composto principalmente de alcanos e muito inerte. Essa mesma pesquisa mostrou que os óleos mais pesados com cadeias mais longas são menos afetados pelo pH. Além disso, estes compostos não têm os grupos ionizáveis ou hidrofílicos que podem ser influenciados pelo valor de pH. Já El-Naas et al. (2009), quando avaliou a variação do pH (pela adição de algumas gotas de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M) verificou um ligeiro aumento na adsorção de orgânicos pelo carvão ativado comercial na faixa de pH variando entre 7,5 e 8,0.

De forma complementar a este estudo, avaliou-se também o efeito do pH na remoção do alumínio e do zinco, uma vez que, estes metais estão em percentual maior de concentração no efluente industrial tratado. Os resultados estão, respectivamente, nas Figuras Figura 29 e Figura 30. Pode-se verificar que a remoção de ambos os metais foi favorecida em valores de pH de 7,0 a 9,0. Conforme o diagrama de espécies (Figura 31), já se esperaria uma perda de eficiência de remoção do alumínio em pH 9,0 (METCALF e EDDY, 2003). Esses dados também corroboram para que o tratamento do efluente seja feito no pH natural do efluente, sendo desnecessário um ajuste em relação a este parâmetro.

Figura 29. Remoção do alumínio (limite legal em 10 mg. L⁻¹) em função do pH, alumínio inicial de 9,71 mg. L⁻¹. DQO efluente bruto em 805 mg. L⁻¹, antiespumante em 0,25 g.L⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L⁻¹ e polímero em 0,35 g.L⁻¹.

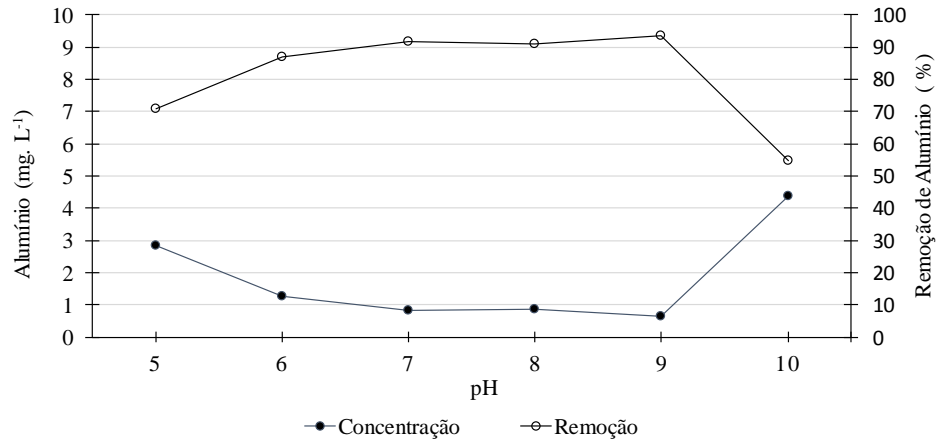


Figura 30. Remoção do zinco (limite legal em 2 mg. L⁻¹) em função do pH, zinco inicial de 3,10 mg. L⁻¹. DQO efluente bruto em 805 mg. L⁻¹, antiespumante em 0,25 g.L⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L⁻¹ e polímero em 0,35 g.L⁻¹.

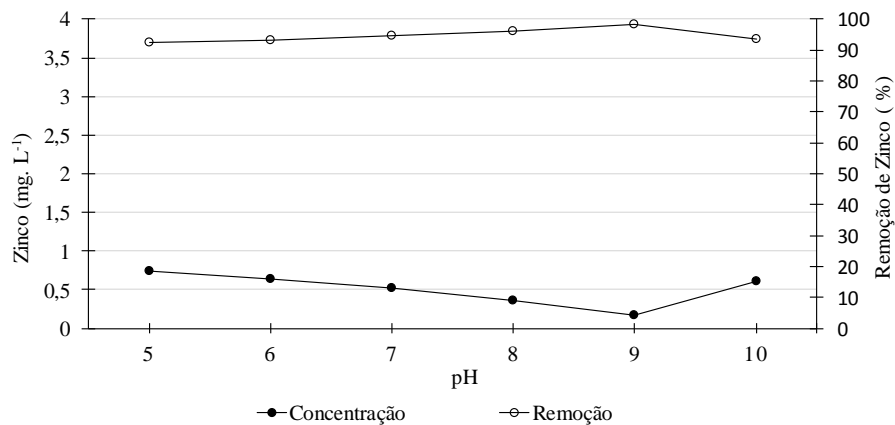
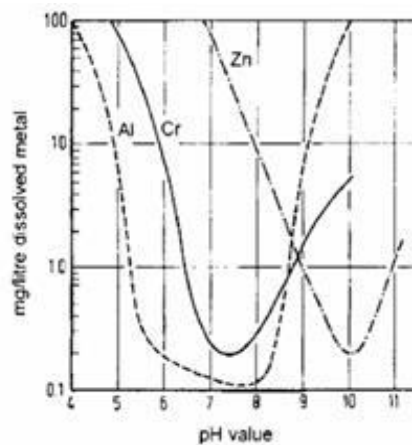


Figura 31. Remoção dos metais em função do pH.



Fonte: METCALF e EDDY (2003)

4.5.4. Determinação da influência do antiespumante

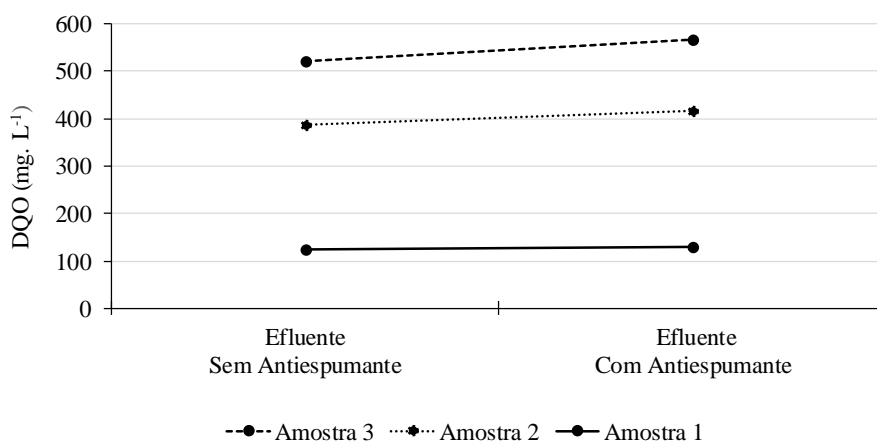
A adição de antiespumante no tratamento do efluente industrial tem a função de adequar o efluente tratado ao limite legal em relação a seguinte especificação: “sem espuma”. O antiespumante é um óleo siliconado orgânico (polidimetil siloxano) que pode saturar rapidamente o carvão ativado visto que o antiespumante é o primeiro produto químico adicionado ao tratamento. Na Tabela 24 apresenta-se os resultados (conduzidos em triplicata) de uma amostra de efluente industrial tratado com e sem antiespumante em pH médio de 8,2 pela adição de CAP seguido de coagulação/floculação.

Tabela 24. Remoção de DQO em função do antiespumante. DQO do bruto 805 mg.L⁻¹, antiespumante em 0,25 g.L⁻¹ em 1 hora de agitação, CAP em 0,5 g.L⁻¹ em 4 horas de agitação, PAC em 30 g.L⁻¹ e polímero em 0,35 g.L⁻¹

Amostra de Efluente Bruto Tratado com CAP	Antiespumante	DQO final (mg.L ⁻¹)	Diferença na Remoção de DQO (%)
Amostra nº 1	sem	125	5
	com	131	
Amostra nº 2	sem	262	8
	com	285	
Amostra nº 3	sem	135	11
	com	151	

Os resultados mostram que a adição do antiespumante acarreta em uma elevação da DQO do efluente final tratado como mostra a Figura 32. Em média, a eficiência de remoção de DQO é reduzida em 8% com a adição do reagente (equivalente a uma diferença de 23 mg.L⁻¹ de DQO). Estes resultados confirmam que o antiespumante eleva a concentração de DQO no efluente, mas a variação é muito próxima do limite de detecção da análise de DQO que é de 13 mg. L⁻¹.

Figura 32. Remoção de DQO em função do antiespumante. DQO do bruto 805 mg. L⁻¹. antiespumante em 0,25 g.L⁻¹ em 1 hora de agitação·CAP em 0,5 g.L⁻¹ em 4 horas de agitação· PAC em 30 g.L⁻¹ e polímero em 0,35 g.L⁻¹



O antiespumante será impactante no processo de tratamento se houver excesso na dosagem, podendo saturar rapidamente o CAP reduzindo a eficiência deste. No entanto, retirar o uso do antiespumante do processo não é possível, visto que o efluente industrial recebe uma carga elevada de tensoativos provenientes do efluente gerado na limpeza dos pisos e dos produtos usados no tratamento de superfície para remoção da camada de óleo das chapas metálicas.

4.6. ESTUDOS EM PLANTA INDUSTRIAL

Os estudos em planta industrial levaram em conta todos os parâmetros da licença de operação. Para iniciar o estudo foi importante mapear as condições atuais de tratamento do efluente industrial pelo método convencional de coagulação/floculação. Foram 6 bateladas de tratamento e foi denominada de etapa 1 (Tabela 25). Os resultados de DQO e dos demais parâmetros exigidos pela licença operacional serviram de base para a comparação com os estudos subsequentes. Analisando os resultados verifica-se uma concentração média de DQO após tratamento do efluente industrial de 288 mg.L⁻¹, um pouco acima da outra sequência de bateladas analisada anteriormente onde a média ficou em 239 mg.L⁻¹ (Figura 22). Os valores obtidos estão muito próximo do limite legal de emissão para DQO que é de 330 mg.L⁻¹.

Outros parâmetros importantes no tratamento do efluente são os metais, tais como, cromo, chumbo, cádmio, alumínio, cobre e zinco sendo estes três últimos os mais expressivos no efluente. O zinco é oriundo da decapagem das chapas metálicas (galvanização por zincagem) através do tratamento de superfície e o alumínio é adicionado como coagulante (policloreto de

alumínio). Como mostra a Tabela 25, as concentrações de metais, tais como, alumínio e zinco, encontram-se com valores médios muito abaixo dos limites legais, mas em maior concentração no efluente que os demais.

Tabela 25. Resultados do efluente industrial com tratamento convencional.

Nº de experimentos	1	2	3	4	5	6	Média	Limite Legal
Data	09/05	28/05	05/06	12/06	26/06	10/07		
pH do efluente bruto	8,5	8,8	8,9	8,4	8,3	8,5	8,6	6 a 10
DQO do efluente bruto (mg.L ⁻¹)	1020	853	642	798	956	725	832	
Efluente tratado								
Volume efluente (m ³)	70	83	29	41	95	90	68	
pH do efluente	7,6	7,0	6,9	7,5	7,4	7,4	7,3	6 a 10
DQO (mg.L ⁻¹)	242	305	269	297	305	308	288	<= 330
Eficiência (%)	76	64	58	63	68	58	65	
Alumínio (mg.L ⁻¹)	0,8	1,2	1,4	1,3	2,4	1,6	1,5	<= 10
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	<= 0,2
Cobre (mg. L ⁻¹)	0,02	0,01	0,01	0,09	0,02	0,02	0,03	<= 0,5
Cromo (mg. L ⁻¹)	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	<= 0,5
Fenol (mg. L ⁻¹)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	<= 0,1
Fósforo (mg. L ⁻¹)	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	<= 3
Níquel (mg. L ⁻¹)	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	<= 1
Nitrogênio amoniacal (mg. L ⁻¹)	5	5	5	5	5	5	5	<= 20
Nitrogênio total (mg. L ⁻¹)	5	5	5	5	5	5	5	<= 20
Óleos e graxas mineral (mg. L ⁻¹)	10	10	10	10	10	10	10	<= 10
Surfactantes (mg. L ⁻¹)	0,2	0,3	0,3	0,5	0,6	0,5	0,4	<= 2
Sulfeto (mg. L ⁻¹)	0,10	0,10	0,10	0,14	0,16	0,11	0,12	<= 0,2
Zinco (mg. L ⁻¹)	0,06	0,20	0,09	0,17	0,21	0,24	0,16	<= 2
Temperatura (°C)	23	18	16	15	15	16	17	<= 40

Dando continuidade ao estudo em planta industrial, adicionou-se o CAP como tratamento preliminar ao processo de coagulação/floculação, sendo esta denominada de etapa 2. Foram conduzidas 10 bateladas, onde se manteve as mesmas condições de tratamento estabelecidas nos estudos de laboratório, com exceção da concentração de coagulante que foi alterada porque se observou que o efluente tratado ainda apresentava um aspecto turvo, ao contrário do que ocorria em laboratório. Sabe-se que a função do coagulante (PAC) é garantir a aglomeração dos colóides, o que faz reduzir a turbidez do efluente tratado. Desta forma, ajustou-se a concentração de PAC de 30 para 70 g.L⁻¹. As quantidades de 0,25 g.L⁻¹ de antiespumante, 0,35 g.L⁻¹ polímero e 0,5 g. L⁻¹ de carvão ativado em pó comercial da Matryx assim como o tempo de contato do CAP em 4 horas e pH na faixa de 7,5 a 9,0 mantiveram-se ao longo destas 10 bateladas.

Uma planilha de acompanhamento, Tabela 26, serviu como base de cálculo para as conversões das concentrações dos produtos químicos e do carvão ativado assim como o tempo de tratamento estabelecido para o tratamento em função do volume de efluente e tempo de residência dos tanques.

Tabela 26. Resultados do efluente industrial com tratamento convencional e com adsorção.

Dados	Nº de bateladas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Limite Legal	
	Data	16/7	23/7	30/7	6/8	13/8	20/8	27/8	3/9	10/9	17/9	-		
Dados Iniciais	Altura do tanque (m)	0,66	0,73	0,96	0,77	0,78	1,55	1,07	2,12	0,86	0,76	1,03		
	Volume do tanque (m ³)	39	43	57	45	46	92	63	125	51	45	61		
	Antiespumante (kg)	10	11	14	11	12	23	16	31	13	11	15		
	Carvão CAP (kg)	19	22	28	23	23	46	32	63	25	22	30		
	Tempo de tratamento (h)	4	4	6	5	5	9	6	13	5	4	6		
	Geração de lodo (kg.m ⁻³)	0,45	0,57	0,47	0,47	0,37	0,42	0,58	0,38	0,40	0,45	0,45		
Efluente Bruto	pH	8,6	8,6	8,7	8,8	9,3	8,1	7,8	7,4	8,2	8,1	8,4		
	DQO (mg. L ⁻¹)	1573	723	328	470	1004	493	420	281	687	481	649		
	DBO (mg. L ⁻¹)	392	225	157	167	345	171	145	94	237	155	209		
Efluente Tratado	pH	7,3	7,2	7,4	7,4	8,0	7,2	7,6	7,1	7,1	7,3	7,4		6 a 9
	DQO (mg. L ⁻¹)	252	210	125	122	191	90	104	76	108	87	137		< = 330
	DBO (mg. L ⁻¹)	76	77	29	42	65	34	33	21	35	28	44	< 120	
	Eficiência (%)	84	71	62	74	81	82	75	73	84	82	77	NA	
	Alumínio (mg.L ⁻¹)	0,8	1,3	1,5	1,0	1,0	1,2	1,7	2,3	1,5	1,0	1,3	< = 10	
	Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,009	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	< = 0,2	
	Cobre (mg. L ⁻¹)	0,031	0,002	0,025	0,011	0,010	0,012	0,010	0,017	0,043	0,021	0,018	< = 0,5	
	Cromo (mg. L ⁻¹)	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	< = 0,5	
	Fenol (mg. L ⁻¹)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	< = 0,1	
	Fósforo (mg. L ⁻¹)	0,4	0,6	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	< = 3	
	Níquel (mg. L ⁻¹)	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< = 1	
	Nitrogênio Amoniacal (mg. L ⁻¹)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	< = 20	
	Nitrogênio total (mg. L ⁻¹)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	< = 20	
	Óleos e graxas mineral(mg. L ⁻¹)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	< = 10	
	Surfactantes (mg. L ⁻¹)	0,5	0,4	0,3	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	< = 2	
	Sulfeto (mg. L ⁻¹)	0,10	0,14	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	< = 0,2	
	Zinco (mg. L ⁻¹)	0,07	0,20	0,13	0,12	0,05	0,17	0,22	0,22	0,19	0,11	0,15	< = 2	
Temperatura (°C)	17	15	16	15	16	15	15	19	19	22	17	< = 40		
Análise Toxicidade	Pimephales promelas (FT)						1						1	
	Daphnia magna (FT)						1						1	

Analisando os resultados da Tabela 26 obteve-se uma concentração média da DQO após tratamento do efluente industrial de 137 mg.L^{-1} . A incorporação prévia do processo de adsorção reduziu substancialmente a concentração de DQO quando comparado a operação exclusivamente conduzida por coagulação/floculação, cuja média ficou em 288 mg.L^{-1} .

O percentual de remoção de DQO obtido no tratamento sem e com adsorção na avaliação em laboratório, item 4.4, teve uma redução absoluta de 12% (40% para 52%) visualizado na Figura 24. No estudo industrial essa redução de DQO também foi de 12% (65% para 77%).

Os demais parâmetros exigidos na licença de operação se mantiveram dentro do limite estabelecido. A não existência de toxicidade aguda tanto para peixes quanto para microcrustáceos no efluente tratado com adsorção foi observada neste estudo em uma amostra do efluente tratado. Pode-se observar que o fator de toxicidade (FT) foi igual a 1, mostrando a ausência de toxicidade aguda para o peixe *Pimephales promelas* e para o microcrustáceo *Daphnia similis*.

Analisando-se os dados observaram-se algumas correlações. Quanto maior a DQO do efluente bruto maior a remoção de DQO (Figura 33) e quanto maior o volume de efluente tratado menor a remoção de DQO (Figura 34). Por exemplo, o efluente bruto apresenta em média 649 mg.L^{-1} de DQO e uma remoção média de 79%. Em uma amostra em que a DQO do efluente bruto estava em 1.573 mg.L^{-1} , obteve-se uma remoção de DQO de 84%. Quando avaliamos o volume total do efluente tratado, o volume médio permaneceu em 61 m^3 por semana, mas chegou-se em situações de 125 m^3 por semana. Quanto menor o volume de efluente a ser tratado maior é a remoção de DQO, ou seja, o efluente apresenta-se mais concentrado.

Figura 33. Relação entre concentração e a remoção da DQO no efluente bruto.

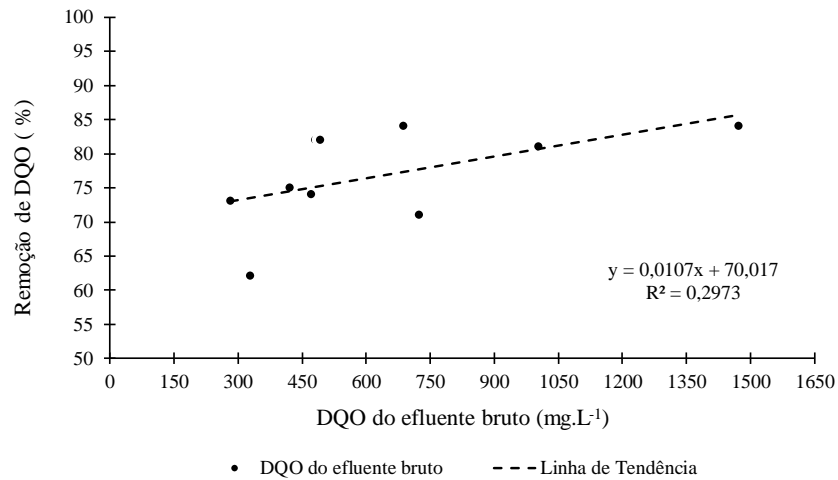
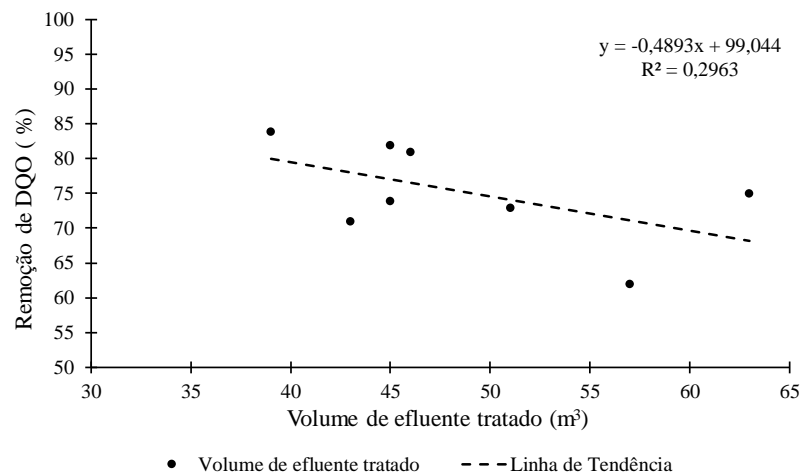


Figura 34. Relação entre do volume de efluente tratado e a remoção da DQO.

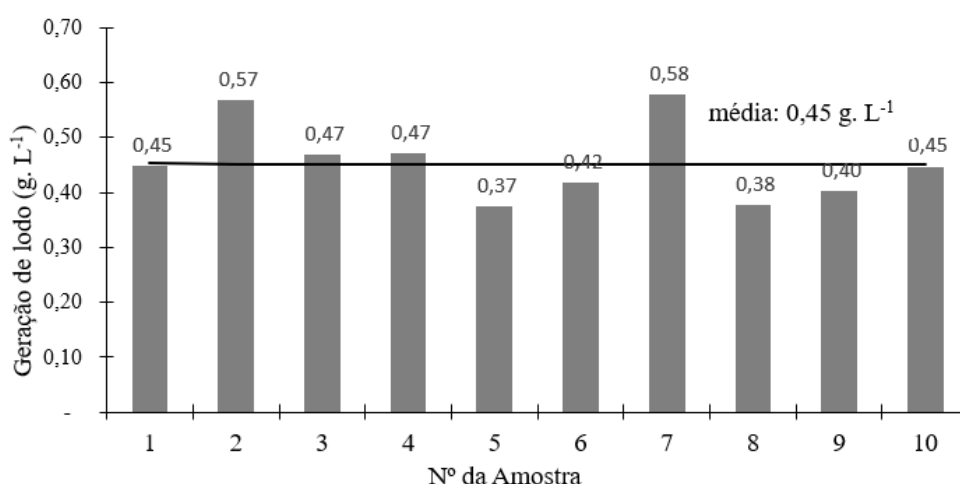


Patel e Vashi (2010) usaram carvão ativado após tratamento primário e secundário como adsorvente para remover 80,2% da DQO em tratamento de águas residuais. Assim como processos combinados de coagulação/floculação e adsorção (CAP) no tratamento de chorume chega a remover 86% de DQO conforme Li et al. (2010) relata em seus experimentos. Da mesma forma Harrelkas et al. (2008) utiliza em seus estudos várias combinações para remoção de DQO obtendo resultados ineficientes para tratamentos com apenas coagulação e floculação, mas quando combinados a microfiltração, ultrafiltração e adsorção em carvão ativado em pó garantem uma remoção de DQO de 37%, 42% e 80%, respectivamente em tratamento de águas residuais têxteis.

Nesta etapa também se avaliou a geração de lodo. A massa de lodo produzido no tratamento por adsorção com CAP e coagulação/floculação está apresentada na Figura 35 em

função das 10 bateladas. A geração de lodo média foi de $0,45 \text{ g.L}^{-1}$, sendo o valor mínimo de $0,37 \text{ g.L}^{-1}$ e o máximo de $0,58 \text{ g.L}^{-1}$. No estudo em laboratório a geração média ficou em $0,39 \text{ g.L}^{-1}$ e sendo o valor mínimo de $0,24 \text{ g.L}^{-1}$ e o máximo de $0,56 \text{ g.L}^{-1}$, ou seja, os valores são da mesma ordem. Para o cálculo de geração mensal máxima usou-se o volume máximo de efluente tratado do período, ou seja, 125 m^3 pela concentração máxima de lodo gerado ($0,58 \text{ kg/m}^3$), resultando em 72 kg multiplicado por 4 semanas totalizando 290 kg , o que foi arredondado para 300 kg por mês de lodo. Sabendo que o valor para destinação do lodo para coprocessamento é de $600 \text{ reais por tonelada}$, o custo total do tratamento do lodo mensal seria de $\text{R\$ } 180 \text{ reais}$, valor importante, mas não determinante neste estudo já que a estabilidade operacional tem ganhos muito maiores.

Figura 35. Geração de lodo no tratamento industrial com adsorção



As características do lodo gerado submetido a análise conforme NBR 10.004 (2004) e NBR 10.006 (2004) ficou classificado como Resíduo Classe II A – Não inerte. Conforme dados apresentados na Tabela 27, os parâmetros de fluoreto, alumínio e bário encontram-se acima dos limites do teste de solubilização. O alumínio muito provavelmente em função da dosagem de PAC no tratamento que ao encapsular os contaminantes acaba decantando junto com o lodo. O fluoreto em função de estar presente na água potável como medida preventiva para o não surgimento de cáries na população e o bário que pode ser originário das ligas metálicas ou dos fluidos anticorrosivos sintéticos e minerais destinados a proteção temporária de peças e chapas metálicas.

Com as características acima, além do processo de coprocessamento do lodo em fábricas de cimento, poderia ser empregado na incorporação de materiais cerâmicos. O aproveitamento do lodo não foi o escopo deste estudo, mas é importante para a sustentabilidade deste processo como um todo.

Tabela 27. Caracterização do lodo em relação a periculosidade (NBR 10.004 (2004)) proveniente do efluente tratado com adsorção.

Dados Iniciais	PH inicial	7,28	
	PH final	6,48	
	Lixiviado (h)	18	
	Volume de líquido (ml)	180	
	Composição	Resultado (mg.L ⁻¹)	Limite (mg.L ⁻¹)
Extrato Lixiviado NBR 10.005 (2004) Inorgânicos	Bário	0,132	70
	Fluoreto	0,306	150
	Arsênio	< 0,01	1,0
	Cádmio	< 0,002	0,5
	Chumbo	< 0,008	1,0
	Cromo	< 0,015	5
	Mercúrio	< 0,1	100
	Prata	< 0,015	5
	Selênio	< 2,0	1000
Extrato Solubilizado NBR 10.006 (2004) Inorgânicos	Cianeto	< 0,02	0,07
	Cloretos	9,57	250
	Fenol	< 0,003	0,01
	Fluoreto	1,694	1,5
	Nitratos	< 0,2	10
	Sulfatos	11,6	250
	Surfactantes	< 0,2	0,5
	Alumínio	0,687	0,2
	Arsênio	< 0,010	0,01
	Cádmio	< 0,002	0,005
	Chumbo	< 0,008	0,01
	Cobre	< 0,005	2
	Cromo	< 0,015	0,05
	Ferro	< 0,105	0,3
	Manganês	0,017	0,1
	Mercúrio	< 0,1	1
	Prata	> 0,015	0,05
Selênio	< 2	10	
Sódio	27,2	200	
Zinco	< 0,1	5	
Bário	0,769	0,7	

Após a finalização das 10 amostragens seguiu-se para a última etapa onde reduziu-se a concentração em 20% do antiespumante (0,2 g.L⁻¹) e 20% do CAP (0,4 g.L⁻¹) seguindo com as mesmas condições do tratamento relatadas anteriormente num total de 4 bateladas, totalizando quatro amostragens.

Tabela 28. Resultados do efluente industrial com tratamento convencional com adsorção com redução de 20% na concentração de antiespumante e CAP

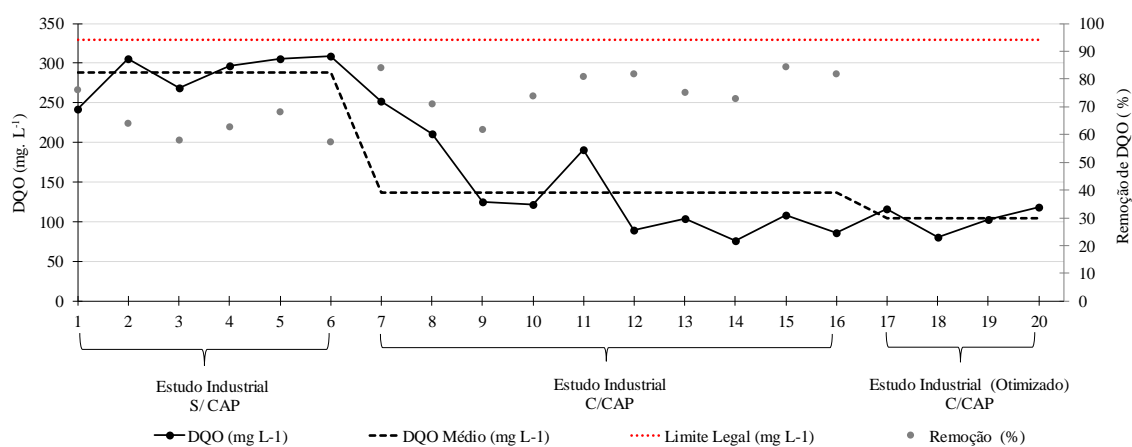
Nº de bateladas	1	2	3	4	Média	Limite Legal
Data	01/out	08/out	15/out	29/out		
pH	7,5	7,4	7,6	7,5	7,5	6 a 10
Volume (m ³)	41	91	35	105	68	
DQO (mg.L ⁻¹)	116	80	103	119	105	< = 330
Alumínio (mg.L ⁻¹)	2,1	1,1	0,6	1,0	1,19	< = 10
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,011	0,006	0,006	0,006	0,007	< = 0,2
Cobre (mg. L ⁻¹)	0,01	0,01	0,08	0,02	0,03	< = 0,5
Cromo (mg. L ⁻¹)	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	< = 0,5
Fenol (mg. L ⁻¹)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	< = 0,1
Fósforo (mg. L ⁻¹)	0,50	0,70	0,01	0,60	0,40	< = 3
Níquel (mg. L ⁻¹)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< = 1
Nitrogênio Amoniacal (mg. L ⁻¹)	5	5	5	5	5	< = 20
Nitrogênio total (mg. L ⁻¹)	5	5	5	5	5	< = 20
Óleos e Graxas mineral (mg. L ⁻¹)	10	10	10	10	10	< = 10
Surfactantes (mg. L ⁻¹)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	< = 2
Sulfeto (mg. L ⁻¹)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,1	< = 0,2
Zinco (mg. L ⁻¹)	0,06	0,07	0,05	0,38	0,14	< = 2
Temperatura (°C)	21	23	23	21	22	< = 40

A concentração média da DQO no tratamento do efluente industrial com adsorção e otimizado foi de 105 mg.L⁻¹. Quando comparamos essa concentração de DQO com a da 2ª etapa (137 mg.L⁻¹) identificamos valores ainda menores para o efluente tratado, demonstrando que ainda existe espaço para ajustes na dosagem dos produtos químicos com ganho significativo na remoção do DQO.

4.7. ANÁLISE DOS DADOS POR CONTROLE ESTATÍSTICO DE PROCESSO

O comparativo dos períodos sem CAP, com CAP e com CAP (reduzindo o consumo de alguns reagentes) consolidam as etapas do estudo em planta industrial em relação a remoção da DQO conforme a Figura 36. Os números de 1 a 20 representam as amostras coletadas ao final de cada batelada de tratamento. A linha de tendência, independentemente das variações naturais do processo, indica claramente o benefício do CAP em relação a redução da DQO do efluente a ser descartado.

Figura 36. Resultado do DQO do efluente tratado nos três estágios do estudo industrial.



O foco deste estudo está na remoção da carga orgânica (DQO), mas em função do efluente ser oriundo de empresa metalmeccânica a remoção dos metais também é fundamental. A Figura 37 apresenta os níveis dos metais alumínio e zinco nas 20 bateladas de tratamento. Cabe novamente lembrar, que o alumínio é proveniente do coagulante (PAC) usado no tratamento do efluente e que o zinco é originário da galvanização das chapas metálicas quando desprendido para efluente. Ambos estão muito abaixo dos limites legais, apresentando, respectivamente, concentrações médias de 1,2 e 0,14 mg.L⁻¹ para limites de 10 e 2 mg.L⁻¹. Não houve uma variação nítida nas três etapas de tratamento. Os valores de remoção estão indicados na Tabela 29.

Figura 37. Concentração de alumínio e zinco nos três estágios do tratamento do efluente na indústria

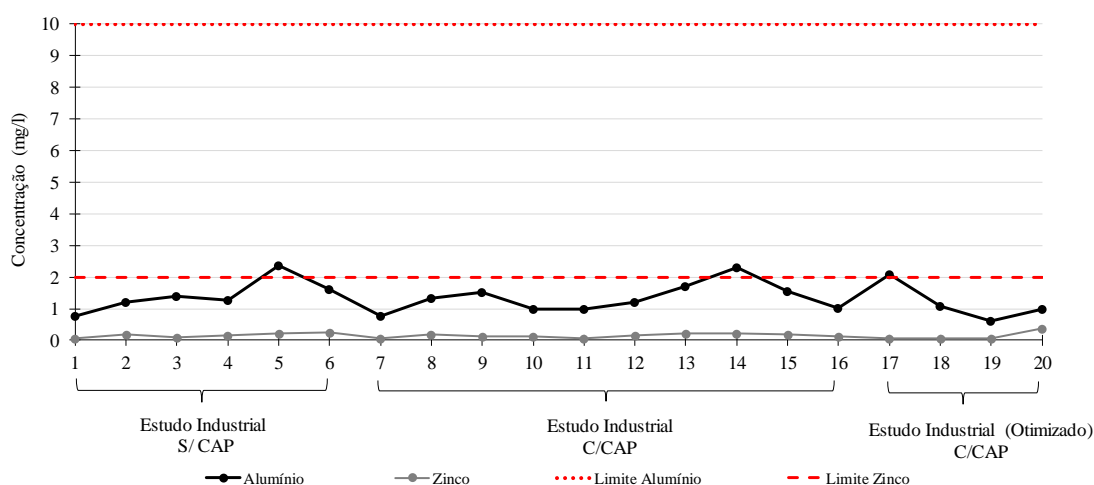
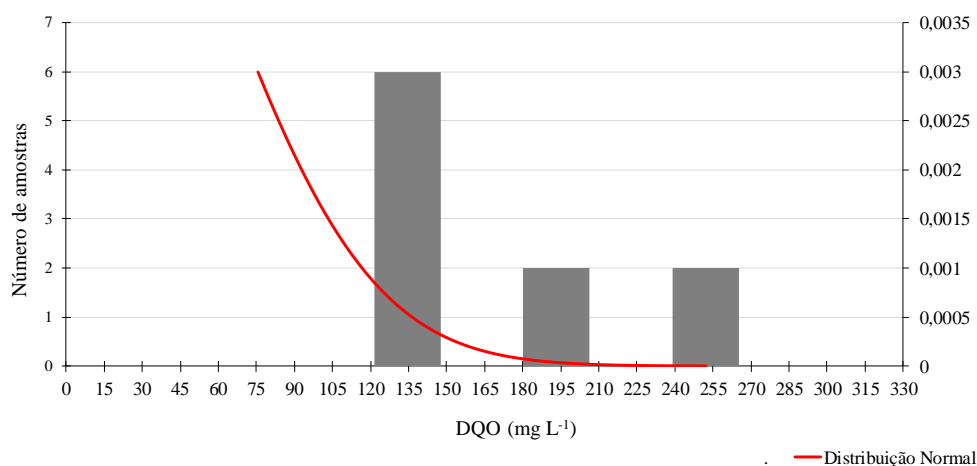


Tabela 29. Remoção de Alumínio e Zinco em relação ao Efluente Bruto

Parâmetro	Condição	Limite (mg. L ⁻¹)	Valor (mg. L ⁻¹)	% de Remoção em relação ao Efluente Bruto	Diferença
Alumínio	Efluente Bruto	10	4,6		7
	Industrial S/CAP		1,5	67	
	Industrial C/CAP		1,2	74	
Zinco	Efluente Bruto	2	7,3		2
	Industrial S/CAP		0,16	98	
	Industrial C//CAP		0,14	98	

Os resultados obtidos no estudo industrial C/CAP para remoção de DQO foram utilizados no cálculo para construção do histograma da Figura 38. O cálculo foi constituído a partir do número de amostras (n) igual a 10 e amplitude R que é a diferença entre 75 (mínimo) e 252 (máximo), conforme Tabela 26. O valor de k foi calculado para um “n” menor que 50 e é a raiz quadrada do n° de amostras (n) que calculado é 3,16, com o arredondamento estabelecido como 3. O intervalo (H) foi calculado pela relação $R/k = 177/3$ que é igual a 59. Desta forma os intervalos ficaram assim definidos: 75 a 134, 134 a 193 e 193 a 252.

Figura 38. Histograma dos resultados da DQO do estudo industrial com adsorção de CAP.



O intervalo de classe com maior concentração representa somente 20% dos resultados amostrados, no entanto, estes estão ainda longe do limite legal (330 mg.L⁻¹). O maior número dos resultados encontra-se próximos da média (137 mg.L⁻¹).

A avaliação estatística da capacidade de processo para remoção de DQO reflete diretamente na melhor capacidade de tratamento do efluente. Então foram avaliadas as condições da capacidade do processo convencional de tratamento do efluente para as condições

anteriores ao estudo e no estudo nos três estágios de tratamento na indústria conforme Tabela 30.

Tabela 30. A avaliação da capacidade do processo para remoção de DQO em planta industrial conforme histórico e nas três etapas de tratamento do efluente: com e sem CAP e otimizado

Condição	Limite (mg. L ⁻¹)	Média (mg. L ⁻¹)	Desvio Padrão	Intervalo (mg. L ⁻¹)	Não conformidades	Cp	Limite Cp	Capacidade
Industrial S/CAP (histórico)	330	239	79,2	75,3 - 354,0	2 (n = 26)	0,39	1	inadequado
Industrial S/CAP	330	288	26,6	242,3 - 308,3	0 (n = 6)	0,53	1	inadequado
Industrial C/CAP	330	137	59,9	252,1 - 86,7	0 (n = 10)	1,08	1	adequado
Industrial C/CAP (otimizado)	330	105	17,8	119,0 - 80,1	0 (n= 4)	4,22	1	muito adequado

Os resultados do tratamento convencional indicaram processos inadequados para remoção de DQO, valores de DQO médios elevados e dois desvios considerados como não conformidades em relação ao limite de emissão. Com adição de CAP o processo passou a ser adequado para remoção de DQO e as médias ficaram mais baixas e afastadas do limite legal.

Para consolidação destas informações, traçou-se um gráfico de dispersão nominal para os tratamentos nas situações sem e com CAP, Figuras 39 e 40, tornando evidente o ganho em estabilidade e remoção de DQO no tratamento do efluente quando introduzido o processo de adsorção de CAP previamente ao processo convencional de coagulação/floculação.

Figura 39. Dispersão normal dos resultados do tratamento do efluente industrial em planta industrial sem adsorção de CAP.

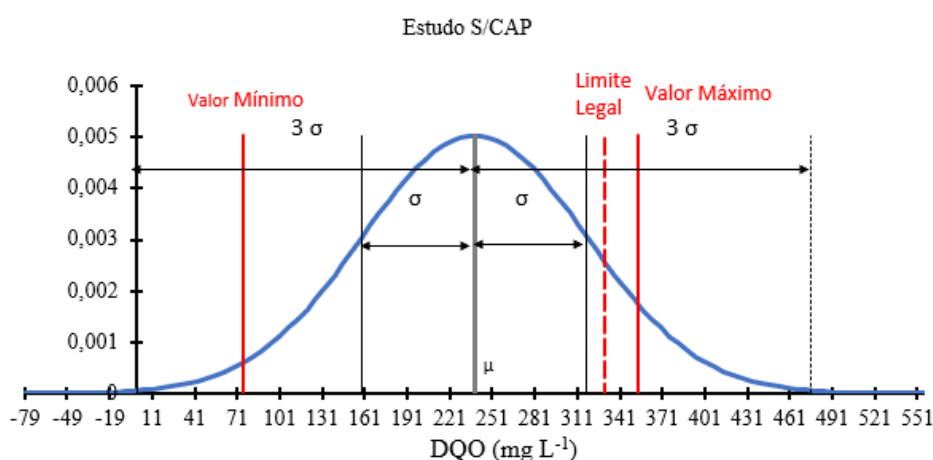
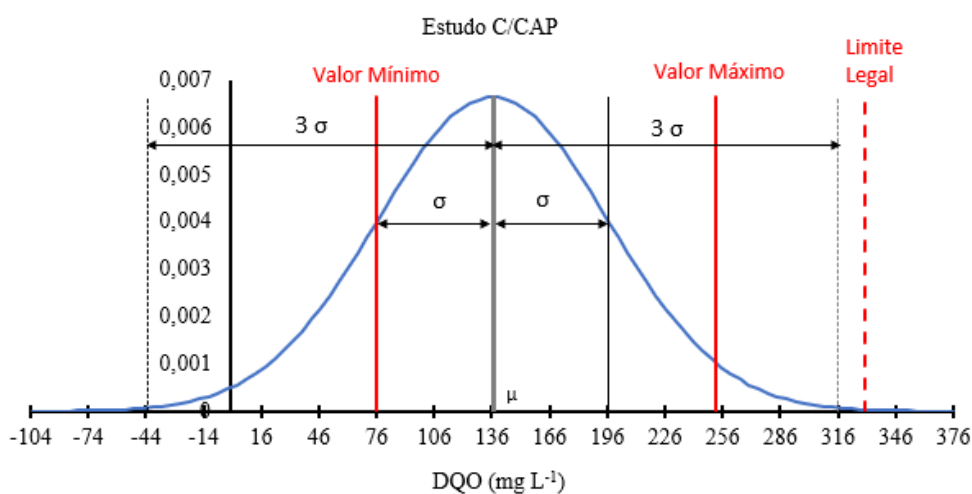
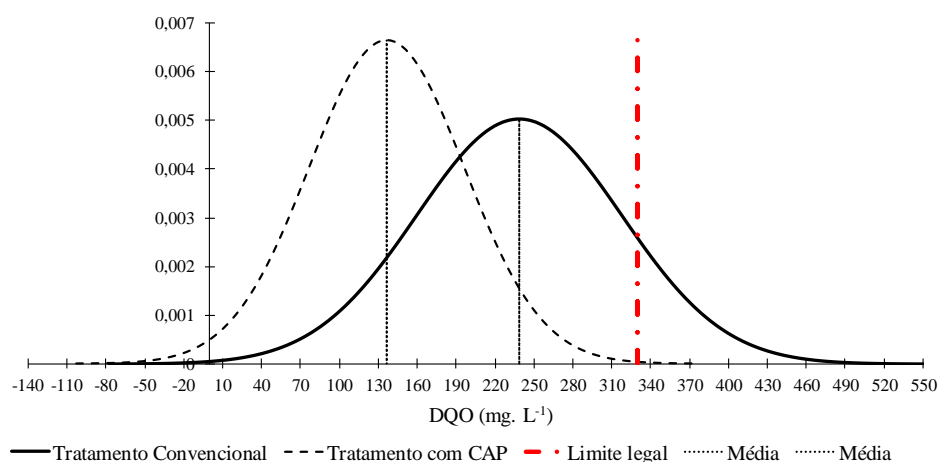


Figura 40. Dispersão normal dos resultados do tratamento do efluente industrial em planta industrial com adsorção de CAP.



No tratamento convencional o limite legal está muito próximo do valor do sigma superior. Ainda o valor dos 3 sigmas superiores ultrapassam o limite legal. Esta condição indica um processo fora do controle, ou seja, existe uma tendência dos valores ficarem fora dos limites legais. No tratamento com adsorção os valores do sigma superior e dos 3 sigmas superiores ficaram abaixo do limite legal. Essa condição indica que o processo está sob controle, ou seja, os resultados estão com a distribuição centrada e há uma variação que não atinge a especificação de lançamento. A Figura 41 mostra a distribuição dos dois conjuntos de amostras em um mesmo gráfico para melhor visualização.

Figura 41. Dispersão normal dos resultados do tratamento do efluente industrial em planta industrial com e sem adsorção de CAP.



Essa mesma avaliação de capacidade do processo foi feita para os parâmetros: alumínio e zinco conforme mostra a Tabela 31. Ambos os processos estão sob controle como já era de conhecimento prático, uma vez que, os metais não eram foco de desvio mesmo com o tratamento convencional. O valor do C_p inclusive melhorou um pouco com a adição do CAP.

Tabela 31. A avaliação da capacidade do processo para remoção de alumínio e zinco em planta industrial nas etapas de tratamento do efluente: com e sem CAP.

Parâmetro	Condição	Limite (mg. L ⁻¹)	Média (mg. L ⁻¹)	Desvio Padrão	Intervalo (mg. L ⁻¹)	Não conformidades	C _p	Limite C _p	Capacidade
Alumínio	Industrial S/CAP	10	1,4	0,50	2,372-0,761	0 (n = 6)	5,3	1	muito adequado
	Industrial C/CAP		1,3	0,40	2,292-0,76	0 (n = 10)	6,5	1	muito adequado
Zinco	Industrial S/CAP	2	0,2	0,07	0,237-0,063	0 (n = 6)	8,8	1	muito adequado
	Industrial C/CAP		0,1	0,06	0,051- 0,223	0 (n = 10)	10,1	1	muito adequado

Importante comentar que a integração dos processos de coagulação/floculação com a adsorção supre as deficiências se os processos foram aplicados individualmente. A adsorção pode remover íons metálicos presentes de forma residual assim a coagulação/floculação pode remover um percentual maior de orgânicos, tornando-se uma prática promissora para o tratamento de efluentes. Essa opinião foi defendida por Li et al. (2010) para tratamento de chorume dos lixiviados e também por esta autora no tratamento de um efluente oriundo da produção de ar condicionados.

4.8. ANÁLISE PRELIMINAR ECONÔMICA

Uma avaliação econômica, mesmo sendo preliminar, é importante para o estudo, uma vez que, parte dos experimentos foram desenvolvidos em planta industrial onde o fator econômico caminha ao lado da tecnologia. As quantidades de produtos químicos e CAP, o volume do efluente tratado e a geração de lodo do tratamento convencional foram apontadas e serviram de base comparativa para o estudo. Estes dados foram obtidos diretamente em planta industrial através do controle de consumos de reagentes mensais. O custo dos produtos químicos, CAP e a destinação de lodo para coprocessamento usados para o cálculo foram referentes ao ano de 2018.

Os custos iniciais foram calculados através das massas (kg) dos produtos químicos e da geração de lodo com seus respectivos valores. Após a razão entre os custos e a vazão de efluente gerada, obteve-se o custo do m³ do tratamento do efluente mensal. O comparativo percentual entre esses valores para os tratamentos definiu a redução percentual, ou seja, a economia realizada. Com o valor total gasto e o percentual de economia pode-se calcular o valor anual economizado. Neste levantamento não foi considerado o gasto com a energia elétrica e o custo do operador de ETE, valores importantes, mas que não sofreram alterações de um processo para o outro.

Tabela 32. Consumo e custos do tratamento convencional e com adsorção de CAP.

Produtos/Variáveis	Consumos mensais		Custo (R\$ por kg)
	Convencional	Convencional + Adsorção	
			-
Cal (kg)	75	0	4,85
Cloreto (kg)	265	0	6,8
Antiespumante (kg)	85	55	16,15
Coagulante PAC (kg)	117	288	5,5
Polímero (kg)	887	653	0,0605
CAP (kg)	0	111	4,95
Custo com produtos (reais)	4.234	3.070	-
Geração de lodo (kg)	169	300	0,6
Custo para destinação do lodo (R\$)	101	180	-
Geração de efluente (m ³)	183	233	-
Custo total do produto + lodo (R\$)	4.335	3.250	-
Razão entre custo e geração (R\$.m ⁻³)	24	14	-
100 - (razão percentual entre os custos dos tratamentos) (%)	41		-
Valor economizado em 1 ano (R\$)	21.329		-

A partir do consumo dos produtos químicos e CAP, além da definição de algumas condições ótimas de processo, permitiram reduzir em 41% os custos mensais do tratamento, totalizando um ganho anual de R\$ 21.329,00.

Não foram ainda computados os custos envolvidos em bateladas adicionais devido a retratamento de bateladas não conformes, interrupções, eventuais multas por não atender ao padrão de emissão do órgão ambiental e custos indiretos de mobilização de funcionários em função de problemas ambientais.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho foram:

- O uso do carvão ativado granular como polimento final é realizado por 75% das vinte empresas produtoras de ar condicionado entrevistadas como um processo complementar ao convencional por coagulação/floculação. Assim, identificou-se que o estudo em questão é de caráter inovador para esse setor produtivo no que se refere ao uso do carvão ativado em pó como um processo anterior ao tratamento físico-químico.

- O procedimento de tratamento por coagulação/floculação tradicionalmente empregado pela estação de tratamento não foi capaz de assimilar variações na DQO do efluente tratado sem a apresentação de não conformidades. O efluente industrial apresentou resultados de DQO próximos ao limite máximo legal de 330 mg.L⁻¹, com um valor médio de 239 mg.L⁻¹, sendo que, em um universo de 26 bateladas de tratamento, em duas situações ultrapassou o limite de lançamento. Nesta situação, não é possível lançar o efluente no corpo receptor tendo que submetê-lo novamente ao tratamento para adequá-lo ao descarte. Em contraponto, este mesmo efluente apresentou os níveis dos metais muito abaixo dos limites legais, com atenção ao alumínio e zinco que apresentaram concentrações médias de 1,3 e 0,16 mg.L⁻¹ para limites de 10 e 2,0 mg.L⁻¹, com nenhuma não conformidade.

- O carvão ativado em pó (CAP) do fornecedor Matryx foi o que apresentou o melhor resultado em função da maior área superficial de adsorção em 424 mg.g⁻¹, menor custo por quilograma (R\$ 4,96) e maior eficiência na remoção da DQO (78%) quando comparado ao dos fornecedores Sylitex e Quimatex. Sua origem é a biomassa vegetal submetida a ativação por processo térmico. Apresenta diâmetro médio de 30,9 µm, massa específica aparente de 0,39 g.L⁻¹, massa específica 1,49 kg.L⁻¹ e ponto de carga zero em pH 7,3.

- Entre as opções de processos para o tratamento complementar ao sistema convencional de coagulação/floculação, o que se mostrou mais afetivo foi o uso do CAP como um processo preliminar. O sistema de aeração via bombeamento e constrição via Venturi foi eficiente para a mistura de CAP, com um ganho de 12% na remoção de DQO a uma dosagem de CAP de 0,45 g.L⁻¹. O sistema de polimento final através da adsorção do CAG por filtração proporcionou apenas uma pequena redução na concentração de DQO. Ainda, observou-se a rápida saturação em 300 kg de CAG em 4 meses com uma vazão constante de 100 m³ por semana de efluente industrial conforme histórico da empresa em estudo.

- As condições ideais no processo de adsorção de carga orgânica com CAP foram: concentração de CAP de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP, tempo de agitação de 1 hora (apesar de que se empregou um tempo de 4 horas para garantir o equilíbrio entre soluto e adsorvente), e intervalo de pH entre 7,5 e 9,0. Verificou-se que a adição de um antiespumante a base de polidimetil siloxano em uma concentração $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ pouco altera a carga orgânica em termos de DQO. O uso deste reagente é necessário para evitar a formação de espumas, uma vez que o efluente industrial recebe uma carga elevada de tensoativos.

- Em outra avaliação do processo industrial, o tratamento somente por coagulação/floculação produziu valores médios de DQO de 288 mg.L^{-1} . A aplicação do processo de adsorção com CAP, conforme as condições definidas em laboratório, reduziu o valor médio do efluente final para 137 mg.L^{-1} . Após alguns ajustes nas dosagens dos reagentes, esse valor reduziu ainda mais, para 105 mg.L^{-1} . O ganho em termos percentuais de remoção da DQO foi de 12%, o mesmo atingido nos estudos em laboratório. Esse valor reflete significativamente para evitar não conformidades.

- A avaliação estatística da capacidade de processo para remoção de DQO demonstrou para: tratamento por coagulação/floculação - cp de 0,53 (inadequado), tratamento por adsorção com CAP seguido de coagulação/floculação - cp de 1,08 (adequado) e tratamento por adsorção com CAP seguido de coagulação/floculação após alguns ajustes em dosagens na planta industrial - cp de 4,22 (muito adequado). O valor médio na dispersão nominal do efluente final está afastado em 3 sigmas em relação ao limite de lançamento, condição esta que indica um processo sob controle, ou seja, os resultados estão com a distribuição centrada e a variação não atinge o limite de especificação. Foi evidente o ganho em estabilidade na remoção de DQO para o tratamento do efluente.

- A adição de CAP ao processo aumentou a produção de lodo. Em média o processo sem CAP gera $0,22 \text{ g.L}^{-1}$ de lodo e com CAP $0,39 \text{ g.L}^{-1}$ de lodo, um aumento correspondente a 77%. O lodo foi classificado como um resíduo classe II A – Não Perigoso, Não-inerte, conforme a NBR 10.004 (2004). Os custos com o aumento da geração de lodo, que é enviado para coprocessamento em cimenteiras, foram absorvidos com folga em função da redução consumo de alguns reagentes na ETE ocorridos no desenvolvimento deste trabalho bem como da não necessidade de bateladas adicionais de tratamento devido a não conformidades.

- Os demais parâmetros analisados no efluente industrial, por obrigatoriedade da licença operacional da empresa, mantiveram-se muito abaixo dos limites legais de lançamento, tais como metais, nitrogênio total e amoniacal, óleos e graxas, fenol, substâncias tensoativas, fósforo e sulfato.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- análise das variações sazonais do tratamento do efluente;
- avaliar outras possíveis destinação para o lodo, que não seja o processamento em cimenteiras;
- estudar outros adsorventes alternativos e mais baratos;
- estudar a combinação com outros processos, tais como, os processos oxidativos avançados para redução ainda maior dos contaminantes e
- avaliar em detalhe a toxicidade do efluente antes e após o tratamento.

7. REFERÊNCIAS

ACHILLAS, C.; VLACHOKOSTAS, C.; MOUSSIOPOULOS, N., BANIAS, G., **Decision support system for the optimal location of electrical and electronic waste treatment plants: a case study in Greece.** Waste Management, p. 870-879, 2010.

AHMAD, A.A.; HAMEED, B.H. **Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater.** School of Chemical Engineering, Engineering Campus, University Sains Malaysia, Penang, Malaysia, Elsevier, Journal of Hazardous Materials, 2009.

AHMADPOUR A D.D Do. **The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation,** Carbon 34 (4) p.471-479, 1996

AL-MUTAIRI N. Z. **Coagulant toxicity and effectiveness in a slaughterhouse wastewater treatment plant.** Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 65, p.74–83, 2006.

ALUYOR, O. E.; BADMUS, O. A. M. **Department of Chemical Engineering, University of Benin, Benin City,** Nigeria, 2008, **African Journal of Biotechnology Vol. 7,** p. 3887-3891, 2008.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** Washington D.C: APHA-AWWA-WEF, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores,** Rio de Janeiro, 1987

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: Resíduos sólidos – Classificação,** Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos,** Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.006: Procedimento para**

obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.713: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com Daphnia spp (Crustacea, Cladocera)**, Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.088: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes (Cyprinidae)**, Rio de Janeiro, 2016.

ASTM D2854-96. **Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon**, 2004.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 6a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, p.539, 2004.

ATKINS, P.W. **Química Física**: 6. ed. Barcelona : Omega, p.1018, 1999

BAILEY, S. E., TRUDY, J. O., BRICKA, R. M. e ADRIAN, D. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy-metals**. Water Research, 33 (11), p. 2469-2479, 1999.

BALDIN, E.K. **Pré tratamento de aço carbono AISI 1010 com revestimento nanocerâmico para pintura eletrostática à base de resina poliéster**, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia da UFRGS/PPGE3M, Porto Alegre, 2013.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. **Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão**. Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world: São Paulo, 2011.

BEZERRA, M.B.P.; SPINOLA, A.T.P.; HEEMANN, A. **Identificação de processos alternativos mais limpos de tratamento de superfícies metálicas para a indústria de linha branca**. XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Foz do Iguaçu: PR, 2007.

BOAVIDA, Maria José L. **Problemas de qualidade da água: eutroficação e poluição**. Departamento de Zoologia e Centro de Biologia Ambiental. Faculdade de Ciências da

Universidade de Lisboa, 2001.

BONOMO L, **Wasterwater Treatment**, McGraw Hill Education, Italy, p. 637, 2008.

BONSODE, R.R.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E; RAO, R.M.; PORTIER R.J. **Pecan shell-based granular activated carbon for treatment of chemical oxygen demand (COD) in municipal wastewater**, Elsevier, Bioresource Technology. USA, LA, 2004

BRADBURY, M. H. e BAEYENS, B. **A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonita. Part II: modelling**. Journal of Contaminant Hydrology, 27, p. 223-248, 1997.

BRAIN, C.; **The Economist Guide to Commodities: Producers, Players and Prices, Markets, Consumers and Trends**, Profile Books Limited, London, 2013.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº. 430**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357. CONAMA: de 13 de maio de 2011.

BRATBY, J.L. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**. International Water Association, p. 450, 2006.

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation: with an emphasis on water and wastewater treatment**. Croydon: Upland Press, p.354, 1980.

BRUNAUER, S. **The Adsorption of Gases and Vapors**. Princeton University Press, 1943.

CALLIGARIS, A.B.; TORKOMIAN, A.L.V. **Benefícios do desenvolvimento de projetos de inovação tecnológica: um estudo de caso**. XXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Curitiba, 2002.

CARONI, A.L.P.F. **Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais.**, ed. 2. Engenho

Editora Técnica. São Paulo. 2012.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K.H. **Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption.** Carbon, v.41, p. 1979-1986, 2003.

CHIKAZAWA, M.; TAKEI, T. Adsorption characteristics. Em: Gotoh, K., Masuda, H., Higashitani, K. O. (Eds.). Powder Technology Handbook, second ed. Marcel Dekker, 1997.

ÇİFÇİ I.D.; MERİÇ S.A **review on pumice for water and wastewater treatment,** Desalin. Water Treat. p.1-13, 2015.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLASS, I.C.; MAIA, R.A.M. **Efluentes líquidos. Projeto Estratégico Nacional Desenvolvimento Integrado de Cursos para Educação a Distância com recursos multimídia via Internet.** Programa Tecnologias e Gestão Ambiental – TGA. Brasília: SENAI/DN, 2003.

CNI, Confederação Nacional da Indústria, **Participação da Indústria no Mercado Brasileiro.** Disponível em: < <http://perfildaindustria.portaldaindustria.com.br/estado/rs> acesso em 21 fev. 2019.

COELHO, C.; BAASCH, S.; FIALHO, F. **Estudo de caso: a questão ambiental dentro da indústria têxtil de Santa Catarina.** In: 19. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 14 a 19 de setembro de 1997, Foz do Iguaçu. Anais eletrônicos, Foz do Iguaçu: ABES, 1997. 1 CD-ROM.

CORAPCIOGLU, M.O.; HUANG, C.P. **The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon,** Water Research, v. 21, p. 1031-1044, 1987.

COSTA, C.A. **Sorção de íons cobre, zinco e níquel com o rejeito do beneficiamento do carvão e outros materiais alternativos.** Dissertação Mestrado – Programa de Pós-Graduação

em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1998.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. Adsorption Technology & Design. Boston: Butterworth-Heinemann, p.271, 1998.

CURIA, A.C. **Banhados construídos como sistema terciário para reúso da água industrial em uma empresa metal-mecânica**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Porto Alegre, 2010.

DABROWSKI, A. **Adsorption – theory to practice**, Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, p. 135-224, 2001.

DUARTE, R.R.; JUNIOR, D.R. de P. **Gerenciamento ambiental como instrumento de competitividade**: estudo de caso. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa, 2001.

DUTRA, T; TESSARO C.I.; FÉRIS A. L.; **Remoção de íons zinco por adsorção em carvão ativado em águas contaminadas geradas no setor metalmeccânico com fins de reúso** , X Oktoberforum, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - PPGEQ, 2011.

DYER, A. **Zeolite Surfaces and Reactivity in Mineral Surfaces**. Pattrick, R. A. D., Vaughan, D. J. (ed.), 1995.

EL-NAAS. M.H, AL-ZUHAIR S., ALHAIJA. M.A., **Reduction of COD in refinery wastewater though adsorption on date-pit activated carbon**, Journal of Hazardous Materials, Elsevier, Chemical and Petroleum Engineering Department, United Arab Emirates University, United Arab Emirates, 2009.

FEDRIZZI, L., DEFLORIAN, F. e BONORA, P. L. **Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets**. Electrochimica Acta, Vol. 42, p. 969-978, 1997.

FÉRIS, L. A, KIPPER P., TESSELE F. e RUBIO J. **Remoção de Íons de Metais Pesados por**

Flotação de Partículas Sorventes. Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ 1998), 17/09/1998. Pontifícia Universidade Católica/ Porto Alegre/ RS/ Brasil. Anais em CD-ROM.

FÉRIS, L. A.; MISRA, M.; SMITH, R. W. **Removal of nitrate using modified activated carbon – part I.** Brazilian Journal of Material Science and Engineering, v. 7, p. 61-69, 2005.

FÉRIS, L.A. **Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD.** Tese de Doutorado em Engenharia, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGEM, UFRGS, 2001.

FERRO, A.W., LIMA, D.J. **Viabilidade econômica da aquisição de uma linha de pintura associada ao tratamento de superfície de metais nanocerâmico,** Especialização em Engenharia de Produção pela UFPR, 2014.

FIERGS. **Caderno Setorial Metal Mecânico,** Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Sul – Unidade de Estudos Econômicos. Porto Alegre, 2011.

FONTECHA-CÁMARA. **About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber.** Carbon, v. 44, p. 233, 2006.

FORD, D. L. **Toxicity Reduction: Evaluation and Control,** vol. 3. Water Quality Management Library Lancaster, Pennsylvania, 1992.

FUERSTENAU, M.C.; PALMER, B.R. **Anionic flotation of oxides and silicates.** Em: Flotation. Fuerstenau, M. C. (Ed.). American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. NY, 1976.

FURTADO, D.A.; KONIG, A. **Gestão Integrada de Recursos Hídricos.** 1a ed. Campina Grande: Gráfica Agenda, p.115, 2008.

GALHETAS, M. **Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 433, p. 94-103, 2014.

GALVAN, G.L.; PEREIRA, R. H. G.; CAPPI, N.; SILVA, M. C. **Estudo limnológico no córrego João Dias: uma abordagem longitudinal e sazonal**. Campo Grande, Anais 1º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal, Campo Grande, Brasil, Embrapa Informática Agropecuária/INPE, p.77-86, 2006.

GÁRCIA-SÁNCHEZ, A., ALASTUEY, A. e QUEROL, X. **Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils**. The Science of the Total Environment, 242, p. 179-188, 1999.

GISI, S.; LOFRANO G.; GRASSI M.; NOTARNICOLA M., **Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A Review**, Elsevier, Sustainable Materials and Technologies, Departament of Civil, Environmental, Land, Building and Engineering and Chemistry, Italy, 2016.

GOMES, A. S; CLAVICO, E. **Propriedades físico-químicas da água**. Universidade Federal Fluminense, Dpto. de Biologia Marinha, 2005.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU G.; BELGIORNO V.; LOFRANO G. **Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process**, in; G. Lofrano (Ed), Emerging compounds removal wastewater, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability, Italy, p. 15-37, 2016.

GOOSEY, M., **End-of-life electronics legislation – an industry perspective**. Circuit World 30 (2), p.41-45, 2004.

GREGORY, J. **The role of colloid interaction in solid-liquid separation**. Water Science and Technology, London, v.27, n.10, p.1-17, 1993.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A; BENHAMMOU, A.; PONS, M.N. **Treatment of textile dye effluents using coagulation -flocculation coupled wit membrane processes or adsorption on powdered activated carbon**, Desalination, Marrocco, 2008

HARTINGER, L. **Hanbook of Effluent Treatment and Recycling for the Metal Finishing Industry**. ASTM International, v.1, 1994.

HESSELINK, F.T.H. Adsorption of polyelectrolytes from dilute solutions. In: PARFITT, G.D.E. ROCHESTER, C.H. (Ed.) **Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface**. New York: Academic Press, Cap.8, p.377-412, 1983.

HISCHIER, R.; WAUGER, P.; GAUGLHOFER, J., **Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective? The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE)**. Environmental Impact Assessment Review, 25, p.525–539, <http://www.hp.com>, 2005.

HONGXIA, Z. **Adsorption behavior of Th (IV) onto illite: Effect of contact time, pH value, ionic strength, humic acid and temperature**. Applied Clay Science, v. 127-128, p. 35-43, 2016.

JUANG, R. S.; WU F. C.; TSENG, R. L. **Adsorption removal of copper using chitosan from simulated rinse solutions containing chelating agents**. Water Research, 33 (10), p 2403-2409, 1999.

KANDYOTY, R.; LAZARIDIS, J. I.; DYRVOLD, B.; RAVINDRA, C. **Pyrolysis of a ZnCl₂ – impregnated coal in an inert atmosphere**, Fuel 63 (11), p.1583-1587, 1984.

KAZEMIPOUR. M; ANSARI. M; TAJROBEHKAR. S; MAJDZADEH. M; KERMANI. H. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. **Journal of Hazardous Materials**. 150, 322–327, 2008.

KELLER II, G. e ANDERSON, R. A. Adsorption. Em: Rosseau, W. R. (Ed.). **Handbook of Separation Process Technology**. Wiley & Sons, 1987.

KITCHENER, J. A. **Flocculation in mineral processing**. Scientific Basis of Flocculation. NATO Advanced Study Institute Series, 1978.

KITCHENER, J. A. **Principles of action of polymeric flocculants**. British Polymer Journal, 4: 217-229, 1972.

KUME, H. **Métodos estatísticos para melhoria da qualidade**, Editora Gente, São Paulo, , p.241, 1993.

KURITA, K. **Chemistry and application of chitin and chitosan**. Polymer Degradation and Stability, 59, p. 117-120, 1998.

LÉON, T. D.; BIONEL, A. **Modificação estrutural de bentonitas nacionais: caracterização e estudos de adsorção**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2002.

LI, W.; HUA, T.; ZHOU, Q.; ZHANG, S.; LI, F. **Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder carbon adsorption**, Desalination, China, 2010.

LINS, F.F.; ADAMIAN, R. **Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forces estruturais**. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, p.29, 2000.

LU, W; LEUNG, A.Y.T. **A preliminary study on potencial of developing shower/laundry wastewater reclamation and reuse system**. Chemosphere, London, v. 52, p. 1451- 1459,2003.

LYKELMA, J. **Surface chemistry of colloids in connection with stability**. In: Ives, K.J. The scientific basis of flocculation. Alphen an den Rijn: Sijthoff & Noordhoff, 1978.

MENEZES, J.C.S. **Tratamento e reciclagem do efluente de uma lavanderia industrial**. 105f. Dissertação de Mestrado. PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, 2005.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A.; MARTÍN-GULLÓN, I. **Types of carbon adsorbents and their production**. Interface Science and Technology, v. 7, p. 1-47, 2006.

METCALF e EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, ed. 4. McGraw- Hill, p.1830, New York, 2003.

MIDEA CARRIER, Disponível em: <<http://mideacarrier.com.br>>. Acesso em: 21 fev. 2019.

MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. **Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions.** Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis, Nova Science Publishers, p. 51-78, 2007.

MORAES, J. A. **Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de Zircônio e Zircônio/Titânio sobre o aço carbono.** Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 2010.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials.** Carbon, v. 42, p. 83-94, 2004.

MORRISSEY, F. A. e GRISMER, M. E. **Kinetics of volatile organic compound sorption/desorption on clay minerals.** Journal of Contaminant Hydrology, 36, pp. 291-312, 1999.

NAJM, I.N.; SNOEYINK, V.L.; Lykins, B.W.J.; ADAMS, J.Q., **Using powdered activated carbon: a critical review.** J. Am. Water Works Assoc. 83, p. 65–76, 1991.

OECD, Organisation for Economic Co-operation, Development (Towards Sustainable Household Consumption) Trends and Policies in OECD Countries. **OECD Publishing**, Paris, France, 2002.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. **Mecanismos, Técnicas e Aplicações da Agregação no Tratamento Mineral e Ambiental.** 1a ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011.

PAGLIOSA, P.R.; FONSECA, A.; BOSQUILHA, G.E.; BRAGA, E.S.; BARBOSA, F.A.R. **Phosphorus dynamics in water and sediments in urbanized and non-urbanized rivers in Southern Brazil,** Marine Pollution Bulletin, v. 50, p. 965-974, 2005.

PASTOR, J.; HERNÁNDEZ, A.J. **Heavy metals, salts and organic residues in old solid urban waste landfills and surface waters in their discharge areas: Determinants for restoring their impact,** Journal of Environmental Management, v 95, p 04-11, 2012.

PATEL, H.; VASHI, R. T. **Treatment of textile wastewater by adsorption and coagulation.**

Department of Chemistry, Guajarat, India, E-Journal of Chemistry, v 7, p 1468-1476, 2010

PEREIRA, V.F; GURGEL, A, V.L; GIL, F.L. **Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD)**. Journal of Hazardous Materials, v 176, p. 856–863, 2010.

PERES, S.D. **Técnicas aplicadas ao tratamento e redução de efluentes líquidos de uma empresa de saneamento domissanitários**. 81f. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

PORTINHO, R. **Aproveitamento do engaço da uva para remoção de cafeína por adsorção**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química, Porto Alegre, 2016.

RAMALHO, R.S. **Introduction to wastewater treatment processes**. 2th ed. New York: Academic Press., p. 483, 1983.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

REIS, F. M.; GRECCO, J. C. **Atualização do uso de nanotecnologia como tratamento superficial prévio a pintura no mercado**, in *III Interfinish Latino Americano*, São Paulo, 2006.

RIBEIRO, J.L.D.; TEN CATEN,C.S. **Controle estatístico do processo: cartas de controle para variáveis, cartas de controle para atributos, função de perda quadrática, análise de sistemas de medição**. Porto Alegre: FEENG/UFRGS, p.138, 2001.

RIO GRANDE DO SUL. **Resolução CONSEMA nº 355**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. CONSEMA: Porto Alegre, 13 de julho de 2017.

ROCHA, F; KUMAR K. V.; PORKODI K., **Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions**, Journal of Hazardous Materials, Elsevier, Volume 151, p. 794-804, 2006

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. **Overview of flotation as a wastewater treatment technique**. Minerals Engineering, London, v. 15, p.139-155, 2002.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, C. R. **Integração dos processos fenton e adsorção para o tingimento de efluentes de ágatas contendo o corante rodamina B**, 106 f., Tese de Doudorado, PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre, 2017.

SCHNEIDER, I. A. H. **Biossorção de metais pesados com a biomassa de macrófitos aquáticos**. Tese de doutorado - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1995.

SCHWOYER, W. L. K. **Polyelectrolytes for water and wastewater treatment**. Crc Press Inc., Boca Raton, Florida, p.275, 1981.

SEADER, J. D; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**, Ed. Wiley, Book, Universidade da Califórnia, p.886, 1998.

SERPA, A.L.W. **Adsorção de fenol e de azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado**. Tese de Mestrado em Engenharia. Engenharia Metalúrgica e dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2000.

SIMATE, G.S.; MALEDI, N.; OCHIENG, A.; NDLOVU, S.; ZHANG, J.; WALUBITA, L.F. **Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment**, Journal of Environmental Chemical Engineering, Elsevier, TX, USA, 2016

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado: Florianópolis, 1998.

SOLARI, J. A. **Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação com ar dissolvido.** Engenharia Sanitária, Rio de Janeiro: v.20, n.3, p.332-335, 1981.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. **Adsorption of toxic metal ions into activated carbon: study of sorption behaviour through characterization and kinetics.** Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 47, p. 1269-1280, 2008.

STROMBERG, C. **Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel.** Electrochimica Acta, v.52, p.804 -815, 2006.

SURAJ, G.; IYER, C. S. P.; Lalithambika, M. **Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites.** Applied Clay Science, 13, pp. 293-306, 1998.

SUZUKI, M. **Adsorption and engineering.** Chemical engineering monographs, v.25. Japan: Kodansha, 1990

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. Adsorption. In: Metcalf e Eddy Inc., Ed., **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, 4th Edition, McGraw-Hill, New York, 1138-1162, 2003.

TENG H; LIN H.C, **Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation**, AIChE J. 44 (5) , p.1170-1177, 1998.

TESSELE, F. e RUBIO, J. **Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation.** Minerals Engineering, 10 (7), p. 671-679, 1997.

TESTA, A. **Camadas de conversão nanocerâmicas.** Tratamento de Superfície n. 130: v. 25, P. 38 – 43, 2005.

U.S. EPA (1983) **Development Document for Effluent Limitations Guidelines New Source**

Performance, Standards for the Metal Finishing Point Source Category, Effluent Guidelines Division Office of Water Regulations and Standards, U. S. Environmental Protection Agency, United States Federal Register, Washington, D.C.

U.S. EPA (1991b) **U.S. Environmental Protection Agency**. Office of Pesticides and Toxic Substances – Environmental Concerns of Polymers. United States Federal Register, Memorandum 2-1-91. Washington, DC.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola**. 2007. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

VERDIER, S. **An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coating**. Surface and Coatings Technology, v.200, p.2955 -2964, 2006.

VON SPERLING, M., **Análise dos padrões brasileiros de qualidade de corpos d'água e de lançamento de efluentes líquidos**. Rev. Bras. de Rec. Hídricos, v. 3, n. 1, p. 111-132, 1998.

YAMAGUTI, R. C. L., **Avaliação de alternativas ao uso de níquel e cromatos no processo de fosfatização tricatiônico aplicado ao aço carbono**, Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP), 2012.

YOON, R. H.; RAVISHANKAR, S. A. Application of extended DLVO theory III. effect of octanol on the long-range hydrophobic forces between dodecylamine-coated mica surfaces. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 166, p. 215-224, 1994.

ZOGORSKY, J. S; FAUST, S.D; HASS, J. H. Jr, **The Kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon**. Journal of colloid and Interface Science, v 55, n 02, p 329-341, 1976.

ZANELLA, O. **Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: estudo de ciclos**

de sorção/regeneração, 135f., Dissertação de Mestrado, DEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2012.

ZARO, G. **Revestimento nanocerâmico à base de Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado**. Trabalho de Conclusão de Curso. Porto Alegre : UFRGS, Junho de 2010.

ZHAO, K.R.; CHEN, J.Y.; XU, Z.C.; YANG, D.Y.; YANG, J.; LIN, K. **Emission characteristic analysis of urban domestic pollution sources in China**, Procedia Environmental Sciences, v. 2, p. 761-767, 2010.

ZOUBOULIS, A. I.; ZAMBOULIS, D. e MATIS, K. A. **Foam flotation of Zeolites: application for zinc ion removal**. Separation Science and Technology, 26 (3), p. 355-365, 1991.

WAEKENS, B. E. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular**, 116 f. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica de SP, São Paulo, 2010.

WAGNER, T. **Shared responsibility for managing electronic waste: a case study of Maine, USA**. Waste Management 29 (12), p.3014–3021, 2009.

WEBER. W.J. **Physicochemical Processes for Water Quality Control**. New York: Wiley-Interscience, p.750, 1972.

WORCH, E. **Adsorption Technologies in Water Treatment. Fundamentals, Processes and Modelling**. Berlin/Boston: The Gruyter, 2012.