

NÁDIA DÓRIS DE BIAZE

**AVALIAÇÃO TÉCNICA DA POSSIBILIDADE DE RECICLO
DO EFLUENTE TRATADO DE UMA INDÚSTRIA E ALIMENTOS**

Trabalho de Conclusão do Curso de Mestrado
Profissionalizante em Engenharia como requisito
parcial para a obtenção do título de mestre em
Engenharia – modalidade profissionalizante – ênfase
Engenharia Ambiental e Tecnologias Limpas.

Orientadora: Prof^a Dr^a Iduvirges Lourdes Müller
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Gelsa Edith Englert

PORTO ALEGRE/RS

2004

Este trabalho de conclusão foi analisado e julgado adequado para a obtenção do título de mestre em engenharia e aprovado em sua forma final pelo orientador e pelo coordenador do mestrado profissionalizante em engenharia, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof^ª. Dr^ª. Iduvirges Lourdes Müller
Orientador
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Artur Ferreira
Coordenador
Mestrado Profissionalizante em Engenharia
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^ª.Dr^ª.Helena Beatriz Betella Cybis
Coordenadora
Mestrado Profissionalizante em Engenharia
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Dr^ª Andréa de Moura Bernardes
Escola de Engenharia - UFRGS

Prof. Dr. Nestor Cesar Heck
Escola de Engenharia – UFRGS

Prof. Dr.
Escola de Engenharia – UFRGS

Eng^º Msc. René Lúcio Rech
Diretor. Regional de P&D – Solae do Brasil

AGRADECIMENTO

Agradeço a DEUS, que tem estado presente em todos os momentos da nossa vida, guiando-nos com sua luz divina. Agradeço aos mestres presentes e ausentes, bem como os meus antepassados, que transmitiram as instruções necessárias para a minha formação técnica e ética, e também por todo o material disponibilizado para a realização deste.

Agradeço as amigas Isolde Degrandi e Jadna Mazzuco, ao Prof. Telmo Strohaecker e a Alda Terres por terem me encaminhado para esta minha pós - graduação.

O meio ambiente é um tema multidisciplinar e, como ele, agradeço às equipes, também multidisciplinares da Solae, que auxiliaram na realização deste como: CDTA, Tratamento de Efluentes, Plantas de Isoladas e a Manutenção, bem como a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o andamento este projeto.

Em especial a Mara Carvalho, Sabrina Schwindt e Rafael Klain, agradeço pelas etapas intermediárias fundamentais realizadas, com tanto esmero e dedicação, bem como por todo apóio a mim dedicado.

Agradeço à Profª Orientadora e Amiga Gelsa Englert, pois foi, através de seu entusiasmo e profundo conhecimento técnico, possível desenhar as trilhas para o desenrolar deste trabalho, ao qual dedicamos o melhor de nossa capacidade, trazendo, assim nossa humilde colaboração à melhoria do desempenho ambiental da Empresa e, talvez, até este possa vir a ser uma gota no mar das futuras pesquisas, que cooperaram para o bem viver das gerações futuras de nosso Planeta Terra.

Agradeço à Profª Iduvirges L. Müller a compreensão, atenção, orientação e confiança transmitida, proporcionando-me a possibilidade de encerramento deste meu objetivo.

Finalmente, agradeço ao Professor, Orientador e Diretor René Rech, que lançou o questionamento e confiou em nosso trabalho, dando-nos a oportunidade de aplicar os princípios transmitidos durante as aulas de mestrado, bem como a todas as nossas experiências diárias. Paralelamente, agradeço ao Eng. Vicente Maneira e ao Eng. João Henrique pela disponibilidade e o livre acesso às unidades relacionadas ao trabalho.

Agradeço muito à minha mãe, que neste turbulento momento, tem transmitido muita energia, para a conclusão deste objetivo.

Em especial agradeço o meu marido Antônio, por todo companheirismo, colaboração, paciência, entusiasmo e carinho, a mim dedicado. À Mãe Terra nosso respeito...

Afinal, chegaram à Mara; todavia não puderam beber as águas de Mara. Porque eram amargas; por isso, chamou-se-lhe Mara. E o povo murmurou contra Moisés, dizendo: Que havemos de beber? Então Moisés clamou ao Senhor, e o Senhor lhe mostrou uma árvore; lançou-a Moisés na águas, e as águas se tornaram doces. (Êxodo 15:23-1)

Hoje, 3400 anos depois, lançamos na água polímeros naturais, extraídos de madeira (diversas espécies vegetais) para sua clarificação e chamamos isto de “técnicas Modernas”. (RICHTER et al, 1991)

RESUMO

Mudanças de paradigma estão acontecendo no mundo, e dentre elas o movimento ecológico vem colaborando com soluções viáveis na sustentabilidade ambiental. Experiências internacionais evidenciam a importância da cobrança pelo uso da água. Na eminência desta, as indústrias nacionais estão se adequando à prática racional de utilização de seus líquidos. O presente trabalho teve por objetivo estudar as possibilidades de reciclo do efluente tratado de uma indústria de alimentos, compilando e avaliando alguns parâmetros da água bruta, potável e do efluente tratado, comparando-os com às exigências das legislações vigentes. A concentração de cloreto no efluente tratado apresentou-se elevada, porém próprio desse segmento industrial. Dentre as hipóteses estudadas a mais adequada foi a de substituir o ácido clorídrico utilizado na extração de proteína por outra alternativa, neste caso, o ácido acético, já que este colabora sensivelmente com a redução de cloretos. Visando avaliar a corrosividade dos soros proteicos, foram realizados os ensaios de polarização potenciodinâmica, nos quais corpos de provas de aço inoxidável AISI 304 foram imersos. Observou-se que o soro procedente do ácido acético não apresenta corrosividade importante, enquanto que, o procedente do processo de ácido clorídrico apresenta corrosividade significativa. Os outros corpos de prova foram imersos, em líquidos com diversos teores de cloreto dentro das tubulações dos processos industriais. As superfícies das placas apresentaram comportamentos distintos para cada local de imersão. As placas localizadas em tubulações de maior teor de cloreto, proteína e açúcares continham na sua superfície uma camada espessa de matéria orgânica aderida, já as placas do efluente tratado observou-se presença da camada de matéria orgânica, de menor espessura e quebradiça. Em ambos os casos observou-se a presença de pites e iridiscência, confirmando a corrosividade dos líquidos liberados dos processos produtivos e pelo efluente devido, principalmente, à presença de íon cloreto, dentre outros fatores.

Palavras-chave:

Reciclo – efluente – cloreto – aço inoxidável – corpos de prova – corrosividade

ABSTRACT

Changes of paradigm are happening in the world, and among them the ecological movement has been supporting viable solutions in the environmental sustainability. International experiences evidence the importance in charging for the use of water. In this prominence, the national industries are adapting their productive processes in order to optimize, their liquids usage into the rational practice. The present work has for objective to study the possibilities of the recycle of the treated effluent from a food industry, compiling and evaluating some parameters from the fresh water, drinking water and treatment effluent, comparing them with the current effective legislation. The chloride concentration in the treated effluent presented to be high, typical of this industrial segment. Among the hypothesis that had been studied the most suitable to the case was the one that replaced the hydrochloric acid used in the protein extration by an another alternative like the acetic acid, due to its great effect to the chloride reduction. Seeking to evaluate the corrosiveness of the several protein wheys potenciodynamic polarization test were accomplished, in which AISI 304 stainless steel coupons remained immersed in these wheys. It was observed that the whey originated from the acetic acid didn't show important corrosiveness, while the one originated from the hydrochloric acid process did. The coupons were maintained immersed in liquids with several different chloride levels inside the process industrial tubulations. The coupons surfaces presented different results to each immersion condition. The coupons located in the tubulations of higher chloride levels, protein and sugars presented on their surfaces a thick layer of adhered organic matter. In the other hand, the coupons maintained immersed in the treated wastewater was observed the presence of a smaller thickness, brittle organic matter layer. In both cases, it was observed the presence of pits and iridiscences, proving the corrosiveness characteristics of the wastewater and the liquids generated during the productive process due to mainly the presence of ion chloride and other factors.

Key-words:

Recycle, effluent, chloride, stainless steel, coupons, corrosiveness

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	12
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1 A água.....	15
1.1.1 A água no mundo.....	15
1.1.2 Cenário do reuso da água	19
1.1.3 Qualidade da água de superfície.....	23
1.1.4 Classificação dos mananciais	25
1.1.5 Potabilidade da água	26
1.1.6 Estação convencional de tratamento de água - ETA	30
1.2 Processos industriais.....	34
1.2.1 Processo de isolamento da proteína de soja.....	36
1.2.2 Estação convencional de tratamento de efluentes – ETE	38
1.2.3 Etapas do tratamento convencional de efluentes	38
1.3 Indústrias de alimentos e equipamentos	43
1.3.1 Importância econômica da corrosão.....	44
1.3.2 O aço inoxidável e a sua microestrutura.....	46
1.3.3 Processo de corrosão e as respectivas reações	48
1.3.4 Passividade - característica dos aços inoxidáveis	54
1.3.5 Aço inoxidável – suscetibilidade à corrosão.....	59
1.3.6 Técnicas eletroquímicas para o estudo da corrosão.....	74
1.3.7 Fatores que auxiliam na resistência á corrosão	75
1.4 Processo de recuperação de efluente industrial	77
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
2.1 MATERIAIS LÍQUIDOS	82
2.1.1 Dados coletados e monitorados	82
2.1.2 Balanceamento do teor do parâmetro crítico.....	85
2.1.3 Efluentes obtidos em laboratório	86
2.2 MATERIAIS METÁLICOS - CORPOS DE PROVA.....	88
2.2.1 Testes de imersão	89

2.2.2	<i>Testes potenciodinâmicos</i>	93
3	RESULTADOS	94
3.1	MATERIAIS LÍQUIDOS	94
3.1.1	<i>Dados coletados na Empresa</i>	94
3.1.2	<i>Dados monitorados</i>	98
3.1.3	<i>Balanceamento do teor de cloreto</i>	100
3.1.4	<i>Efluentes obtidos em escala de laboratório</i>	101
3.2	Materiais metálicos.....	102
3.2.1	<i>Composição química dos corpos de provas</i>	102
3.2.2	<i>Avaliação dos corpos de provas imersos nos diversos fluxos industriais</i>	103
3.3	Testes eletroquímicos	113
3.3.1	<i>Testes de polarização anódicas - Soro de ácido acético pH 4,5</i>	113
3.3.2	<i>Testes de polarização anódicas – Soro de ácido acético pH 7,0</i>	114
3.3.3	<i>Testes de polarização anódicas – Soro de ácido clorídrico pH 4,5</i>	116
3.3.4	<i>Testes de polarização catódicas - Solução ácido acético pH 4,5</i>	117
3.3.5	<i>Testes de polarização catódicas – Soro de ácido acético pH 7,0</i>	119
4	DISCUSSÃO	120
	CONCLUSÃO	130
	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	132
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	134

TABELAS

Tabela 1: Comparação dos valores máximos permitidos para parâmetros físicos e químicos para água potável.....	28
Tabela 2: Parâmetros Microbiológicos. Port. M.S nº 1469/00 e EPA 816/F-02-013 (2002).	29
Tabela 3: Classificação da água para irrigação, segundo o teor de sais dissolvidos total.....	42
Tabela 4: Composição química dos tipos de aços inoxidáveis AISI 304 (NBR - 5601/81). ...	47
Tabela 5: Características químicas da água bruta. Período de coleta de dados: 60 dias	95
Tabela 6: Características físico-químicas e organolépticas da água potável e as legislações.	95
Tabela 7: Análises físico-químicas e microbiológicas do efluente e os padrões de emissão...	96
Tabela 8: Avaliação físico-química e microbiológica do afluente anaeróbio..	97
Tabela 9: Efluentes obtidos da extração da proteína à partir de ácido clorídrico e ácido acético	101

FIGURAS

Figura 1: Ciclo da água na Terra.	16
Figura 2: Classificação dos recursos naturais.....	17
Figura 3: Dissociação, em percentual, do ácido hipocloroso em função do pH e temperatura.	32
Figura 4: Diagrama do cloro residual para a água contendo nitrogênio amoniacal.	33
Figura 6: Composição química média do grão de soja.....	36
Figura 7: Gráfico do perfil de solubilidade da proteína do grão	37
Figura 8: Diagrama da relação dos teores de cromo e de níquel equivalentes.....	47
Figura 9: Corrosão de um metal Me em uma solução aquosa e desaerada.	52
Figura 10: Efeito da variação do teor de oxigênio na solução e da agitação.....	53
Figura 11: Curvas de polarização típicas anódicas para metais passivos e ativos.	55
Figura 12: Variação da densidade de corrente parcial anódica de um metal.	56
Figura 13: Diagrama das curvas de polarização e os potenciais E_b^A E_b^B E_b^C	58
Figura 14: Corrosão por pites do aço inoxidável, sob ação da água marinha.	61
Figura 15: Representação da corrosão localizada por pites e as respectivas reações.....	62
Figura 16: Representação do mecanismo de ruptura do filme passivado.....	63
Figura 17: Formas de pites	68
Figura 18: Esporos de fungos e produtos de corrosão resultante do ensaio.....	72
Figura 20: Processo de extração da proteína da farinha desengordurada de soja.....	87
Figura 21: Corpo de prova aço inoxidável AISI 304. (~2,5 X).....	89
Figura 22: Corpos de prova imersos no fluxo da água bruta.....	90
Figura 23: Corpos de prova imersos no tratamento d'água potável.....	91
Figura 24: Corpos de prova imersos no fluxo do efluente tratado	91
Figura 25: Corpos de prova imersos no fluxo do afluente	92
Figura 26: Avaliação da concentração de cloreto na água bruta	98
Figura 27: Avaliação da concentração cloreto para o efluente tratado.....	99
Figura 28: Avaliação da concentração cloreto para o afluente.....	100

Figura 29: Composição química do AISI 304, obtido por EDS.....	102
Figura 30: Corpo de prova imerso na água bruta durante 90 dias.....	103
Figura 31: Corpo de prova imerso em água tratada, durante 90 dias.....	104
Figura 32: Corpo de prova imerso no efluente tratado durante 90 dias,	104
Figura 33: Corpo de prova imerso no efluente tratado após 90 dias.	105
Figura 34: Corpo de prova imerso no efluente tratado, durante 90 dias, presença de fina e quebradiça película de material orgânico.....	105
Figura 35: Corpo de prova imerso no efluente tratado, durante 90 dias.	106
Figura 36: Corpo de prova imerso no efluente tratado, durante 90 dias,	106
Figura 37: Corpo de prova imerso no efluente tratado, durante 90 dias,	107
Figura 38: Corpo de prova imerso no efluente tratado, durante 90 dias,	107
Figura 39: Corpo de prova, imerso na tubulação de trânsito do afluente anaeróbio,	108
Figura 40: Corpo de prova imerso no afluente anaeróbio, após 90 dias.	109
Figura 41: Corpo de prova imerso no afluente anaeróbio, na unidade fabril.	110
Figura 42: Corpo de prova imerso no afluente anaeróbio, película formada, após 90 dias. ..	110
Figura 43: corpo de prova imerso, no afluente anaeróbio e o ponto branco, após 90 dias.....	111
Figura 44: Avaliação qualitativa na EDS EIG da partícula cristalina, sobre a placa, após 90 dias de imersão.	111
Figura 45: Espessa camada de material aderido sobre o corpo de prova	112
Figura 46: Microrganismos aderidos no material presente na superfície dos corpos de prova, durante 90 dias de imersão no afluente anaeróbio.	112
Figura 47: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em soro de ácido acético, pH 4,5.	114
Figura 48: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em soro de ácido acético, pH 7,0.	115
Figura 49: Ensaio potenciodinâmico - curva anódica em soro ácido acético,.....	116
Figura 50: Ensaio potenciodinâmico – curva anódica em soro ácido acético,.....	116
Figura 51: Curvas de polarização anódicas – solução de ácido clorídrico,.....	117
Figura 52: Curvas de polarização potenciodinâmica catódica, soro ácido acético, pH 4,5....	118
Figura 53: Curvas de polarização potenciodinâmica catódica, soro de ácido acético, pH 7,0.	119

INTRODUÇÃO

Quanto mais nos aprofundamos na resolução de problemas, mais percebemos que estes são interligados e interdependentes, não podendo ser deste modo, entendidos separadamente, considerados hoje como problemas sistêmicos. Mudanças fundamentais de paradigmas no mundo estão acontecendo, na ciência e na sociedade, as quais vêm sendo substituídas por novas percepções, pensamentos e valores. E para estas mudanças as soluções viáveis são as soluções sustentáveis, onde o movimento ecológico é de grande importância (CAPRA,1996), pois “Uma sociedade sustentável é aquela que satisfaz suas necessidades sem diminuir as perspectivas das gerações futuras” Brown (1981) apud Capra (1996).

O principal elemento natural, a água, dá origem ao que podemos chamar, de acordo com a visão sistêmica, a “teia da vida”. Inter-relacionando cada um dos ecossistemas da Terra, bem como agindo na interação de todos os seres vivos e em cada ser vivo individualmente.

A humanidade considerou a água uma fonte inesgotável, por séculos. Nos últimos anos, entretanto, após mais de um século de extraordinário progresso científico e material, foi que o homem se conscientizou de que o uso indiscriminado dos recursos hídricos poderia levar à destruição da vida no Planeta.

O suprimento desse precioso líquido natural, vital ao ser humano, cada dia mais escasso, tem retido a atenção e proporcionando muitas discussões entre pesquisadores multidisciplinares, como um dos temas mais importantes do século XXI, e para eles, a água já está sendo vista como o recurso mais valioso no futuro (SILVA et al, 2003).

Em contrapartida, avanços tecnológicos levam o setor industrial a exigir, cada vez mais, altos volumes de água com diferentes qualidades como matéria-prima, tornado, assim a indústria também um importante produtor de efluentes com distintos índices de carga

orgânica ou inorgânica, cujo tratamento vem exigindo processos cada vez mais sofisticados e que permitam sua liberação com a qualidade apropriada aos recursos hídricos.

Ao mesmo tempo, o crescimento populacional vem continuamente necessitando deste elemento em quantidade e qualidade compatíveis, enquanto que a poluição dos cursos d'água vem, dia a dia, acentuando-se diante do lançamento de esgotos domésticos e/ou industriais, mudanças ambientais, desperdícios, desflorestamentos, erosões de solos, entre outros. Novos mananciais, para atender a toda essa demanda, estão cada vez mais distantes dos centros de consumos. A obtenção de uma água de boa qualidade, e que atenda os padrões mundiais de potabilidade, é cada vez mais difícil e onerosa, induzindo priorizar o abastecimento para o consumo humano.

Diante desse cenário, é inevitável a crescente valorização econômica dos recursos hídricos e as indústrias estão sendo levadas a internalizar uma revisão sistemática de seus produtos e processos, visando minimizar seus desperdícios e, com isto obter vantagens competitivas. Novas prioridades estão sendo adotadas nos planejamentos estratégicos industriais, buscando alternativas para o gerenciamento racional de seus recursos hídricos e também através do reciclo de seu efluente tratado.

Um bom desempenho ambiental envolve a máxima racionalização dos recursos hídricos e para tal, avaliações devem ser feitas desde o sistema de captação, maneiras de utilização da água, tratamento e liberação do efluente, visando minimizar os impactos negativos unidos à geração e liberação de efluentes, pois nos dias atuais, o custo, a qualidade e o rendimento da água estão entre os fatores determinantes para o sucesso de uma empresa.

Com a premissa de colaborar com as práticas ambientalmente corretas, visa-se, através deste, conduzir o estudo cujo o objetivo principal é a avaliação técnica dos fluxos líquidos de uma indústria de alimentos, com possibilidades de reciclo de seu efluente tratado, já que o tratamento de efluentes aplicado é, no mínimo suficiente para atender as exigências da legislação para o seu lançamento, tornando-se, entretanto insuficiente ao processo de reciclo interno. Será assim, avaliada a possibilidade de implantação de um processo de reutilização e concomitantemente a suscetibilidade à corrosão do aço inoxidável, quando em contato com esse efluente tratado.

Para tal proposta, é importante o conhecimento da origem da água captada, o entendimento dos processos de tratamento de potabilidade e de efluente, bem como as características físicas e químicas, dos líquidos resultantes de cada um dos processos, principalmente do efluente tratado e suas implicações em caso de utilização, correlacionando-os todos com as respectivas legislações em vigor.

Parte deste estudo foi desenvolvido na estação de tratamento de uma empresa de alimentos localizada em Esteio, no Rio Grande do Sul, a qual se encontra em fase de reestruturação de suas unidades produtivas e deste modo, avaliando concomitante a possibilidade de implantação do processo de reciclo de seu efluente tratado, colaborando na preservação da Bacia Hídrica do Rio dos Sinos, além das vantagens econômicas. Enquanto que os testes eletroquímicos em bancadas serão realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão e Biofilmes LAPEC-MIC da (UFRGS) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que conta com os equipamentos necessários para estes ensaios.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 A ÁGUA

1.1.1 A água no mundo

A água é um bem indispensável à vida, elemento necessário fisiologicamente para todo protoplasma. Do ponto de vista ecológico, é um fator limitante, em ambientes terrestres ou em ambientes aquáticos, nos quais a sua quantidade pode oscilar muito, ou onde a salinidade provoca uma perda de água dos organismos pelo processo osmótico.

A água, como um recurso renovável, quando utilizada de modo adequado e bem conservada, torna-se novamente disponível para atender as necessidades, graças ao seu ciclo hidrológico global, no qual os fenômenos básicos são a evaporação e a precipitação, mudanças de estado alimentado pelo calor absorvido da energia radiante de origem solar e pela atração da gravidade. Logo, a chuva, a umidade, o potencial de evaporação do ar e o suprimento disponível de águas superficiais são os principais fatores controlados, na avaliação da disponibilidade desse líquido (ODUM, 1988).

Tal ciclo hidrológico (Figura 01) atua como um destilador no planeta, já que a água se evapora dos oceanos, cujo volume evaporado excede ao volume precipitado, ocorrendo o oposto no continente. O maior volume d'água de chuva nos continentes provém da evaporação da água dos oceanos, entretanto exceção ocorre na Bacia Amazônica, que de acordo com especulações científicas, é o lugar onde grande parte da precipitação provém da própria bacia. A precipitação possibilita à água tomar vários caminhos: ser diretamente devolvida à atmosfera por evaporação; escoar na superfície do terreno, concentrando-se em sulcos e originando cursos de água, dos quais uma parcela penetra no solo e outra volta a atmosfera.

Parte infiltra-se, ainda, por caminhos profundos, atingindo os lençóis aquíferos, constituindo o escoamento subterrâneo. Parte restante da água precipitada é absorvida pelas plantas e após, transpirada para a atmosfera com nova precipitação e assim, sucessivamente. O ciclo hidrológico é, portanto, uma seqüência fechada de fenômenos pelos quais, a água passa do globo terrestre para atmosfera, sob forma de vapor, regressando aquele, nas fases líquida e sólida (GRAZIERA, 2001; BRAGA, 2002).

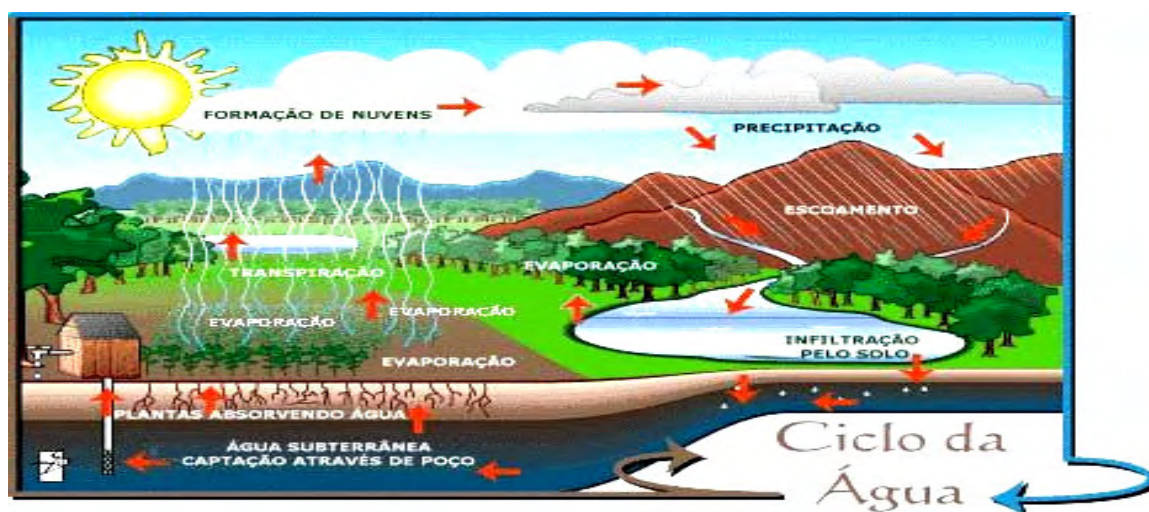


Figura 1: Ciclo da água na Terra.

Fonte: NASCIMENTO, 2004.

Lembrando que os recursos naturais são aqueles insumos de que os organismos, populações e os ecossistemas necessitam para sua manutenção, e que são classificados em renováveis e não renováveis (Figura 02), a água em seu ciclo hidrológico é um exemplo de um recurso natural renovável, como o ar, a biomassa e o vento quando devidamente cuidados pelo homem.

Já um recurso não renovável, como o próprio nome indica, é aquele que uma vez utilizado, não pode ser mais reaproveitado, como é o caso do combustível fóssil. Entretanto, o importante é considerar que um recurso renovável pode tornar-se não renovável quando a taxa de utilização supera a máxima capacidade de sustentação do sistema (BRAGA et al, 2002).

Logo, para se evitar que enormes volumes de água se transformem em recursos não renováveis é que estudos científicos estão sendo desenvolvidos em vários segmentos da ciência, visando preservar esta matéria-prima essencial à manutenção e reprodução da vida, cujo acesso é um direito fundamental do homem. Por muito tempo, a água foi considerada um recurso inesgotável diante de sua abundância na natureza, não havia a concepção de que algo de essencial importância fosse finito. Entretanto, foi nas últimas décadas que o homem se alertou para este fato, iniciando as práticas ambientalmente corretas, colaborando assim, na preservação da água pura, diante da sua possível diminuição (SILVA, 2003).

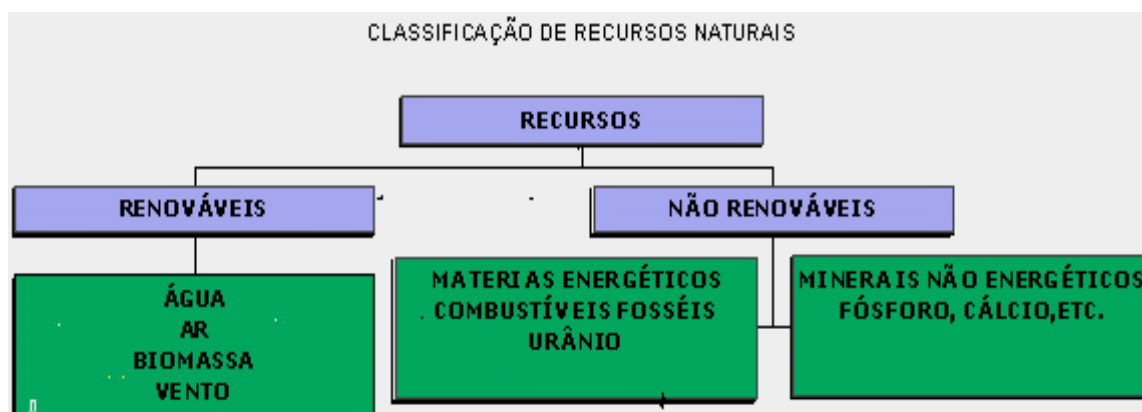


Figura 2: Classificação dos recursos naturais.
Fonte: BRAGA et al, 2002.

O homem utiliza a água não só para as suas necessidades metabólicas, mas também para atender os pólos industriais e as zonas de irrigação. É sabido que, a irrigação da agricultura mundial responde por cerca de 73% do consumo da água; os outros 21% são destinados à indústria, e o 6% restante destina-se ao uso doméstico (CORSAN, 2002).

Degradações e ou mudanças ambientais, desflorestamento, erosões de solos e conseqüente surgimento de desertos estão contribuindo rapidamente, para a escassez cada vez maior de água doce. Em todos os continentes, os recursos hídricos superficiais e subterrâneos estão sendo deteriorados devido às múltiplas atividades do homem (CORSAN, 2002).

No mundo moderno, entretanto, é cada vez maior o consumo de água destinada aos fins domésticos e industriais e, portanto, é crescente o volume de água retirada da superfície da terra proveniente de rios e lagos, bem como e das profundezas terrenas como a de poços e de fontes (GERMAIN, 1972).

A água como recurso renovável era, geralmente lançada em um manancial após a sua utilização, onde a purificação natural se realizava lentamente através da flora presente e também do seu fluxo. Nos últimos anos, essa recuperação natural da água tem sido dificultada pelo crescimento populacional acentuado, pelo incremento na demanda de água e conseqüentemente, pela geração diversificada e do lançamento, nos rios, de maiores volumes de despejos.

A precipitação da água é outro fator importante, a ser considerado, pois, ela ocorre de forma desigual no mundo. Alguns países como, por exemplo, a Islândia, dispõem de quase

dois milhões de litros d'água por habitante a cada dia, enquanto que o Kuwait precisa sobreviver com apenas 30 litros, e muitos outros povos já estão carentes de água potável. A deficiência da água potável e do serviço de saneamento tem levado, cada ano, a números cada vez maiores de ocorrências de óbitos, causados pela ingestão de água contaminada, que é aquela que recebe os resíduos gerados pelas atividades humanas, sofrendo alterações indesejáveis de suas características.

Quando a concentração dos resíduos presentes prejudica a saúde humana, o termo contaminação é considerado um caso particular de poluição e pode estar associada aos microrganismos patogênicos e substâncias químicas ou radioativas que, além de causar doenças e/ou morte ao homem, podem contaminar as águas superficiais ou subterrâneas através do lançamento direto, precipitação ou escoamento pela superfície do solo ou infiltração (BRAGA, 2002). Segundo Mota (2000), a água poluída é aquela que recebeu resíduos na forma de matéria orgânica ou inorgânica, tornando-a prejudicial ao homem e a outras formas de vida ou mesmo imprópria para determinado uso estabelecido para ela.

A contaminação subterrânea por produtos químicos foi também reconhecida como um grande problema na década de 80, embora já tivesse sido detectada há mais de 50 anos (BAIRD, 2002).

Este cenário tem causado acentuada preocupação aos cientistas, diante da escassez causada pela crescente demanda de água em futuro próximo principalmente em países industrializados e acompanhada pela poluição das águas doces. Considerando que, a água é absolutamente decisiva para a sobrevivência humana e que seu consumo não pode ser adiado, órgãos ambientais e governamentais vêm se mobilizando, a nível mundial na procura de soluções, para que a água esteja presente no ambiente em quantidade e qualidade apropriadas para atender ao consumo humano e às suas atividades, nas próximas gerações (LOMBORG, 2002).

Cabe, então, a todos envolvidos, em especial ao setor industrial, que tem a água como principal matéria-prima de seus processos, contribuir para que a percentagem de 21%, segundo Corsan (2002), seja mantida ou até reduzida, pois não sendo possível o aumento da oferta, a solução óbvia é o de gerenciamento de seus efluentes através da reutilização dos volumes gerados, enquanto que, os que forem liberados deverão ser tratados adequadamente, colaborando com as condições de sustentabilidade do curso aquático.

1.1.2 Cenário do reuso da água

Nestas últimas décadas, metodologias e processos de tratamento para o reuso da água poluída e/ou despejos estão sendo desenvolvidos, despontando em todo o mundo como alternativas para minorar a perspectiva de escassez, diante da crescente demanda de volumes de água tratada solicitados pelas mais diversas atividades da sociedade. O National Center for Sustainable Water Supply (NCSWS), nos Estados Unidos afirma que, as soluções propostas para os problemas fundamentais de gerenciamento sustentável da água, no presente e no futuro, são o reuso e a recirculação da água como os únicos métodos de aumentar este suprimento.

Conforme Mancuso et al. (2003), reuso é o termo aplicado para designar as descargas de efluentes, que é subseqüentemente utilizado por outro usuário, diferente do que originou o despejo, enquanto, que reciclo é a designação utilizada para a prática de reuso interno da água, antes de seu lançamento ou disposição.

Diante desses fatos, nas últimas décadas, estudos de uso de despejos para a irrigação de culturas agrícolas aumentaram significativamente, devido a crescente dificuldade de localizar fontes hídricas para essa atividade e, pelos custos elevados dos sistemas de tratamento necessários para a descarga de efluentes em corpos receptores, entre outros (BRAGA, 2002). A viabilização desta prática depende, dentre outras, das características microbiológicas do líquido e do teor de cloretos e de outras substâncias químicas presentes.

Outra grande oportunidade de reuso da água se localiza nas indústrias, já que demandam grandes volumes para atender aos seus processos de resfriamentos, produtivos e áreas de utilidades, conseqüentemente gerando grandes volumes de efluentes, que podem causar o aquecimento e/ou poluição de um manancial (NOBEL, 1998).

O custo elevado e a demanda de água, para fins industriais, têm levado as empresas a considerar a possibilidade de compra de efluentes tratados, que já estão sendo ofertados pelas companhias de saneamento, a preços inferiores aos da água potável, dos próprios sistemas públicos de abastecimento.

Dentre as áreas com maior potencial para o reuso em uma indústria, encontram-se basicamente as torres de resfriamentos, caldeiras, construção civil, irrigação e áreas verdes, as instalações e processos industriais. Para isso, as empresas têm aplicado recursos financeiros

elevados e recorrido à ciência, na busca de novas tecnologias que permitam tornar a água potável reutilizável ou empregarem na geração de energia, ou ainda servirem para a irrigação de agricultura, entre outros (UNEP, 2003). O reuso planejado da água faz parte também da Estratégia Global para a Administração da Qualidade da Água, proposta pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente e pela Organização Mundial da Saúde (SABESP, 2002).

A tecnologia de reciclo da água emergiu em meados de 1990, como uma nova abordagem para os problemas do uso da água industrial e para o sistema de tratamento de efluentes, envolvendo a área química, civil e ambientalista na realização do balanço do contaminante presente na água usada e resultante dos processos, antes e após a operação, com o objetivo de minimizar o consumo da água potável e a geração dos despejos.

Mierzwa (1999), sugere que seja produzida a quantidade estritamente necessária de água para cada aplicação e que seja possibilitado o uso em cascata, processo no qual envolve a utilização da água descartada de um processo que necessita de uma água de melhor grau de qualidade para outros processos cujo grau de qualidade seja menos restitutivo.

Em caso de efluentes industriais é importante que seja feita uma caracterização adequada dos pontos de geração e a composição estimada para os mesmos, para após então ser verificada a viabilidade de reciclo dentro dos processos produtivos, ou então que esses efluentes sejam submetidos a tratamentos específicos e economicamente viáveis. A qualidade da água utilizada e o objetivo específico do reuso ou reutilização é que estabelecem os níveis de tratamento, os critérios de segurança a serem adotados, os custos de aplicação de capital da operação e da manutenção.

Mann (1999) ressalta que um líquido que contenha algum contaminante, em concentração superior às requeridas para a água potável pode, mesmo assim, ser reutilizado em fluxos de líquidos destinados aos processos operacionais, desde que aplicado o balanço de massa, para a adequação do contaminante a determinada concentração, tal que suporte o reciclo.

Em muitas refinarias, a água que é utilizada em torres de resfriamentos conta com quantidades até superiores a 50% de efluentes domésticos substituindo a demanda total da água fresca, segundo McIntyre (1988). O autor comenta ainda, que uma empresa química que

estava encontrando problemas diante da toxicidade de seu efluente e um dos parâmetros agravantes era a concentração de sólidos totais dissolvidos, correspondendo a 5000µmhos. Menos de 25% do sal foi regenerado através do processo de desmineralização. O reuso de um efluente envolve processo de evaporação e com ele há a concentração de sais, logo aumento de condutividade. Quando o reciclo é destinado à torre de resfriamento ou à limpeza, devem ser avaliadas alternativas para a redução dessa condutividade de modo a inibir corrosão. Por outro lado os testes de toxicidade, realizados na descarga dos efluentes por muitas indústrias podem ser prejudicados, dando falsos negativos, pela presença de elevada salinidade, como é o caso da *Daphnia magna*, cuja imobilização ocorre entre 2100 a 6100mg/L.

Dois artigos importantes sobre a reutilização da água, publicados em 1994 no *Journal of Chemical Engineering and Science*, basearam-se na tecnologia do processo de integração entre a minimização do efluente e o sistema de tratamento de efluentes. Neste sentido a *Monsanto Company* foi uma das indústrias pioneiras ao implementar esta tecnologia, em 1995, reduzindo o consumo de água potável em 30% e, em paralelo, economizando US\$ 11,5 milhões em sua nova instalação de tratamento de efluente e mais de US\$ 1 milhão anual na redução de operação e na redução das matérias-primas (MANN, 1999).

Outra solução encontrada para a minimização dessa crise de falta d'água, em nível mundial tem sido a crescente valorização econômica dos recursos hídricos com objetivos de:

- a) economizar e reduzir o desperdício, interrompendo os processos poluidores;
- b) criar novas maneiras de captação;
- a) controlar e distribuir a água e reutilizá-la para fins não potáveis.

A Organização das Nações Unidas sugere em sua cartilha de recomendações, que seja efetuada a cobrança do uso da água, reduzindo a captação tentando, assim, afastar esse risco da escassez a nível mundial (MACÊDO, 2000).

No Brasil, a Lei Federal nº 9433, de janeiro de 1997, instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, ao criar o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, que fixa os fundamentos, as diretrizes e os instrumentos, que indicam a posição e orientação pública no processo de gerenciamento dos recursos hídricos.

Essa lei acena para a necessidade de racionalizar o uso da água como forma de garantir o abastecimento futuro da população. Na Seção IV, estabelece a cobrança do uso dos recursos hídricos e, para tal, baseia-se no fato de que a água é um bem de domínio público e cujo consumo não pode ser adiado. Trata-se de um recurso natural, limitado, logo dotado de valor econômico, incentivando deste modo, a menor captação e o reaproveitamento dos efluentes nos processos produtivos internos ou até para a reutilização por terceiros. Lembrar que, quando implantado o reuso direto no processo produtivo, o usuário fica automaticamente dispensado de qualquer autorização por parte do poder público, uma vez que sua reutilização não se enquadra em nenhuma das hipóteses legais desse tipo de concessão (MANCUSO, 2003).

Diante desse panorama, as indústrias no Brasil, estão voltando suas atenções para a reutilização de seus efluentes tratados como a GE Dako Appliances, fabricante de fogões situada em São Paulo. Atualmente, a Dako conta, em média, com o reciclo de 3,5 mil metros cúbicos de água por mês, em processos que não exigem água potável, como parte do processo produtivo, rega de jardim e esgotamento sanitário (SILVA, 2003).

Outro exemplo, digno de menção, é da empresa Fiat, localizada em Betim que, na década de 90 produzia em média 900 carros dia, consumindo cerca de 300mil m³/mês de água, após a implantação do processo de reciclagem, passou a produzir 2400 automóveis e o consumo de água foi reduzido à metade (FIAT, 2003).

Por outro lado, a empresa Elma – Chips, instalada em Itú – São Paulo, instalou em 1980 uma unidade de reuso dos efluentes industriais, contando com um reservatório que recebe o efluente tratado. Deste, o líquido segue para alimentar vasos sanitários e utilidades, como lavagem de pisos e caminhões (PACHECO, 2004).

Nas indústrias de produtos de carvão, petróleo, produção de metal, indústrias têxteis químicas e de papel, está tornando-se comum, também, a prática do uso de água reciclada. O Sistema de Abastecimento do Estado de São Paulo (SABESP), por exemplo, fornece água reciclada para a COATS, empresa fabricante de linhas para costura, destinada ao processo de lavagem e tingimento (SABESP, 2002). Percebe-se assim, que a conscientização ambiental nas indústrias brasileiras, encontra-se em rápida expansão.

Um caso clássico, envolvendo o tratamento físico-químico, utilizando cal (400ppm) e cloreto férrico (14ppm) combinado com o processo biológico é o do distrito de Contra Costa Central, EUA, que se encontra instalado desde 1975, cuja água resultante desse processo é disposto à venda como água industrial (72000m³/dia) com as seguintes características: DBO: 10mg/L; COT: 20mg/L; P_{Total}: 1mg/L e N_{Total}: 5mg/L (PIMENTEL, [200-]).

1.1.3 Qualidade da água de superfície

O prévio conhecimento da qualidade da água de superfície, que deve originar, após o uso, um efluente, é importante para a implantação da prática de reutilização de uma determinada água. Esta, quando na natureza, contém elementos característicos que fluem por ela dos locais, atravessados e mais aqueles acrescentados por lançamento dos efluentes domésticos e industriais e/ou de substâncias orgânicas solúveis provenientes da decomposição de matérias vegetais (GERMAIN, 1972).

A água encontrada naturalmente é uma mistura complexa e, conforme Richter (2002), quimicamente a água é uma mistura de 33 substâncias distintas. Na natureza a água é encontrada contendo gases dissolvidos, retirados da atmosfera, tais como o gás dióxido de carbônico e o oxigênio. Além desses, são encontrados compostos minerais como os carbonatos, sulfatos, e cloreto de cálcio, de magnésio e de sódio, bem como a sílica combinada com os metais alcalinos – terrosos, cujos constituintes e proporções estão diretamente relacionadas com a composição geológica dos terrenos atravessados.

A quantidade de água no ambiente está diretamente relacionada à escassez, estiagem e cheias e a qualidade dessa está relacionada à contaminação dos mananciais, podendo impedir seu uso para o abastecimento humano. Logo, para a utilização da água de um determinado manancial, as características físico-químicas e biológicas devem ser inicialmente avaliadas.

Com referência às alterações das características físicas da água, estas são facilmente detectadas pelo homem, devendo a água apresentar-se transparente, incolor e inodora. Além destes, ainda são fatores importantes: temperatura, turbidez, presença de sólidos em suspensão e a condutividade elétrica (MACÊDO, 2000). Os parâmetros químicos, segundo alguns autores e entre eles Macedo (2000), são índices importantes na caracterização da qualidade d'água, pois permitem:

- a) classificar a água por seu teor mineral através dos íons presentes;
- b) determinar o grau de contaminação e a origem dos principais poluentes;
- c) caracterizar as concentrações dos poluentes tóxicos e as possíveis fontes;
- d) avaliar o equilíbrio bioquímico necessário, para a manutenção da vida aquática, permitindo identificar as necessidades de nutrientes.

Dentre as características químicas importantes ao monitoramento da qualidade da água, encontra-se o pH e a alcalinidade indicadora da presença de sais como sódio e potássio, a dureza resultante da presença de sais alcalinos – terrosos (cálcio e magnésio) e a presença de metais de transição tais como Fe e Mn.

O teor de oxigênio dissolvido na água é outro parâmetro de controle. Para a existência de vida aquática é necessário o mínimo de 8 mg O₂/L e, geralmente, valores inferiores podem indicar a decomposição de matéria orgânica causada por bactérias aeróbias.

A presença de matéria orgânica interfere diretamente na cor, odor, turbidez e no teor de oxigênio dissolvido na água. O aumento da matéria orgânica exige o consumo de oxigênio e, conseqüentemente, causa desequilíbrios ecológicos.

Detergentes e pesticidas, quando presentes, compõem o teor da matéria orgânica, juntamente com os microrganismos e outros compostos, que podem se apresentar na água devido aos lançamentos de despejos nos cursos hídricos. Já os componentes inorgânicos tais como arsênio, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, prata, cobre, zinco entre outros, são tóxicos ao homem e, quando presentes na água, podem ser procedentes de despejos industriais, atividades agrícolas e de mineração.

A avaliação da demanda bioquímica (DBO₅) e química (DQO) de oxigênio merecem especial atenção nas avaliações da qualidade de uma água, já que ambas estimam a carga poluidora de um recurso hídrico e, indicam a quantidade de oxigênio necessária para que ocorra a oxidação da matéria orgânica. Através da DBO₅ se avalia a ação de bactérias aeróbicas no período de cinco dias, enquanto que a DQO se estima a concentração de oxigênio, através de um agente químico. O valor encontrado para a DQO é sempre superior ao encontrado para a DBO₅, pois na sua determinação ocorre a oxidação da fração biodegradável e a fração inerte (MOTA, 2000).

Um elemento químico comumente encontrado na água, e que causa preocupação por ser corrosivo é o cloreto. Geralmente é proveniente da dissolução de minerais ou da intrusão de água do mar ou ainda de esgotos domésticos ou industriais e torna o líquido corrosivo quando em contato com os materiais metálicos, em diferentes concentrações.

1.1.4 Classificação dos mananciais

Diante dessa diversidade de origem e tipos de substâncias, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 20, de 18 de julho de 1986 que classifica os mananciais brasileiros por suas características físico-químicas, com vistas a tratamento posterior, definindo os parâmetros de qualidade para água doce, salobra e salina, enquadrando os corpos de água em níveis de qualidade que atenda: a comunidade, o bem estar humano e o equilíbrio ecológico. A água é classificada em nove classes, das quais, as cinco primeiras classes são relacionadas à água doce (com salinidade inferior a 0,5‰), duas classes de água salobras (com salinidade entre 0,5‰ e 30,0‰) e as duas últimas relacionadas às águas salinas (com salinidade superior 30,0‰). A salinidade da água é um fator de grande relevância na distribuição dos seres aquáticos, pois algumas espécies são estritamente marinhas, enquanto que outras só estritamente de água doce, devido às adaptações que essas espécies possuem para a manutenção do equilíbrio osmótico com o meio (BRAGA, 2002).

Aos mananciais, após o processo de classificação realizado pelos órgãos ambientais, são adotadas medidas preventivas e/ou corretivas do controle de poluição, através da legislação de cada estado da união é também determinada qualidade, para as fontes de deságüe de seus efluentes nesses cursos superficiais de água, de modo a preservar o equilíbrio ambiental (MOTA, 2000).

Diante da possibilidade de tantas substâncias possíveis de estarem presentes, a purificação da água é realizada aplicando-se um tratamento químico adequado para a obtenção de água potável, cuja eficiência depende inteiramente das características físico-químicas da água do manancial, do qual ela será retirada.

A água de um determinado curso hídrico cujos parâmetros atendem, no máximo, à classe três, conforme definidos na Resolução CONAMA nº 20/86, pode então ser utilizada na distribuição à população, desde que seja submetida previamente ao tratamento químico convencional para a devida remoção de microrganismos, de substâncias nocivas e de teores

elevados de compostos orgânicos corrigindo a cor, odor, sabor, dureza e teor de ferro, dentre outros (MACÊDO, 2000).

Para a orientação dos procedimentos a serem seguidos, para o efetivo tratamento da água é importante o conhecimento da origem dessa e das características físico-químicas, bacteriológicas e a contaminação com: detergentes, hidrocarbonetos, pesticidas, fenóis, para torná-la própria ao consumo humano. No caso específico da água para uso industrial, as características necessárias serão indicadas pela função que a água exercerá nos processos que for aplicada (DEGRÉMONT, 1973).

1.1.5 Potabilidade da água

Os pré-requisitos necessários para a água potável, ainda hoje, se baseiam nas normas americanas. O Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos da América (U.S. Public Health Service) introduziu os padrões microbiológicos para a água potável, visando o controle da incidência de doenças de origem hídrica.

Esses padrões, entretanto, sofreram poucas alterações no decorrer do tempo, enquanto que as degradações e os volumes de poluentes industriais conduzidos para os cursos d'água tem aumentado rapidamente, exigindo cada vez mais processos e equipamentos sofisticados, que possibilitem tornar a água potável, para atenderem a devida distribuição à população.

Nos Estados Unidos, uma água é considerada potável quando, após tratamento convencional, atende as características exigidas pela Regulamentação EPA 822-R-02-038 (EUA, 2002); enquanto que no Brasil, a água é considerada própria para consumo humano, quando atende as características descritas na Portaria M. S. nº 1469, de 29 de dezembro de 2000, do Ministério da Saúde.

A Tabela 01 apresenta a comparação dos parâmetros exigidos para a potabilidade da água, em ambas legislações, observa-se também que, entre os parâmetros para a água potável, segundo o EPA 810/K-92-001, July 1992, se inclui a corrosividade, assim a água, após tratamento, não deve ser corrosiva.

O teor de cloreto, entretanto, permitido tanto pela Portaria nº1469/00, como pelo EPA, é de 250 mg/L, já que concentrações superiores a esse valor, normalmente conferem sabor à água potável, devendo preferivelmente conter menos que 100 mg/L (DAVIS, 1998).

Tabela 1: Comparação dos valores máximos permitidos para parâmetros físicos e químicos para água potável.

Parâmetro	Portaria M.S.nº1469/00	EPA 810/K-92-001
	VMP ⁽¹⁾	July 92
Agentes espumantes (mg/L)		0,5
Alumínio (mg/L)	0,2	0,05 a 0,2
Amônia (como NH ₃) (mg/L)	1,5	
Cloreto (mg/L)	250	250
Cor aparente (uH) ⁽²⁾	15	15
Cobre (mg/L)		1,0
Corrosividade		não corrosivo
Fluoreto (mg/L)		2,0
Dureza (mg/L)	500	
Etilbenzeno	0,2	
Ferro (mg/L)	0,3	0,3
Manganês (mg/L)	0,1	0,05
Monoclorobezeno (m/L)	0,12	
Odor (Threshold odor number)	não objetável ⁽³⁾	3
Gosto	não objetável ⁽³⁾	
Ph	6,0 – 9,5	6,5 - 8,5
Prata (mg/L)		0,1
Sódio (mg/L)	200	
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	1000	500
Sulfato (mg/L)	250	250
Sulfeto de hidrogênio (mg/L)	0,05	
Surfactantes (mg/L)	0,5	
Tolueno (mg/L)	0,17	
Turbidez (UT ⁽⁴⁾)	5	
Zinco (mg/L)	5	
Xileno(mg/L)	0.3	

Fonte: MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004a; EPA, 2004a.

(1) Valor máximo permitido

(2) Unidade Hazen (mgPtÀCo/L)

(3) Critério de referência

(4) Unidade de turbidez

O teor de 250mg/L para cloreto sugere, em ambas as legislações, que esse íon esteja associado com o sódio, quando é considerado o sabor salgado. Entretanto, é possível

encontrá-lo independente da presença do sódio, fato que não parece ser considerado nessas legislações. O teor de 250mg/L para o cloreto parece ser uma quantidade relativamente elevada e questionável para que uma água não apresente corrosividade.

Segundo Panossian (1993) a presença de cloretos, nas águas naturais, causa o aumento da condutividade da solução e conseqüentemente, acelera o processo corrosivo de muitos metais e ligas, ao influenciar as características da camada de óxidos e/ou hidróxido.

Na Tabela 02 são apresentados os pré-requisitos microbiológicos da água potável, segundo a Portaria M.S. nº 1469/00 e EPA 816/F-02-013, July 2002.

Tabela 2: Parâmetros Microbiológicos. Portaria M.S nº 1469/00 e EPA 816/F-02-013 (2002).

Parâmetro:	Portaria M.S 1469 / 00 VMP⁽¹⁾	EPA 816/F-02-013 2002
Água para consumo humano ⁽²⁾		
<i>Escherichia coli</i> ou coliformes termotolerantes ⁽³⁾	Ausência em 100mL	
Água na saída do tratamento		
Coliformes totais	Ausência em 100mL mL	Zero ⁽⁴⁾
Contagem Padrão em Placa		n/a (TT) ⁽⁵⁾
Cryptosporidium	inclusão recomendada	Zero (TT) ⁽⁵⁾
Giardia lamblia	inclusão recomendada	Zero (TT) ⁽⁵⁾
Legionella		Zero (TT) ⁽⁵⁾
Vírus		Zero (TT) ⁽⁵⁾
Turbidez		n/a (TT) ⁽⁵⁾

Fontes: MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2001 e EPA, 2002 b

(1) Valor Máximo Permitido

(2) Água para o consumo humano em toda e qualquer situação, incluindo fontes individuais como poços, minas, nascentes, dentre outras.

(3) A detecção de *Escherichia coli* deve ser preferencialmente adotada.

(4) Das amostras, analisada por mês, no máximo de 5% poderá apresentar presença de coliformes. Todas as amostras com presença de coliformes totais deverão ser analisadas quanto à presença de coliformes fecais.

(5) Técnica de tratamento – o processo obrigatório tem como objetivo a redução dos níveis desses contaminantes, servindo de critérios para prevenir através de sistema de filtração e desinfecção da água, que esses contaminantes estejam presentes.

A qualidade biológica da água é avaliada pela ausência de coliformes fecais, que são os indicadores dos microrganismos patogênicos provenientes de esgotos domésticos, podendo conter aqueles causadores de doenças como: cólera, febre tifóide, salmoneloses, entre outros. A presença de grande quantidade de algas na água indica um excesso de nutrientes,

propiciando o processo de eutrofização, que é o causador de odor, sabor, cor, turbidez, além de formar as massas de matéria orgânica (MOTA, 2000, ALMEIDA, 2003).

As indústrias brasileiras, de modo geral, para satisfazer a demanda interna, captam, de um curso hídrico, os volumes de água necessários e, em seguida, submetem-os, ao tratamento convencional de potabilidade. A água potável resultante desse tratamento é, então, distribuída na indústria, atendendo as necessidades tais como: consumo humano, processos produtivos, limpeza de equipamentos e de áreas de processos, bem como para limpeza geral.

1.1.6 Estação convencional de tratamento de água - ETA

O tratamento convencional para a potabilidade, segundo estudos realizados por Leme (1979), consta das seguintes etapas:

a) Recebimento da água de um curso hídrico e adição de sulfato de alumínio (coagulante) e polieletrólito (floculante), logo após a captação;

b) Pré-cloração da água bruta – derivados clorados são aplicados, em função do poder oxidante, como hipoclorito de sódio ou de cálcio, ou ainda o gás cloro;

c) Aeração – etapa em que ocorre o desprendimento dos gases presentes na água. Esta é realizada através do sistema de escadas, depois a água é submetida à câmara de vácuo;

d) Decantação – é feita em compartimentos que contam com dispositivos em forma de colméias, por onde a água flui lentamente, facilitando a deposição dos flocos formados, nessas colméias inclinadas;

e) Filtração – processo final de separação de materiais suspensos. A água é submetida à travessia de um leito de areia, onde as partículas ficam retidas nos pequenos poros existentes entre os seus grãos;

f) Desinfecção – a água, já filtrada, recebe hipoclorito de sódio, de modo a manter um teor residual de cloro livre entre 0,3 e 0,5 ppm (quantidade de cloro que deve ser aplicada de modo a manter uma dosagem apropriada de cloro residual livre, ao longo do sistema de distribuição dessa água, até as extremidades da rede). Esta etapa é uma das mais importantes, neste tratamento, já que a finalidade da aplicação do cloro é a destruição das bactérias patogênicas e/ou outros microrganismos, causadores de doenças, de veiculação hídrica,

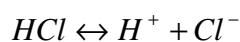
atuando na destruição de bactérias, de protozoários e de vírus (BRAGA, 2002; MACEDO, 2000).

Segundo Leme (1979) a ação do cloro parece iniciar com a sua penetração na parede celular dos microrganismos. Ocorre, então uma reação irreversível do desinfetante com o sistema de enzimas (substância essencial à oxidação da glicose e à atividade metabólica celular). A desinfecção utilizando o cloro na forma de hipoclorito ácido tem sido o processo mais efetivo e provado para o tratamento de água industrial há muitas décadas (SAAD, 1991).

O cloro é fabricado comercialmente pelo processo de eletrólise da salmoura e simultaneamente são produzidos o hidróxido de sódio e o hidrogênio (RICHTER, 2002). Quando o cloro é adicionado à água, uma mistura de ácido hipocloroso e clorídrico é formada, permanecendo muito pouco cloro livre em solução, sob condições normais.

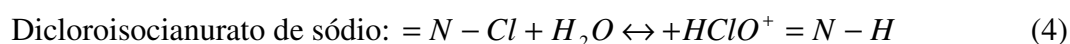
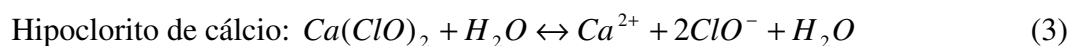
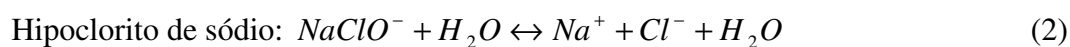
O ácido hipocloroso se ioniza ou se dissocia espontaneamente em íons (H^+) e (OCl^-), dependendo do pH e da temperatura da água (MACÊDO, 2000). As reações que se processam em água quimicamente pura, quando dessa adição, conforme Leme (1979), são descritas a seguir: onde o hipoclorito formado é o agente de desinfecção, já que sua eficiência é devida a:

a) *Hidrólise do cloro:*



Nesta etapa é notória a formação de ácido clorídrico;

b) Ionização dando origem ao hipoclorito:



$=\text{N}-\text{Cl}$ é a representação esquemática de dicloroisocianurato de sódio.

O ácido hipocloroso, HClO, é um agente muito eficiente na desinfecção, porém o íon hipoclorito é praticamente inativo e em valores de pH normais no tratamento de água, o ácido hipocloroso é dissociado na proporção mostrada na Figura 03, a diferentes valores de pH. A pH <5, tem-se praticamente só HClO e para pH >10 somente OCl⁻. A pH 7,5, as concentrações de HClO e ClO⁻ são praticamente iguais (RICHTER, 2002).

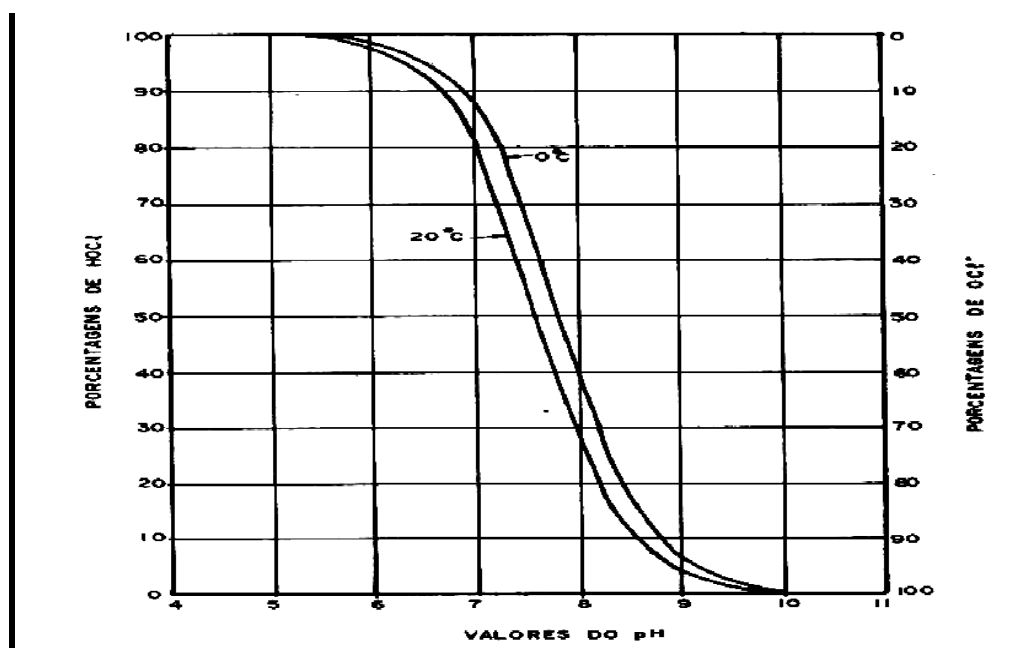
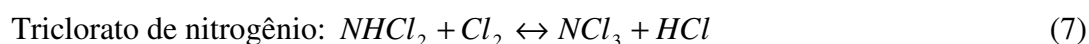
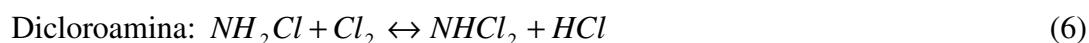
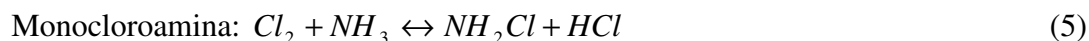


Figura 3: Dissociação, em percentual, do ácido hipocloroso em função do pH e temperatura.
Fonte: RICHTER, 2002.

O cloro ao ser adicionado à água contendo materiais orgânicos e inorgânicos pode ser consumido por reações que se processam com a amônia presente, produzindo os compostos de cloro combinado, denominados cloraminas, e definidas como teor residual de cloro combinado, que reagem também como desinfetantes. As reações, que podem ocorrer, segundo Richter (2002) e Leme (1979) são:



A ação das cloraminas, como desinfetante, é menor quando comparados ao cloro livre. Para um determinado tempo a pH 8,5, onde mais de 85% do ácido hipocloroso encontra-se dissociado, é necessária uma dosagem maior de pelo menos 25 vezes do cloro combinado para que ocorra o mesmo efeito germicida do ácido hipocloroso ou cloro livre. Diante das reações laterais formadas e a proporção de sua ocorrência, existe um comprometimento no processo de desinfecção. Logo há necessidade de adição maior de cloro à água, de modo a proporcionar quantidade suficiente para atender a demanda das reações laterais e daquelas específicas do processo (Figura 04).

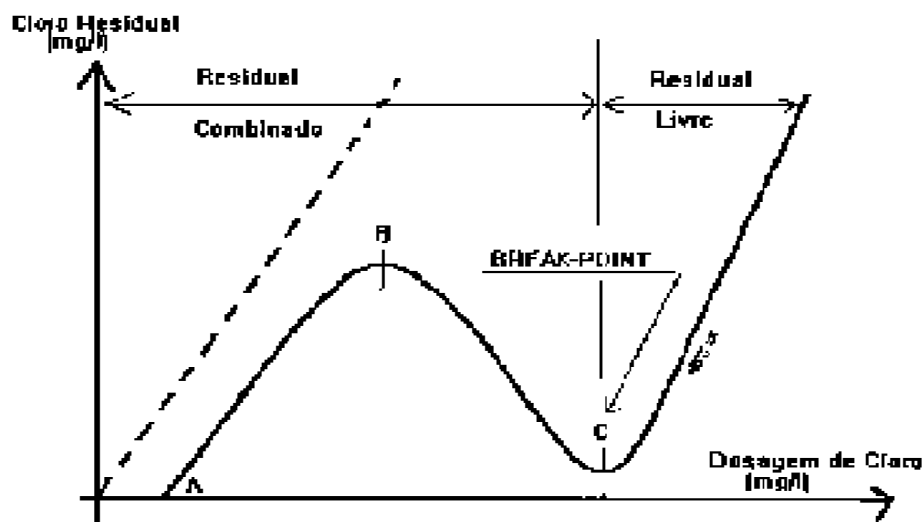


Figura 4: Diagrama do cloro residual para a água contendo nitrogênio amoniacal.

Fonte: MACÊDO, 2000.

A região entre A e B, na Figura 04, é caracterizada pela formação de mono e dicloroaminas e a proporção formada depende do pH. Esses compostos cloronitrogenados são responsáveis pelo sabor e pelo odor característicos dos derivados clorados (cloroaminas), que também sofrem oxidação (MACÊDO, 2000).

Entre os pontos B e C, as cloraminas são decompostas devido ao excesso de cloro com a produção de compostos que não são detectados como cloro residual resultando, conseqüentemente, em um declínio no residual deste elemento até um valor mínimo, que corresponde a ponto de quebra ou *break-point*, onde toda a amônia já reagiu com o cloro. Neste ponto inicia o aparecimento de cloro livre residual, quando o cloro adicionado libera somente HOCl e ClO⁻ com a propriedade de desinfecção (RICHTER, 2002; LEME, 1979). Este processo de adição de cloro pode ser aplicado para a pré-cloração, isto é, antes de qualquer tratamento, ou até mesmo para a pós-cloração, após o processo de filtragem.

Para que ocorra a efetiva desinfecção, o residual de cloro livre deverá ser superior a 0,5 mg/L, após trinta minutos de contato, a pH inferior a 8 (MACÊDO, 2000).

1.2 PROCESSOS INDUSTRIAIS

As indústrias utilizam a água em vastas quantidades, supreando em muito a quantidade de qualquer outra matéria-prima utilizada, tendendo, nos próximos anos, a grandes expansões de consumo diante do aumento populacional, implicando em demandas cada vez maiores de volumes de água dos recursos hídricos para atender todas as necessidades.

Exemplificando, atualmente, na fabricação de uma tonelada de aço, são utilizadas, em média, 250 toneladas de água, 700 toneladas de água na fabricação de uma tonelada de papel e, entre as indústrias de alimentos, a indústria frigorífica utiliza, em matadouros com tecnologias avançadas, em média, 4 toneladas de água/animal de 400kg (NORDELL, 1969; NOBEL, 1998).

As indústrias farmacêuticas, alimentícias e de bebidas, estão entre aquelas, que mais necessitam de água e de qualidade elevada. Entre as indústrias de alimentos, as processadoras de grãos de soja, são exemplos das que empregam volumes significativos de água para a industrialização de: proteínas isoladas, concentradas ou extratos solúveis de soja. A Figura 05

apresenta, resumidamente, as etapas e os produtos resultantes do processamento de grãos de soja, como é o caso da Empresa The Solae Company.

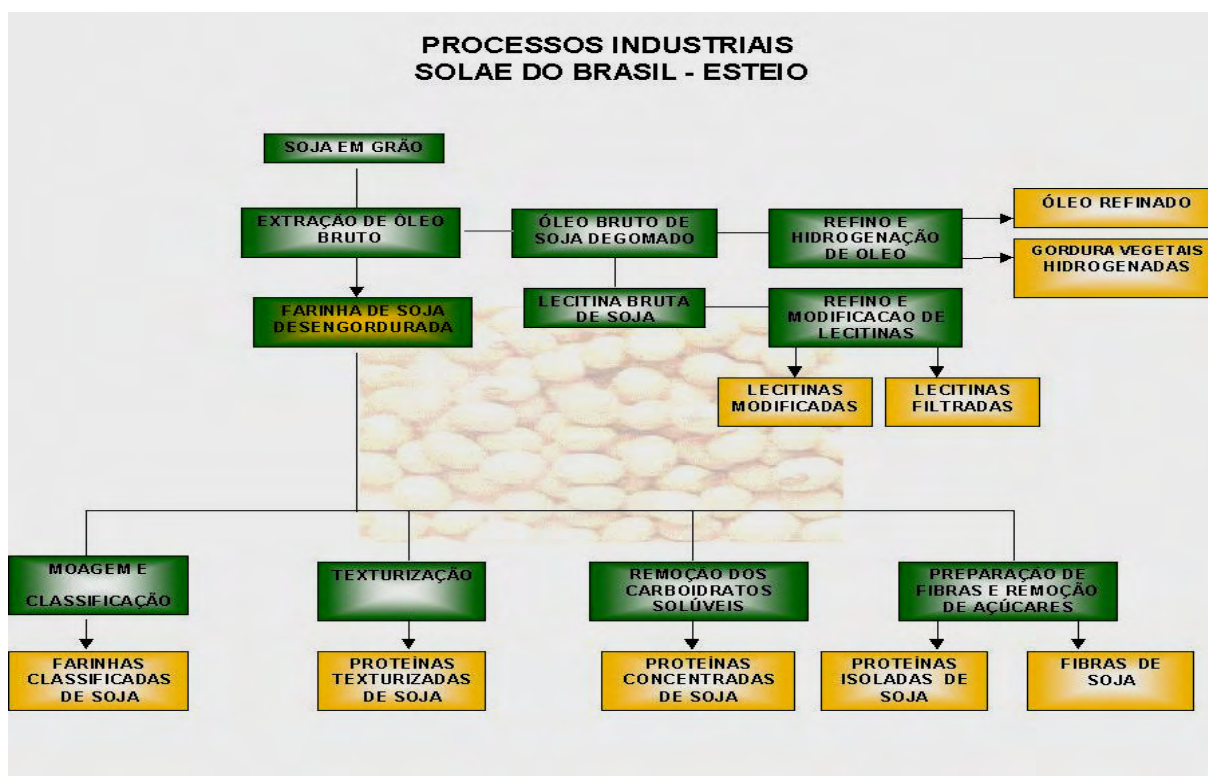


Figura 5: Fluxograma das etapas e processos produtivos da Solae Alimentos S.A.

Fonte: THE SOLAE COMPANY, 2003.

Do grão de soja, como é mostrado através da Figura 05, através de processos industriais específicos se obtêm produtos, tais como: óleo, lecitina, farinha e a proteína isolada, concentrada e texturizada. Esses produtos são frequentemente aplicados na industrialização de alimentos diversos, como ingredientes que colaboram com valor proteico ou com a atividade funcional. A soja é um grão rico em proteína e lipídeos, e nos carboidratos podem ser encontrados os polissacarídeos insolúveis, ou seja, as fibras na forma de hemiceluloses, pectinas e celuloses; e os oligossacarídeos solúveis como as hexoses, sacarose, rafinose e a estaquiose, enquanto as cinzas são ricas em ferro e zinco (ANDERSON, 2002; CHEFTEL et al, 1989). A Figura 06 apresenta a composição química de um grão de soja.

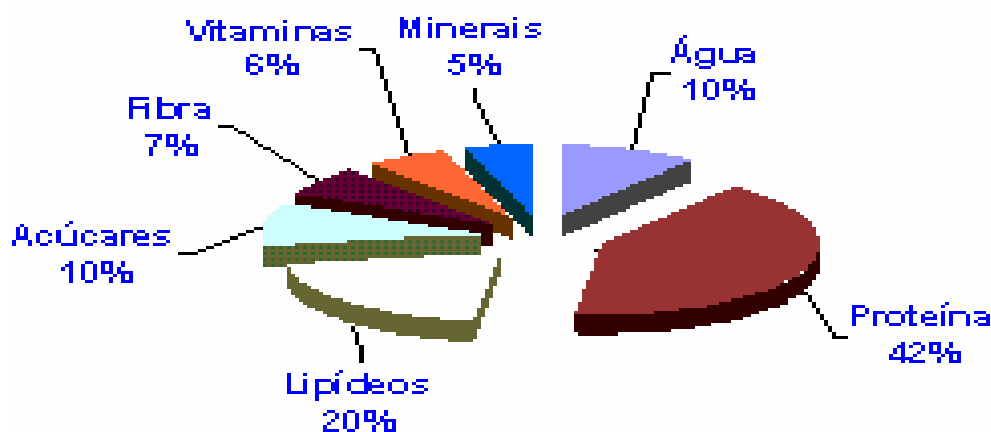


Figura 6: Composição química média do grão de soja
Fonte: CHEFTEL et al, 1989.

1.2.1 Processo de isolamento da proteína de soja

Dentre os processos de obtenção de produtos derivados da soja, o do isolamento da proteína é um dos mais complexos. Conforme o Ministério da Saúde (1978), Proteína Isolada de Soja é um produto, cujo teor mínimo de proteína é de 88%, expressada em base seca.

O elevado teor protéico, os diversos tipos de frações protéicas e o processo industrial permitem atribuir a proteína isolada propriedades funcionais como solubilidade, gelatinização, dispersabilidade, viscosidade e estabilidade, características estas que possibilitam colaborar ou até modificar as características dos produtos em que a proteína isolada é aplicada (BERK, 1992, EDRES, 2001).

O processo básico industrial de extração de proteína consta, inicialmente, da solubilização da farinha desengordurada em água, em meio alcalino, seguido da centrifugação, onde são separados os compostos insolúveis da soja como os polissacarídeos e as fibras.

Em um segundo momento, o líquido isento dos insolúveis é submetido à precipitação (em pH 4,5), e a uma nova centrifugação, através da qual se separa a massa coagulada, que é em seguida é submetida à secagem (KNIES, 1992).

O líquido resultante da centrifugação é composto dos glicídeos solúveis, de sais minerais, e um pequeno percentual de proteína. Esse líquido, atualmente sem aplicação industrial é desprezado, seguindo para o tratamento de efluentes.

O conhecimento do processo de obtenção do isolado protéico é importante para o entendimento das características físico-químicas do líquido que é destinado ao tratamento de efluentes bem como das do efluente tratado.

A Figura 7 apresenta o perfil de solubilidade da proteína de soja triturada, em água deionizada a diversos valores de pH. Assim, em meio aquoso e a pH 2, o teor de nitrogênio solúvel é de 85%, ocorrendo o mesmo valor a pH acima de 7.

Os principais constituintes protéicos da soja, as globulinas, são insolúveis na faixa de pH de 3,7 a 5,2, faixa esta em que se encontra seu ponto isoelétrico (pH 4,2 a pH 4,6).

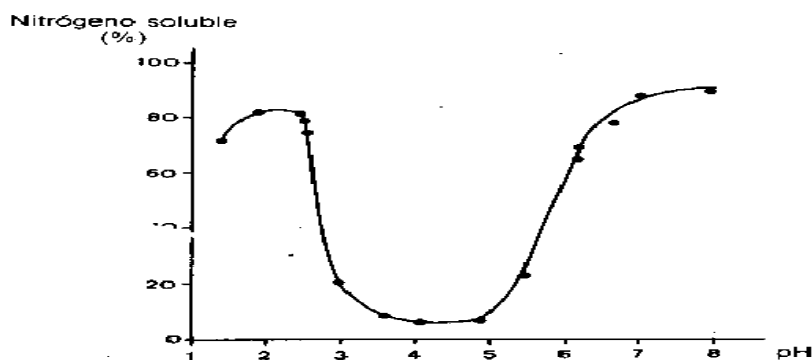


Figura 7: Gráfico do perfil de solubilidade da proteína do grão de soja triturado, em água deionizada a diversos pH.

Fonte: CHEFTEL, 1989.

Essas proteínas podem solubilizar-se, nessa faixa de pH, através do aumento da força iônica causada, por exemplo, por adição de NaCl, até um valor de 0,5. A elevada extractibilidade das proteínas de soja com água indica que as membranas fosfolipídicas, que envolvem os corpúsculos protéicos, são facilmente rompidas, liberando as proteínas (SGARBIERI, 1996).

Industrialmente, o processo de extração da proteína de soja está baseado nesse perfil de coagulação das proteínas do grão de soja, em meio aquoso e, para tal, grandes volumes de água são requisitados, gerando conseqüentemente volumes de efluentes, que devem ser submetidos ao tratamento adequado, após o qual são então liberados para o meio hídrico.

1.2.2 Estação convencional de tratamento de efluentes – ETE

As impurezas presentes nos efluentes são normalmente constituídas de substâncias minerais e orgânicas levadas pelas águas, como material dissolvido e não dissolvido. Dentre os não dissolvidos encontram-se materiais que não sedimentam, os em suspensão ou os flutuantes, acrescentados ainda de microrganismos, principalmente bactérias, que podem produzir odores desagradáveis, além de causar enfermidades.

Em âmbito nacional, os padrões de lançamento dos efluentes são estipulados pela Resolução nº 20, de 1986, e junto com essa resolução, deve ser considerada, no Rio Grande do Sul, a Portaria SSMA nº 05, de 1989, que estabelece os padrões de emissão dos efluentes gerado no empreendimento. Além das duas legislações, devem ainda ser cumpridos os requisitos da Resolução CONSEMA nº 01, de 1998, onde constam as exigências e condições do Sistema de Automonitoramento de Efluentes Líquidos das Atividades Poluidoras Industriais (SISAUTO), localizadas no Estado do Rio Grande do Sul, através da qual são estabelecidas as condições da coleta, medição e análise dos efluentes líquidos a serem realizados pela própria empresa geradora. É com base nessa legislação e na Portaria SSMA nº 05, de 1989, que a FEPAM, órgão ambiental do Estado do Rio Grande do Sul, determina os padrões de lançamentos dos efluentes líquidos para cada empresa.

A retirada das diversas impurezas ou a depuração de um efluente é, então, realizada em uma estação de tratamento de efluentes e é dependente de métodos físicos, químicos e biológicos (METCALF; EDDY, 1991). O entendimento da operação de uma estação de tratamento de efluentes (ETE), permite avaliar o grau de depuração das diversas substâncias presentes, nos líquidos liberados pelas linhas produtivas e caracterizar o efluente lançado ao meio ambiente.

1.2.3 Etapas do tratamento convencional de efluentes

Conforme indicações de Metcalf e Eddy (1991), os líquidos procedentes das unidades produtivas, como o da extração de proteínas seguem para a estação de tratamento de efluentes, onde são submetidos às várias etapas primárias. Estas se iniciam com: o tratamento de gradeamentos, que protegem a estação da chegada de objetos de grande tamanho e flutuantes, capazes de obstruir as unidades do sistema, reduzindo a velocidade do líquido com

perda de eficiência. Após isso, o efluente atravessa os trituradores, que desintegram materiais sólidos arrastados pela água, continuando no circuito (DEGREMONT, 1973, BRAILE, 1979).

Desta etapa é conduzido para os desarenadores onde é retirada a areia e partículas minerais, evitando-se a produção de sedimentos nos canais e bombas, protegendo-os da ação abrasiva de materiais, cujas partículas são de tamanho superior a 200 μm .

Dos desarenadores o efluente é levado para a equalização, minimizando os problemas operacionais causados pela variação da vazão de alimentação do sistema. Esta, ainda otimiza as etapas subseqüentes (METCAL; EDDY, 1991). O recebimento de carga constante de sólidos proporciona melhoria no tratamento biológico, devido à redução de choques causados por sobrecargas no sistema, por diluição de substâncias inibidoras e estabilização do pH; melhorando a qualidade final do efluente devido a maior eficácia do sedimentador subseqüente ao tratamento aeróbio (METCALF; EDDY, 1991).

A homogeneização por agitação torna possível a mistura completa de uma substância com outra, a mistura de suspensões líquidas, bem como a mistura de líquidos miscíveis, floculação e transferência de calor. O líquido misturado é submetido ao processo de flutuação e flotação, aplicado especialmente para a retirada de óleos e graxas ou partícula de densidade inferior à água, separando os líquidos imiscíveis. Na superfície, esse material é removido pelo processo de raspagem manual ou mecânica (AYUB, 1999).

A retirada das partículas muito finas presentes como sólidos, em suspensão, e mais densas que a água é realizada por decantação. A remoção dessas partículas é feita através do fundo dos decantadores, onde elas se depositam. Esta etapa pode ser utilizada para a remoção de sólidos orgânicos de pequena dimensão no tratamento primário, para a remoção dos flocos biológicos formados no tratamento secundário ou ainda para a remoção de flocos químicos, formados durante a coagulação química (METCALF; EDDY, 1991; AYUB, 1999).

A etapa de floculação dos sólidos suspensos é aquela que visa a melhoria da eficiência do decantador, através da precipitação química, envolvendo a aplicação de um coagulante ao efluente, em movimento lento, possibilitando a formação dos flocos. Os coagulantes precipitam os sólidos em suspensão não sedimentáveis e parte dos colóides sob a forma de flocos, provocando a sedimentação. Os melhores agentes de floculação no

tratamento de efluentes são cloreto férrico e o sulfato férrico e/ou de alumínio (KARL; IMHOFF, 1986).

Quando os processos físicos e químicos são insuficientes para o tratamento do efluente, opta-se, na maioria das vezes, pela ação dos microrganismos, os quais já promovem a depuração das águas servidas, na natureza (IMHOFF, 1966). O tratamento secundário, quando baseado em processos biológicos, pode ser realizado por microrganismos aeróbicos ou anaeróbicos, e visa a coagulação, remoção de sólidos não sedimentáveis, a estabilização da matéria orgânica e, em alguns casos, os microrganismos responsáveis pelo tratamento são aplicados para converter os colóides e a matéria orgânica, em gases e tecido celular. O tratamento secundário pode, então, ser dividido em tratamento aeróbio e anaeróbio, a seguir descritos:

1.2.3.1 Tratamento aeróbio

É o que se inicia com o recebimento do efluente contendo matéria orgânica em um reator onde uma cultura de bactérias aeróbias é mantida em suspensão. Elas são responsáveis pelos processos de conversão que ocorrem no interior do reator. A condição de aerobiose é mantida utilizando-se aeração mecânica ou por difusão. Após, a mistura é direcionada a um tanque de sedimentação, onde as células são separadas do efluente tratado. Uma parte do lodo ativado é recirculado para as lagoas a fim de manter constante a população de microrganismos e a parte restante segue para posterior tratamento ou concentração. Há, então, a produção de uma massa ativa de microrganismos, capaz de estabilizar aerobicamente um despejo. Após, o efluente é enviado ao processo de sedimentação ou flotação para a remoção do tecido celular formado pelos microrganismos, pois, sendo este orgânico, a DBO do sistema continuará elevada. Este processo, menos sensível às variações de pH, temperatura, sólidos em suspensão, óleos e graxas e alcalinidade (METCALF; EDDY, 1991; TORLONI, 1996).

1.2.3.2 Tratamento anaeróbio

É àquele no qual ocorre a digestão anaeróbia através de diversos grupos de microrganismos, que trabalham na conversão da matéria orgânica complexa em: metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas, na ausência de oxigênio (CHERNICHARO, 1997). Este é o tipo de tratamento que envolve consumo reduzido de energia por unidade de matéria orgânica removida, resultando em um menor

custo operacional; uma menor necessidade de nutrientes; e reatores de menor volume, ocupando assim, menor área física. Diante dessas características podem ser utilizados os reatores anaeróbios, que aceitam altas cargas orgânicas em condições favoráveis de conversão devido à alta concentração de microrganismos presente, constatando-se assim, que se trata de um sistema eficiente na remoção de alguns nutrientes (RISCHBIETER, 1996).

A digestão anaeróbia parece ser boa alternativa de tratamento, pois pode ser concentrada em uma única unidade na remoção da matéria orgânica e de nutrientes, como o fósforo. Ela exige, entretanto, a necessidade de tratamento posterior, já que a eficiência atingida neste processo atinge cerca de 90% de remoção da carga orgânica (RISCHBIETER, 1996).

Este sistema, entretanto, apresenta desvantagens associadas à sua sensibilidade diante das variações de parâmetros como pH, temperatura e alcalinidade, exigindo um eficiente controle do processo. Cuidados são recomendados, pois os microrganismos podem ser sensíveis à toxicidade de alguns compostos.

Segundo Beal (1995), os parâmetros, que devem ser controlados, para garantir o bom processo de digestão anaeróbica são:

a) temperatura: exerce influencia sobre a sobrevivência e crescimento de bactérias, e na atividade de enzimas. O valor ótimo, para ambos os processos, geralmente ocorre dentro de uma ampla faixa, e uma vez fora desta, todo o processo pode ficar comprometido podendo causar o extermínio de parte dos grupos de bactérias, afetando a taxa de remoção de DQO, como o coeficiente de produção de biomassa (BEAL, 1995);

b) pH: é outro fator importante, já que a maioria das bactérias anaeróbicas, não tolera valores de pH acima de 9,5 ou abaixo de 4,0. Segundo Metcalf & Eddy (1991), a faixa ótima de pH para o crescimento de bactérias é entre 6,5 e 7,5. Se o andamento do processo está normalizado, o pH se mantém próximo da neutralidade. Em caso do pH decair, isso indica alteração de algum parâmetro, que deverá ser corrigido imediatamente, a fim de evitar a redução da atividade biológica do sistema (BEAL, 1995; MANERA NETO, 1992);

c) alcalinidade: é o parâmetro que mede a capacidade de tamponamento do sistema, ou seja, o quanto ele será resistente à variação de pH. Segundo Mancuso (2003), o aumento da concentração de eletrólitos ou sais solúveis, isto é a salinidade da água pode ser medida

diretamente, pelo valor da condutividade elétrica (CE). A condutividade elétrica é a capacidade da água tratada de conduzir uma corrente elétrica, é medida a 25°C, podendo expressar em deciSiemens por metro (dS/m), microSiemens por centímetro ($\mu\text{S/cm}$) ou ainda, por milimós por centímetro (mmho/cm). Como o valor das concentrações de sais dissolvidos totais (TSD) em um líquido é expressa em miligrama por litro (mg/L), estes podem ser convertidos nos seus respectivos valores de condutividade elétrica de acordo com os seguintes fatores,

$$\text{TSD (mg/L)} = \mu\text{S/cm} \times 0,64 = \text{dS/m} \times 640 = \text{mmho/cm} \times 640$$

A literatura australiana, segundo ainda Mancuso (2003), classifica as águas de irrigação em cinco classes, baseando-se na concentração total de sais dissolvidos versus a condutividade elétrica (Tabela 3). As águas que atendem as classes 01 e 02 podem ser utilizadas diretamente na irrigação de plantas moderadamente tolerantes ao teor de sal. As águas na classe 03 não podem ser utilizadas em áreas que apresentam restrições quanto à drenagem, logo, um especial controle de salinidade é necessário e é, também, recomendado um maior rigor na definição da vegetação a ser irrigada. Águas da classe 4 não devem ser aplicadas em excesso na irrigação, principalmente quando pode ocorrer a lixiviação e paralelamente a vegetação selecionada deve ser tolerante aos sais.

Tabela 3: Classificação da água para irrigação, segundo o teor de sais dissolvidos total.

Classe	Descrição	TSD (mg/L)	CE ($\mu\text{S/cm}$)	CE (dS/m)
01	Salinidade baixa	0 – 175	0 - 270	0,3
02	Salinidade média	175 – 500	270 - 780	0,3 – 0,8
03	Salinidade alta	500 – 1500	780 - 2340	0,8 – 2,3
04	Salinidade muito alta	1500 – 3500	2340 - 5470	2,3 – 5,5
05	Salinidade extremamente alta	> 3500	> 5470	> 5,5

Fonte: MANCUSO, 2003.

O líquido resultante da classe 5 não é apropriada para irrigação, exceto em solo com alta permeabilidade. Rigoroso acompanhamento deve ser realizado, neste caso, pois esta água é aplicada, somente em irrigações de emergências. Por outro lado, a lixiviação requerida para

as classes 4 e 5 pode conduzir à contaminação do lençol freático, pela lixiviação de sais presentes no despejo destinado à irrigação.

d) ácidos voláteis: o controle da concentração desses ácidos,- na maioria das vezes, acético, butírico e propiônico – é relacionada à atividade de bactérias acidogênicas e metanogênicas. A concentração mínima indicada é de 500 mg/L e a máxima de 1000 mg/L. Se a concentração exceder muito esse valor, uma predominância da acidogênese passa a ocorrer, em detrimento da metanogênese (BEAL, 1995; MANERA NETO, 1992);

e) remoção da matéria orgânica: a análise da demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) são dados que representam, indiretamente, o conteúdo de matéria orgânica de um efluente, através da medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar, química ou biologicamente, essa matéria, deste modo, estimando-se, a eficiência do sistema (MANERA NETO, 1992);

f) sólidos: suspensos totais: (SST) e voláteis (SSV) - através destes parâmetros, o volume de lodo presente no reator pode ser estimado, e o valor adequado para a relação entre SSV e SST é o que se encontra próximo a 0,8 (MANERA NETO, 1992);

g) oxigênio: tratando-se de um processo estritamente anaeróbico, o oxigênio aparece como um composto tóxico em potencial. Conseqüentemente, a instabilidade e a perda de eficiência podem ocorrer na presença deste elemento. Logo, os processos anaeróbios e aeróbios, quando usados no sistema de tratamento de efluentes, são freqüentemente utilizados em separado (KATO et al, 1997).

1.3 INDÚSTRIAS DE ALIMENTOS E EQUIPAMENTOS

Outro fator de relevância no presente estudo é a composição e comportamento dos materiais metálicos, que compõem as tubulações, equipamentos e conexões da indústria, principalmente quando se trata de um novo sistema a ser implantado no parque industrial. O efluente tratado, quando destinado ao reciclo pode apresentar elementos corrosivos como cloretos, que ao transitar no interior das tubulações e equipamentos, poderá vir a degradar e liberar resíduos desses materiais metálicos, contaminando os produtos.

As indústrias de alimentos brasileiras, com exceção, das processadoras de carnes, devem atender as exigências da Portaria M.S. nº 326, de 30 de julho de 1997 sobre as metodologias para as Boas Práticas de Fabricação e Condições Higiênico-Sanitárias, conforme definidas pelo Ministério da Saúde. Dentre as exigências presentes, na referida portaria encontra-se, no item 5.4.1 Materiais, onde é mencionado:

Todo equipamento e utensílio instalado em locais de manipulação de alimentos e que possam entrar em contato com estes, deve ser confeccionado de material que não transmita substâncias tóxicas, odores e sabores e, paralelamente, que seja não absorvente, porém deve ser resistente à corrosão e capaz de suportar as repetidas operações de limpeza e desinfecção.

O aço inoxidável, por apresentar resistência à corrosão, alta resistência mecânica e boa resistência em processos produtivos de temperaturas elevadas, é o material recomendado e muito empregado na fabricação dos equipamentos, tubulações, válvulas e acessórios, instalados na maioria das indústrias alimentícias. Como é um material de baixa rugosidade superficial, a sua higienização é fácil (desde que o processo de limpeza seja adequado) e apresenta, ainda, um bom aspecto estético. Caracteriza-se por ser um material inerte, não alterando as características organolépticas dos alimentos (FACCIOLONGO, 2004).

1.3.1 Importância econômica da corrosão

A suscetibilidade à corrosão dos materiais metálicos expostos às mais diversas condições, tem recebido atenção em nível mundial, diante dos avanços tecnológicos, atualmente atingidos. Essa preocupação solicita estudos da viabilidade do processo corrosivo desses materiais, já na fase do desenvolvimento de um projeto, seja ele aplicado aos diversos tipos de construções ou até em equipamentos metálicos.

Em momentos de substituição de peças metálicas é igualmente avaliada a possibilidade de corrosão desse material diante das condições a ser submetido, sempre visando minimizar ou até, quando possível, impedir futuros processos corrosivos, reduzindo ou evitando, assim os custos com perdas das instalações ou equipamentos, e paralelamente, eliminando o pior que são os possíveis acidentes fatais.

É sabido que, quanto mais avançado tecnologicamente se encontra um país, mais elevado é o gasto com os processos corrosivos. Daí as medidas preventivas de combate à corrosão estarem sendo consideradas logo no início de um projeto, pois, de toda as produções

mundiais de aço, 25% é destinada apenas à reposição dos materiais metálicos destruídos por corrosão. A falta de dados estatísticos, segundo Gentil (2003), leva a um custo estimado, causado por processos corrosivos, de 3,5% do PIB de cada país, no ano de 2000. O Brasil apresentou para o PIB, em 2000, um valor de 594,20 bilhões de dólares, logo um valor estimado de 20,79 bilhões de dólares nestes processos corrosivos.

A corrosão é o processo, que pode ocorrer em diversas atividades, que envolvem aplicação de metais, como as da: indústrias químicas, petrolíferas, petroquímica, construção civil, veículos, meios de comunicação, odontologia (próteses, restaurações metálicas), medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2003).

Dentre os casos catastróficos de corrosão, há o acontecido na Suíça em 1987, causado por falha de projeto. Na época, ocorreu a queda da cobertura de uma piscina térmica, resultando a morte de 12 pessoas. A queda deveu-se à corrosão sob tensão fraturante do aço inoxidável AISI 304, usado na parte estrutural. Essa corrosão parece ter sido causada pela liberação, para o meio ambiente do íon cloreto, procedente do equilíbrio químico do hipoclorito, utilizado no tratamento de água de piscina. O íon cloreto parece ter rompido o filme, que impede o ataque do aço, favorecendo o enriquecimento de íons H^+ , portanto, diminuindo o pH, favorecendo a corrosão.

Existe ainda, o ocorrido com os painéis automotivos fabricados nos EUA e exportados para o Japão, os quais periodicamente apresentavam corrosão nos flanges de aço-carbono. Análises realizadas mostraram, que existia concentração elevada de cloreto, bem acima da encontrada em água ou em contaminação com água salina, durante transporte marítimo. Averiguações realizadas detectaram, que a causa da concentração desse elemento era devido aos gatos que viviam na área de estocagem dos painéis (GENTIL, 2003).

Os metais estão sujeitos à corrosão em meio suficientemente agressivo. O aço inoxidável AISI 304, embora apresentando resistência aos meios corrosivos, sofre corrosão localizada em presença do íon cloreto. Um estudo prévio da estrutura, local, composição química a que o material metálico será submetido é importante, pois essas informações servirão de suporte no momento da escolha do material realmente apropriado para uma determinada finalidade ou atividade (GENTIL, 2003; GALVELE, 1979).

1.3.2 O aço inoxidável e a sua microestrutura

Os aços contendo teores de cromo livre superiores a 11%, em sua matriz, têm a capacidade de formar uma película superficial de óxido (rica em cromo) e aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva. Esta protege o aço da ação de agentes corrosivo como a atmosfera, os meios aquosos ou orgânicos, e daí, estes aços serem denominados de inoxidáveis. A adição de outros elementos à liga como o molibdênio, níquel e nitrogênio, também colaboram aumentando ainda mais essa resistência (MAGNABOSCO, 2003).

Os aços inoxidáveis, segundo a sua microestrutura básica, classificam-se em três grupos: martensíticos, ferríticos e austeníticos, podendo ainda, apresentar-se com uma estrutura duplex (ferríticos – austeníticos). O teor dos elementos de liga, principalmente do cromo e do níquel, é que definirá a microestrutura do aço, caracterizando-o quanto às propriedades mecânicas e à resistência à corrosão (TEBECHERANI, 2003).

A Figura 8 apresenta a relação entre os teores de cromo e níquel equivalente e os respectivos tipos de microestruturas dos diferentes tipos de aços inoxidáveis, como forma de localizar a liga desejada, proporcionando a escolha do material segundo as necessidades de um determinado fim. Cromo e níquel equivalente refere-se ao critério adotado como:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + \%1,5Si + 0,5\%Nb \quad (8)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 05\%Mn + 30(\%C + \%N) \quad (9)$$

Os aços inoxidáveis apresentando altos teores de níquel equivalente, como estabilizadores da fase austenita (cúbica de faces centradas) são conhecidos como austenítico e este é entre os tipos comentados, freqüentemente empregado na construção das tubulações destinadas às indústrias de alimentos, já que apresentam boa soldabilidade, grande ductilidade e resistência à corrosão em meios agressivos, embora apresentem alto custo devido ao teor de níquel adicionado e sejam suscetíveis à corrosão sob tensão (MAGNABOSCO, 2003).

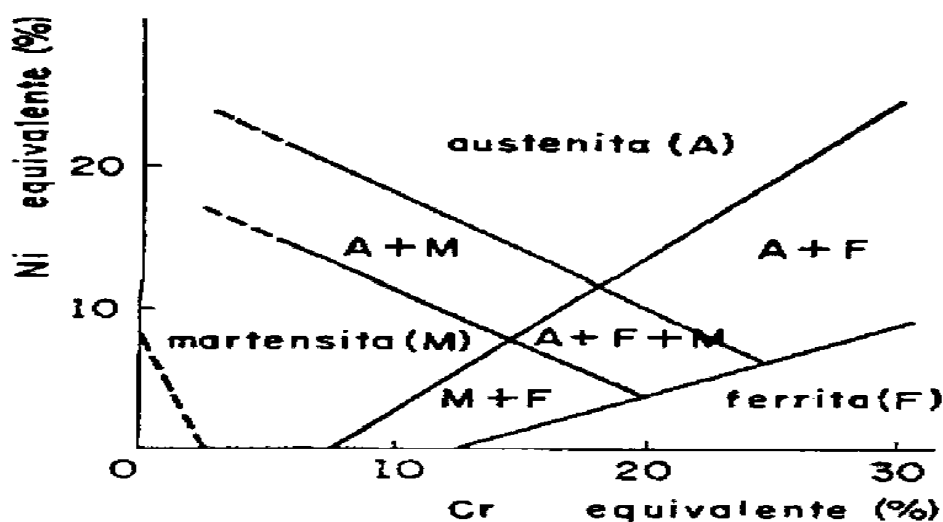


Figura 8: Diagrama da relação dos teores de cromo e de níquel equivalentes e tipos de microestrutura.

Fonte: PANOSSIAN, 1993.

O tipo austenítico não é ferromagnético, característica que o distingue de outras classes de aços inoxidáveis. A liga austenítica, mais utilizada para equipamentos em contato com alimentos, é o AISI 304, conhecido como 18-8 por conter 18% de cromo e 8% de níquel, ou como aço das séries 200 e 300 (PANOSSIAN, 1993), porém a composição dos tipos de aço inoxidáveis austenítico 304, segundo a NBR - 5601/81, é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Composição química dos tipos de aços inoxidáveis AISI 304 (NBR - 5601/81).

Tipo de aço ABNT	Composição Química, % Máxima.							
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Outros
304	0,08	2	1	0,045	0,03	18	8
						20	10,5	
304 L	0,03	2	1	0,045	0,03	18	8
						20	12	
304 N	0,08	2	1	0,045	0,03	18	8	N
						20	10,5	0,10,16

Fonte: PANOSSIAN, 1993.

O aço 304 difere do 304L, por este último possuir o teor de carbono bem inferior e menor que 0,03%, enquanto que do 304N, por não conter o nitrogênio.

1.3.3 Processo de corrosão e as respectivas reações

O termo corrosão foi adequado àquelas reações entre os metais e os elementos de seu meio, na qual o metal é convertido a um estado não metálico. Exceção para o ouro, platina, prata, mercúrio e cobre, que existem naturalmente em estado combinado de óxidos ou sais, na forma de minerais, cuja forma termodinâmica é mais estável (RAMANATHAN, [19--]; GELLINGS, 1976).

O homem, através da tecnologia, os transforma em metais. Quanto maior a quantidade de energia envolvida nessa mudança, maior será a tendência do metal de retornar ao estado não metálico. Logo, o termo corrosão é também definido como sendo a reação do metal com os elementos de seu meio, através da qual ele é convertido ao estado não metálico ou original, levando à perda de suas características essenciais como a resistência mecânica e ductilidade. Considerando, que todos os meios apresentam algum grau de corrosividade (TÖDT, 1959; DIAS, 1998).

Para melhor entendimento desse processo, considera-se o aspecto das heterogeneidades, ou seja, em um metal perfeito ou ideal, os átomos metálicos individuais podem ser imaginados como se estivessem distribuídos em um arranjo regular em três dimensões, com cada átomo cercado por um meio idêntico de átomos, logo todos os átomos se encontram em estado de energia idêntico e nenhum átomo apresenta tendência de migrar para a solução (RAMANATHAN, [19--]).

Ao analisar um cristal real, em dada temperatura diferente do zero absoluto, os átomos no cristal estão em vibração térmica e, em qualquer instante, os estados de energia diferem. O cristal pode apresentar um número de imperfeições como as bordas e os cantos presentes nos contornos dos planos dos retículos cristalinos incompletos. Os átomos situados nestas regiões apresentam maior tendência de migrar para a solução que os do meio do cristal. Isto ocorre, possivelmente porque o número de ligações átomo-átomo a serem rompidos, no primeiro caso nesses retículos cristalinos, é menor. A remoção dos átomos encontrados nas bordas e cantos por dissolução produz, portanto, mais regiões com tendência à dissolução.

Os metais utilizados na indústria ou outras aplicações são policristalinos e suas microestruturas consistem de cantos e contornos bem definidos, cantos de diferentes

orientações e uma variedade de fases cuja densidade de átomos varia de canto para canto. Planos com maior densidade de átomos são mais estáveis (RAMANATHAN, [19--]).

Além do aspecto de heterogeneidades, deve-se considerar, ainda que a corrosão como um processo, que envolve reações químicas e eletroquímicas irreversíveis. Daí o nome de processo eletroquímico, no qual é estabelecida uma diferença do potencial elétrico entre dois metais ou entre diferentes partes de um mesmo metal.

Uma reação pode ser considerada eletroquímica, quando está associada à passagem de corrente, através de uma distância finita, maior do que aquela interatômica, envolvendo o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos (WOLYNEC, 2003).

1.3.3.1 Energia livre eletroquímica e de ativação

Existe a ocorrência de uma reação química, quando há uma variação de energia livre química ΔG . Uma reação do tipo:



a respectiva variação de energia livre química é expressada por:

$$\Delta G = (mG_m + nG_n + \dots) - (aG_a + bG_b + \dots) \quad (11)$$

onde $G_a, G_b, \dots, G_m, G_n, \dots$ são as energias livres químicas dos reagentes A, B, ... e dos produtos M, N, ... respectivamente da reação (11). Quando $\Delta G = 0$ a reação estará em equilíbrio e para que ela ocorra espontaneamente é necessário que $\Delta G < 0$.

Se um elemento químico, entretanto possui uma energia livre química G e é carregado eletricamente, este possuirá então uma energia elétrica $q\Phi$, onde q é a carga elétrica e Φ o potencial elétrico no ponto em que esta carga se encontra, assim a energia total de um elemento químico carregado eletricamente será: $G_{el} = G + q\Phi$ (12)

onde G_{el} é a energia livre eletroquímica.

A reação eletroquímica do tipo (12), onde ocorre a separação de cargas através da produção ou eliminação de íons ou elétrons dependerá também da *variação de energia livre eletroquímica* e deste modo ela ocorrerá espontaneamente quando : $\Delta G_{el} < 0$.

Um metal puro e exposto a uma solução aquosa e apresentando, apenas, a reação de dissolução, os átomos do metal, associados à estrutura do retículo cristalino na superfície, estão em estado de energia mínimo e a sua passagem para a solução se dá ao adquirirem uma quantidade de energia de ativação (RAMANATHAN, [19--]).

Para que uma reação ocorra é, ainda necessário que os reagentes tenham suficiente energia para superar uma ou mais barreiras energéticas. Em caso de haver várias barreiras, a reação ocorrerá em etapas, formando produtos intermediários metaestáveis e a etapa de maior barreira energética é que controlará a velocidade. Essa energia que os reagentes necessitam para que a reação ocorra é denominada de *energia de ativação* e é designada por ΔG^* .

1.3.3.2 Polarização de ativação

A polarização por ativação é a causada pela energia de ativação requerida para o reagente vencer a barreira de energia que existe entre os estados de energia do reagente e do produto (RAMANATHAN, [19--]).

Um eletrodo metálico é polarizado, quando as condições de equilíbrio não são mantidas. Em caso desta ser anódica o potencial do metal torna-se mais nobre e a reação se processará no sentido da dissolução anódica, pois há condições para a remoção de elétrons. Na a polarização catódica, o potencial do metal torna-se menos nobre, a reação se resultará no sentido de deposição catódica, pois há fornecimento de elétrons (RAMANATHAN, [19--]).

A polarização por ativação é também considerada quando ocorre a deposição ou a dissolução de íons metálicos, podendo ser pequena para os metais como prata, cobre e zinco e maior para metais como o ferro, cromo e níquel. A polarização por ativação “ η_A ” aumenta com a densidade de corrente “ i ” de acordo com a equação de Tafel (13), logo a reação de dissolução de um metal obedece a relação: $\eta = \beta \log |i| / i_0$ (13)

onde, η é a sobretensão, em V, β é uma constante e corresponde a inclinação da curva de Tafel, medida em V, enquanto que i_0 é a densidade de corrente de troca, expressado em A/cm^2 . Já i é a densidade da corrente aplicada, que provoca a sobrevoltagem η , em A/cm^2 . Tanto β como i_0 são constantes que dependem do metal e do meio.

Ainda segundo Wolynec (2003), nas reações eletroquímicas, os íons se movem através do eletrólito líquido, assim quando dois eletrodos diferentes são imersos em um

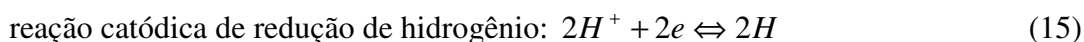
eletrólito aquoso, a corrente que flui do ânodo o torna mais catódico em potencial, enquanto que o cátodo conseqüentemente torna-se mais anódico em potencial, diminuindo a diferença de potenciais entre os dois eletrodos e a essa quantidade de potencial reduzida é denominada de polarização e representa a extensão da mudança do equilíbrio do eletrodo.

Logo, em solução aquosa, há a formação de íons metálicos, que provoca a liberação de elétrons no ânodo, causando a oxidação do metal ou liga. Por outro lado, na região do cátodo há o consumo dos elétrons, que foram produzidos na região anódica, ocorrendo a redução dos íons no eletrólito, como os íons hidrogênio ou de oxigênio dissolvido (RAMANATHAN, [19--]).

O processo de corrosão, exemplificado por Wolynec (2003), pode ocorrer, quando um metal Me se encontra em:

a) **solução desaerada** e de elevada condutividade (solução de 4% Na Cl)

Neste caso, há o envolvimento, basicamente de:



Ramanathan ([19--]) comentou ainda, que apresentando um metal a tendência de retornar ao seu estado original, quando em corrosão, o ânodo e o cátodo encontrarem-se próximos e alterarem-se constantemente, assim as regiões anódicas e catódicas não são separáveis e a velocidade de oxidação total é igual à velocidade de redução total.

Deve haver pelo menos um processo de oxidação (dissolução) para que se inicie um processo corrosivo e ao menos uma reação de redução como a redução do hidrogênio. O potencial desse metal corroendo, neste momento, deve apresentar-se entre o potencial de equilíbrio para o eletrodo metálico (curva inferior) e o potencial do eletrodo de hidrogênio (curva superior), como apresentado na Figura 9, onde E^* = potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão.

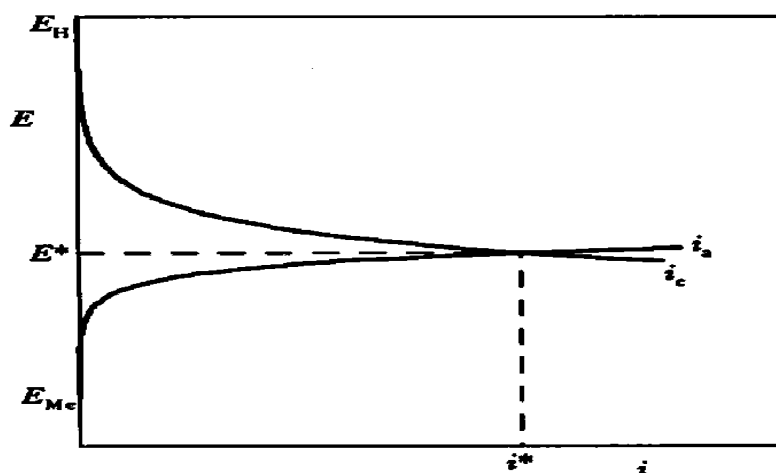


Figura 9: Corrosão de um metal Me em uma solução aquosa e desaerada.
Fonte: WOLYNEC, 2003.

Nessas condições em que o metal tende a retornar ao estado original, as reações (14) e (15) serão caracterizadas, pelo respectivo potencial de equilíbrio e as correspondentes curvas de polarização. A corrosão irá ocorrer, quando o potencial de equilíbrio da reação anódica de dissolução do metal, E_{Me} for menor que o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio, E_H como pode ser visualizado na Figura 9, onde estão, também, representadas a curva anódica do metal e a curva catódica do hidrogênio (WOLYNEC, 2003).

O prosseguimento, de ambas as reações, necessita da remoção dos elétrons produzidos, na reação de dissolução do metal, isto é, que sejam recebidos esses elétrons pela reação de hidrogênio.

Este fato se dá quando a carga elétrica transferida na unidade de tempo da reação anódica é igual à carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela reação catódica, somente possível quando a densidade da corrente i_a correspondente a dissolução do metal for igual a corrente i_c da redução de hidrogênio (WOLYNEC, 2003).

O sistema terá então, que assumir um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio representado por E^* , correspondendo a intersecção das curvas anódica do metal e catódica do hidrogênio. Esse potencial é designado de potencial misto, e neste caso, de potencial de corrosão.

A densidade da corrente, referente a esse potencial é designada de densidade da corrente de corrosão e é representada por $i^* = i_a = |i_c|$. A taxa de corrosão determinada a partir

das curvas de polarização é normalmente expressada em A/cm^2 ou suas subunidades mA/cm^2 , $\mu A/cm^2$, ou ainda mm/ano e $mg/dm^2/dia$ (WOLYNEC, 2003).

b) solução aerada

Neste caso a reação catódica é a de redução de oxigênio dissolvido na solução:



O teor de oxigênio na solução, Figura 10, normalmente é pequeno, assim, a densidade de corrente limitante i_L também o será, a intersecção da curva é deslocada e a taxa de corrosão dependerá da velocidade, com que o oxigênio é transportado até a superfície do metal (WOLYNEC, 2003).

Na Figura 10, mostra que a curva catódica i_c corresponde a uma solução aerada e estagnada, a qual apresenta um potencial de corrosão E^* e a taxa de corrosão i^* .

No caso do aumento de oxigênio na solução ou agitação da solução, ou até a aplicação de ambos, haverá o deslocamento da curva i_c para i_{cL} , sem que a curva i_a seja afetada. Assim, o potencial de corrosão sofre aumento para E_1^* e a taxa de corrosão i_1^*

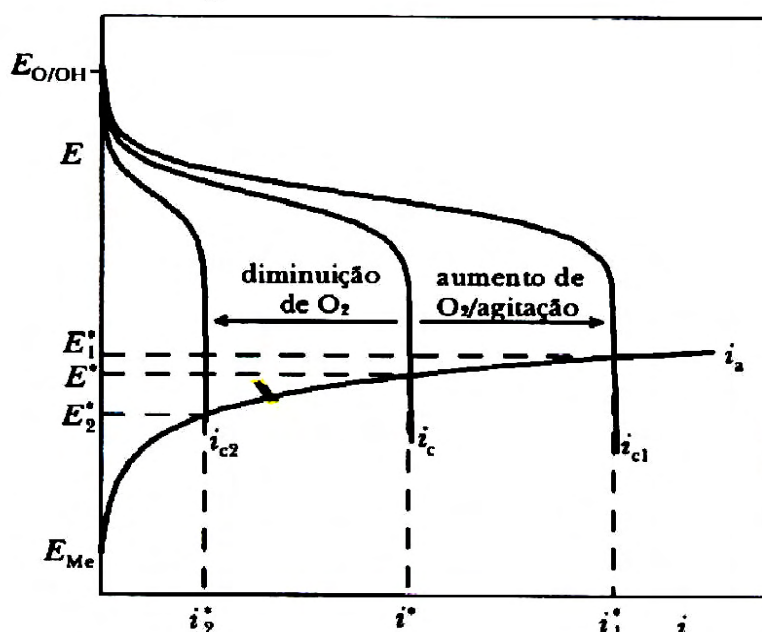


Figura 10: Efeito da variação do teor de oxigênio na solução e da agitação aplicada versus o potencial e da taxa de corrosão.

Fonte: WOLYNEC, 2003.

Em caso da redução do teor de oxigênio, há o deslocamento da curva i_c para i_{c2} e o potencial correspondente de corrosão desloca-se para E_2^* e a taxa de corrosão para i_2 . Assim se observa que muitos são os fatores que afetam as reações de corrosão e, logicamente alteram as características de polarização dos processos de eletrodo.

1.3.4 Passividade - característica dos aços inoxidáveis

A passividade refere-se à perda da reatividade química, experimentada por certos metais em condições particulares do meio no qual se encontram, tornando-se inertes e apresentando, assim, comportamento semelhante aos metais nobres (FONTANA, 1986).

Um metal passivado é o que apresenta em sua superfície uma camada protetora de óxido ou hidróxido extremamente fina, sendo esse filme passivado que separa o metal do eletrólito, de modo que a velocidade de corrosão ou de dissolução do metal (dissolução passiva) torna-se muito lenta, embora a passagem dos elétrons liberados na reação de corrosão não seja totalmente impedida, pois a camada protetora tem características semicondutoras. O metal ativo, contrariamente, é o que está em parte ou totalmente, em contato direto com a solução, ocorrendo eventualmente a formação de uma camada porosa, por precipitação de hidróxidos ou óxidos sobre a superfície reduzindo a velocidade de reação na interface, porém sem protege total do metal. Essa dissolução é, então, dentre outros fatores, função da composição do filme, principalmente da sua solubilidade no eletrólito, ocorrendo diminuição da velocidade de dissolução do material, durante a transição do estado ativo para o passivo (WOLYNEC, 2003; GUEMELLI, 2001).

O cromo é o elemento, que merece maior atenção, já que na presença de oxigênio apresenta a característica de formar uma camada protetora de óxido na superfície, proporcionando, assim, maior resistência às ligas, que contem esse elemento em quantidade adequada que impede o processo corrosivo (WOLYNEC, 2003).

Asami e Hashimoto (2003) atribuíram à concentração de cromo presente no filme da superfície do metal, antes da sua exposição à atmosfera, o grau de resistência dos aços 304, 316, 430 e 444, ao ambiente, em que eles são aplicados. Concluíram que a resistência à corrosão das ligas contendo cromo é devido ao filme passivado composto de óxido de cromo e hidróxidos e que a corrosão do aço inoxidável relaciona-se à quebra desse filme passivante.

Segundo esses autores a resistência ao processo de formação e a estrutura do filme podem ambos, ser modificados por adição de pequenas quantidades de outros elementos como o íon cloreto, ao meio.

A Figura 11 ilustra as curvas de polarização anódicas típicas para metais passivos e ativos, na forma de diagrama de Evans, mostrando que o aumento da densidade de corrente dos metais e ligas ativos implica no aumento de potencial. Contrariamente, os metais passivos apresentam um patamar, cuja densidade de corrente não aumenta mais com o incremento de potencial.

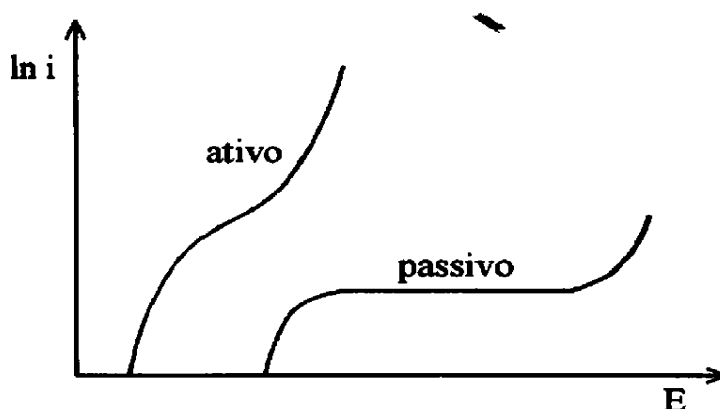


Figura 11: Curvas de polarização típicas anódicas para metais passivos e ativos.
Fonte: GUEMELLI, 2001.

Alguns metais ou ligas são capazes de se passivarem, a partir de um certo potencial, no qual a densidade de corrente anódica, diminui bruscamente, para poucos $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mantendo-se constante. Esse patamar da densidade da corrente, denominado de patamar de passivação, poderá deixar de existir, quando valores elevados de potencial forem aplicados, permitindo ocorrer à reação de evolução de O_2 e/ou transpassivação. A existência desse patamar de passivação auxilia na proteção dos metais da ação corrosiva do meio.

Estudos realizados Weast (1971), apresenta claramente o exposto. O autor mostra as diversas fases de variação da densidade de corrente parcial anódica de um metal passivável em função do potencial (Figura 12), onde o comportamento de um metal ou liga pode ser dividido em três regiões: ativa, passiva e transpassiva, observando, ainda o fenômeno denominado de transição ativo-passivo de um metal.

Weast (1971) referencia ainda, que no momento em que o potencial de um metal é elevado acima de seu valor reversível, o potencial e a corrente normalmente obedecem a Equação de Tafel (13), onde, a densidade da corrente sofre aumento exponencial e em caso do potencial exceder o valor correspondente do equilíbrio entre o metal e seus óxidos, pode-se esperar a formação do óxido ou hidróxido na superfície deste, o que confere proteção ao metal devido ao filme passivado formado, liberando lentamente íons para o meio aquoso.

Após percorrer a região de Tafel (primeira etapa do gráfico), a densidade da corrente atinge um máximo conhecido como corrente crítica a um dado potencial, para então diminuir a um valor mínimo, cujo potencial é denominado de potencial de Flade (E_F) (WEAST, 1971).

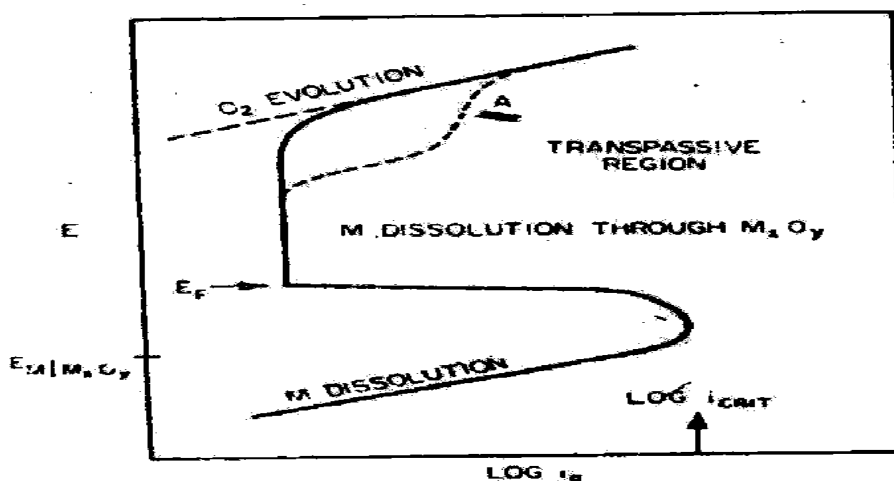


Figura 12: Variação da densidade de corrente parcial anódica de um metal.
Fonte: WEAST, 1971.

Como a i_{crit} depende da difusão dos íons hidroxila para a superfície metálica, ela é função das condições experimentais, podendo apresentar variação com o pH. A comparação de valores de i_{crit} , somente é feita por curvas obtidas nas mesmas condições. Para potenciais superiores ao E_F , a dissolução do metal ocorre à taxa constante, através do filme de óxido passivado. Em potenciais elevados, em meios arejados e neutros, como já comentado, ocorre a evolução do oxigênio, conforme a reação: $4OH^- \Leftrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$

A linha tracejada, mostrada na Figura 12, corresponde ao fenômeno de transpassividade, em que o filme de óxido pode se redissolver parcialmente como íons acima do potencial E_{M/M_xO_y} , isto é os aços inoxidáveis se dissolvem como íons cromato (CrO_4^{2-})

(WEAST, 1971). Segundo Guemelli (2001) é a partir deste potencial, que a densidade da corrente parcial anódica aumenta devido à dissolução transpassiva. Muitas vezes como a dissolução transpassiva não é uniforme, pites podem ser formados, sendo então denominado de potencial de pites, que de acordo com as condições, o valor do potencial de transpassivação poderá ser superior ou inferior ao potencial reversível do eletrodo de oxigênio, o qual limita o domínio da estabilidade da água.

Ocasionalmente, ainda na Figura 12, um segundo valor mínimo para a corrente é observado em A, denominada de passividade secundária, na qual é atribuída ao processo de adsorção elevada de oxigênio, na interface do filme/solução, e que pode ser esperado para a reposição de um óxido de alta valência. No caso a camada passiva, danificada por algum motivo, ela tende a se restabelecer rapidamente, repassivando-se quando é então formada a camada protetora auto – selante.

A passivação dos aços inoxidáveis está, assim, diretamente relacionada à composição química da liga, às condições da superfície e à natureza do meio eletrolítico. O estado da superfície do metal deve ser de completa isenção de qualquer contaminação, enquanto que o meio de exposição deve ser oxidante. Quando a camada passiva é destruída e, em paralelo, as condições do meio forem desfavoráveis para a repassivação, poderá ocorrer corrosão com taxa elevada, até mesmo superior à do aço carbono (FONTANA, 1986; GUEMELLI, 2001).

A perda da passividade é o marco do início da corrosão e pode ocorrer quando fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos produzem a “remoção” da película passiva. Este fato pode ocorrer principalmente, se a película passivante apresentar locais anódicos fracos, que podem se desenvolver na ausência do agente oxidante na solução. Pontos fracos no óxido podem originar-se de falhas no metal base, ou ainda podem ser originados pelo meio como, por exemplo, a presença de íons Cl^- , em solução. Segundo a teoria da película de óxido, o cloreto pode penetrar através dos defeitos existentes nas películas de óxido com maior facilidade que os outros íons, ou ainda se dispersar coloidalmente na película de óxido aumentando sua permeabilidade (RAMANATHAN, [19--]).

A Figura 13 mostra curvas de polarização exibindo possibilidades de quebra do filme passivado. Observa-se, que no potencial E' pode ser formado um pite. Tal ocorre quando a concentração de cloreto, em um poro é mais elevada que a concentração em outra parte da superfície, proporcionando o ataque. A curva de polarização A, apresenta elevação do

potencial, e a corrente se mantém constante, ocorrendo formação do filme passivado comportamento este desejado para a maior parte da superfície de uma amostra sem corrosão.

A curva *B*, entretanto, de potencial inferior a curva *A* sofre um aumento progressivo de corrente e a explicação mais provável, para este fato, é que o cloreto tenha rompido o filme passivo facilitando à corrosão da liga. Na curva *C*, por sua vez, à medida que a corrente aumenta implica em leves incrementos de potencial, não havendo condições de formação um filme passivo. No caso da concentração, correspondente a toda área *B* ($E' > E_b^B$) resulta, na dissolução geral do metal, enquanto que para a área correspondente a curva *C* ($E_b^C < E_f$) o metal não pode sofrer passivação. Assim, a extensão e a maneira de quebra do filme depende do potencial, tempo e dos ânions presentes, particularmente os íons agressivos como os haletos (WEAST,1971).

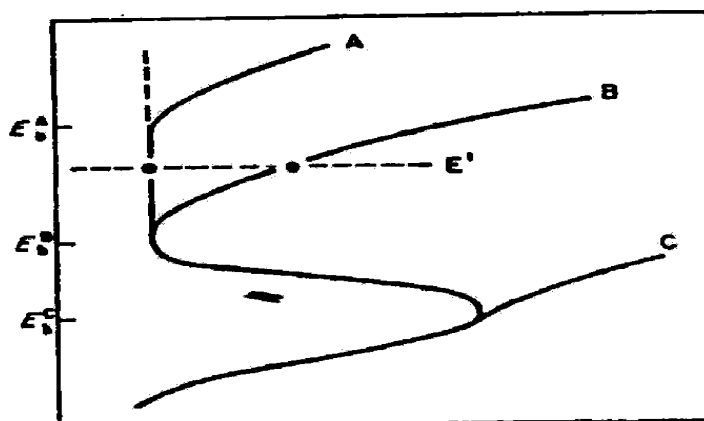


Figura 13: Diagrama das curvas de polarização e os potenciais E_b^A , E_b^B , E_b^C relacionados aos aumentos da concentração de cloreto.

Fonte: WEAST, 1971.

Os íons Cl^- , quando presentes em solução aquosa, tem a propriedade de se adsorvem sobre a superfície metálica competindo com o oxigênio ou OH^- , e uma vez em contato como metal, esse íon Cl^- , favorece a hidratação dos íons metálicos facilitando, assim a dissolução. A quebra da passividade, por Cl^- , pode ocorrer localmente em pontos preferenciais, determinados pelas heterogeneidades da estrutura da película passiva e pela espessura (RAMANATHAN, [19--]).

Daí um teor mínimo de 12% de cromo é necessário, para que a camada passivada possa ser percebida e a partir desse valor, acredita-se que sua estabilidade aumente. Outros elementos também podem ser introduzidos na liga como: molibdênio, nióbio, titânio e tântalo, proporcionando melhoria de sua resistência à corrosão ou das suas propriedades mecânicas, porém, o cromo e o níquel são os elementos fundamentais dos aços inoxidáveis que aumentam a sua resistência à corrosão (PANOSSIAN, 1993; TEBECHERANI, 2003).

1.3.5 Aço inoxidável – suscetibilidade à corrosão

Os metais ou ligas, de modo geral, estão sujeitos à corrosão, principalmente quando o meio é agressivo. O aço inoxidável AISI 304, por exemplo, embora considerado muito resistente, quando presente em meios contendo agentes corrosivos tais como cloreto, pode sofrer corrosão localizada do tipo pite. Por outro lado, a presença de microrganismos também pode influenciar o processo corrosivo, devido à ação indutora dos produtos resultantes de seu metabolismo (GENTIL, 2003).

1.3.5.1 *Corrosão localizada*

O pite é uma forma extrema de corrosão localizada, de natureza eletroquímica, ou seja, quando uma liga ou metal está em contato com uma solução que contém íons cloretos ou outros haleto, quantidades pequenas do material podem ser removidas de certas áreas, produzindo cavidades na superfície. Estas cavidades podem ter início através de um núcleo do tamanho de dois ou três átomos e dependendo de certos fatores, podem aumentar e comprometer toda a estrutura (OLIVEIRA; FALLEIROS, 2004). Geralmente o metal nesse processo apresenta regiões da superfície que permanece sem ataque ou ligeiramente atacada (RAMANATHAN, [19--]).

Características como as inclusões macroscópicas e microscópicas, bordas com rebarbas, revestimentos descontínuos, fendas, entre outras, introduzidas nos metais durante a sua manufatura, podem ser pontos preferenciais para que a corrosão localizada ocorra. Variações no pH, oxigênio dissolvido, ou íons metálicos, entre duas regiões em um meio aquoso que circunda um metal podem dar origem à formação de áreas anódicas e catódicas sobre a superfície metálica e, assim, aumentar as velocidades de corrosão das regiões anódicas (RAMANATHAN, [19--]).

Yang e Luo (2000) investigaram os efeitos do hidrogênio (H^+) na quebra do filme passivo formado na superfície do aço inoxidável AISI 304, aplicando a polarização potenciodinâmica cíclica. Os autores revelaram que o H^+ diminui o potencial de ruptura do filme passivado bem como o potencial de proteção indicando que o H^+ pode aumentar para esse aço suscetibilidade à corrosão por pite. Este fato foi confirmado através dos testes de imersão e medidas potenciodinâmicas, que demonstraram que o H^+ no filme passivado aumenta a densidade de pites e reduz o tempo para a ruptura do filme. A densidade de pites aumenta com o aumento da densidade de corrente de H^+ . Inicialmente há a ruptura do filme e a seguir o hidrogênio tende a deter o processo de repassivação.

Esses autores relatam ainda que corpos de provas imersos em solução contendo 100 ppm Cl^- , e submetidos a um potencial de $300mV_{SCE}$, não apresentavam quebra do filme, quando a densidade era de $1 mA/cm^2$ ou inferior. Entretanto, quando a corrente aplicada foi alterada para $2 mA/cm^2$ ou qualquer outro valor superior a este, a quebra do filme passivado iniciou após um período do tempo de iniciação do pite, indicando um decréscimo do tempo de início da ruptura do filme com o aumento da densidade de corrente aplicada. Estudaram ainda corpos de provas sem e com aplicação de corrente ($2mA/cm^2$) imersos em distintas concentrações cloreto. Os corpos de provas, em solução contendo 3250ppm Cl^- ou inferior, sem aplicação de corrente e submetidos a um potencial de $300 mV_{sce}$ não apresentaram quebra do filme passivado. Assim, nestas condições 3250ppm Cl^- é o valor crítico.

Quando aos corpos de provas foi aplicada uma densidade de corrente de $2 mA/cm^2$ a quebra do filme foi observada para uma solução contendo apenas 100 ppm Cl^- , indicando deste modo que a concentração crítica de cloreto decresce com o aumento da densidade da corrente aplicada ou com a quantidade de H^+ .

Quando a corrente aplicada foi de $10 mA/cm^2$ e a concentração crítica de cloreto foi de 20 ppm, indicando que um decréscimo da concentração de cloreto também indica que o hidrogênio promove o processo de ruptura do filme passivado. Logo a concentração de pites aumenta com o aumento da densidade de corrente de hidrogênio aplicada. O hidrogênio diminui o tempo de início da corrosão por pite. Inicialmente ocorre a quebra do filme passivado e o hidrogênio segura o processo de repassivação. A concentração de cloreto na solução decresce com o aumento do H^+ .

Oliveira e Falleiros (2004) puderam identificar dois tipos de potenciais: o potencial de proteção ou passivação, abaixo do qual nenhum pite é formado ou propagado e o potencial de nucleação, acima do qual há a formação de pites.

O desenvolvimento dos pites parece se processar de modo catalítico, e, embora a perda de massa possa ser insignificante, gera uma corrosão extremamente insidiosa, pois, muitas vezes, um pite pode se desenvolver a tal ponto, podendo até inutilizar um equipamento, perfurando-o (GELLINGS, 1976).

A corrosão por pites do aço inoxidável tem sido extensivamente estudada por diversos métodos e técnicas na busca de melhor entendimento da ocorrência desse tipo de corrosão.

Guemelli (2001), cita que a despassivação anódica por pites está diretamente relacionada com as interações específicas entre certos ânions agressivos presentes no eletrólito e o filme passivo. Em meios contendo ânions agressivos o aço inoxidável AISI 304 podem corroer-se localmente apresentando pites facilitado por esse agente agressivo, que consegue romper o filme passivo da superfície, penetrando no material (Figura 14).

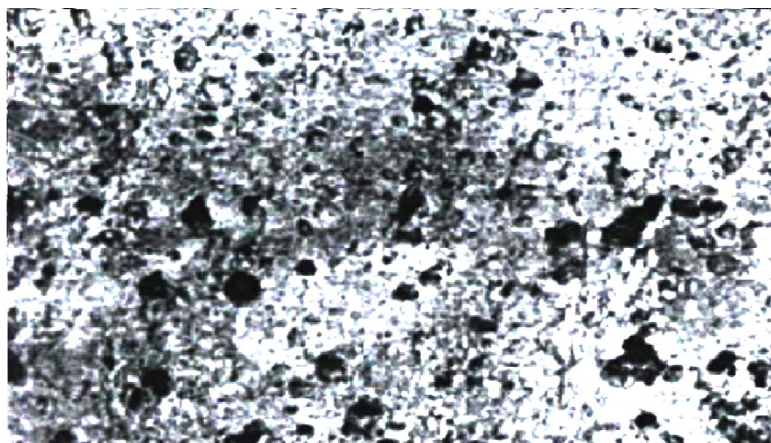


Figura 14: Corrosão por pites do aço inoxidável, sob ação da água marinha.
Fonte: GELLINGS, 1976.

Segundo Oliveira e Falleiros (2004), na etapa de crescimento do pite, o metal fica em contato com a solução de caráter ácido, conforme a reação (17).



Como o pH é baixo nesse potencial aplicado, o metal se oxida, segundo a reação:



Os elétrons formados são, então consumidos na vizinhança do pite em reação de redução, como a da redução de oxigênio formando OH, representando o consumo de elétrons produzidos pela oxidação do metal: $4e^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ (19)

O íon metálico formado atrai o haleto, carga negativa, da solução, causando a queda do pH, consumindo, conseqüentemente cada vez mais o metal presente na liga, deste modo tornando o crescimento do pite autocatalítico. A Figura 15 é um diagrama esquemático de como acontece a dissolução do metal com a conseqüente hidrólise e a formação de óxidos e hidróxidos. Concomitante, ocorre uma acidificação local com excesso de íons H^+ , que atraem os íons da carga oposta (Cl^-) para a devida neutralização do ambiente.

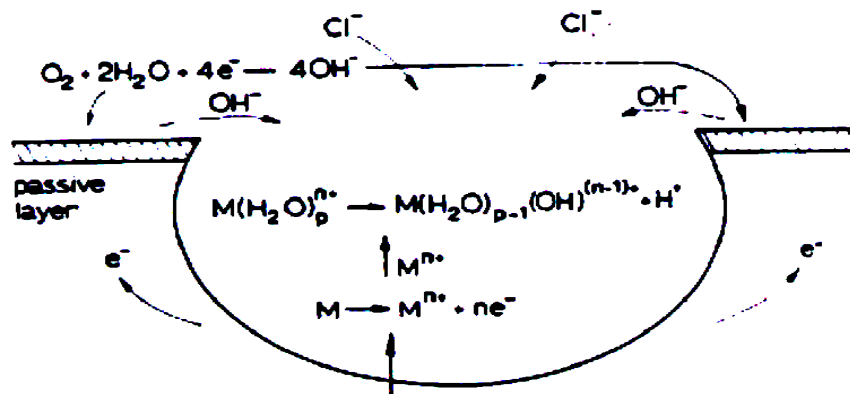


Figura 15: Representação da corrosão localizada por pites e as respectivas reações
Fonte: GELLINGS, 1976.

É importante comentar, ainda, que a extensão da corrosão é função da capacidade dos íons de se deslocarem através de uma fase aquosa e participarem de reações químicas (NISHIMURA; KUDO 1988).

Nishimura e Kudo (1988) estudaram a quebra do filme formado em testes potencioestáticos para o aço AISI 304 e o AISI 316 em soluções de 1kmol/m^3 e em solução de

0,5 kmol/m³ NaCl à potencial constante de 0,86 V/SHE para o AISI 304 e a 1,03 V/SHE para o AISI 316, potenciais estes mais elevados que seus potenciais críticos na mesma solução.

Observaram, que o fenômeno de formação de um pite ocorre na superfície de aço inoxidável AISI 304 e 316, em três estágios: incubação do pite, nucleação do pite e crescimento ou desenvolvimento do pite, cuja representação esquemática está na Figura 17.

O período de incubação ($0 < t < t_i$) é quando o pite acontece abruptamente até o tempo t_i . Ou seja, o tempo de continuação desse ataque até o local mais afastado da superfície do filme, que está em contato com o líquido e formando uma cavidade por ataque de íons cloreto, como esquematizado na Figura 18. O valor de t_i é dependente da natureza da ligação água e o filme passivado, porém não da espessura do filme.

O segundo período representa a nucleação do pite ($t_i < t \leq \tau$), que continua até o filme passivado ter sido completamente penetrado pelo íon cloreto. O terceiro período caracteriza-se pela exposição da superfície nua do metal à solução. Neste local rapidamente o pite se desenvolve e a possibilidade de repassivação é relativamente pequena.

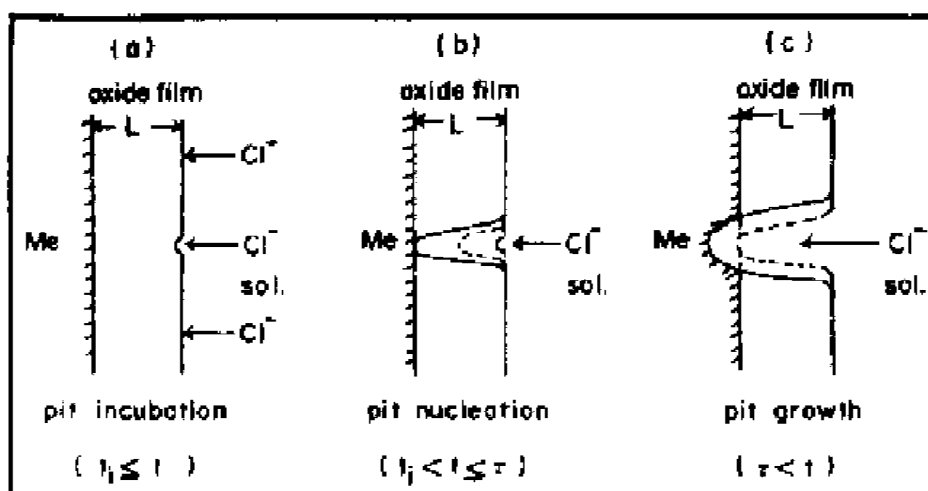


Figura 16: Representação do mecanismo de ruptura do filme passivado para o aço inoxidável AISI 304 e AISI 316.

Fonte: NISHMURA e KUDO, 1988.

Thierry e Zou (1997), realizaram estudos onde utilizaram a técnica de microeletrodo, para a simulação do ataque de corrosão localizada, já que o tamanho destes pode ser

controlado e a corrente anódica-catódica é originada do local ativo. Através do controle dopotencial da corrente e a composição do eletrólito que circunda o microeletrodo. O ataque por pite foi simulado, podendo-se assim estudar os vários parâmetros como a função do molibdênio na dissolução de ligas ferro-cromo. Os autores relatam ainda que, quando o pite ocorre a distribuição de corrente na superfície não é uniforme, indicando que a frequência depende da distribuição da corrente na vizinhança de diferentes locais corroendo próximos da parte passivada da superfície.

Neste estudo, Thierry e Zou (1997) concluíram que, somente dados qualitativos da impedância podem ser obtidos durante o crescimento do pite, enquanto que uma determinação exata da cinética das diferentes constantes de tempos é muito difícil, devido às mudanças nos parâmetros geométricos e na condutividade usada na relação entre o potencial anódico-catódico da solução, a densidade de corrente, e as condições não estacionárias durante o crescimento do pite. Concluíram então que, as interpretações possíveis quando da corrosão por pites, são as relacionadas à distribuição da corrente, as mudanças no tamanho e profundidade do pite e as mudanças de condutividade.

Este tipo de corrosão, ocorre mais freqüentemente, em peças imersas em água de mar, devido ao estado da superfície da peça, a aeração, a composição do eletrólito, já que neste caso, a concentração de sal dissolvido está ao redor de 3,5%, logo apresentam elevada condutividade, podendo causar corrosão muito séria, quando comparada com as águas superficiais TEBECHERANI (2003).

É importante considerar também, que, embora a água do mar seja considerada muito corrosiva, encontra-se nela, além de íons agressivos, outras substâncias as quais muitas vezes dificultam o processo de degradação do metal, como os materiais orgânicos (DREW, 1979).

Duquette (1990), comenta em seu trabalho o experimento que envolveu a exposição do aço inoxidável AISI 304 L à uma solução de 0,5N de NaCl a temperatura ambiente. A adição de cloreto à solução a pH de 5,0 e concentração variando de 20 a 60 mg/l, resultou em uma significativa mudança no potencial de corrosão na direção ativa.

Este trabalho sugere, ainda, que a taxa de propagação da corrosão localizada deve aumentar, à medida que se eleva o teor de cloreto de 20 para 60 mg/L. Em caso de presença de ranhura na superfície do metal, ocorre redução do número de pites, porém a profundidade

deles é aumentada. Paralelamente, análises da cinética de crescimento do pite sugerem que, quando os pites são pequenos, a taxa de crescimento desse pode ser controlada por difusão dos produtos de corrosão através do volume da fase líquida, porém quando pites são mais profundos, o mecanismo de controle muda, pois o crescimento dos pites é controlada por difusão do cloreto através do filme sólido ou semi-sólido na parede do pite.

O início desse tipo de corrosão, como já comentado, pode ter várias causas tais como: dano mecânico, deposição de impurezas, presença de substâncias diversas, locais de trabalho aquecido entre outros, não sendo de fácil interpretação. O autor concluiu que a densidade do pite decresce significativamente, enquanto que o tamanho é rapidamente aumentado para soluções de 20 a 60 mg/L de cloreto dissolvido, respectivamente.

Azambuja, Martini e Arens (1999), investigaram o efeito do transporte de massa e a influência do cloreto sobre o perfil voltamétrico do aço inoxidável AISI 304, em solução de acetato de sódio 1 M e pH 5, utilizando um eletrodo rotatório de disco. Foi investigada também a influência da concentração de ânions agressivos sobre os processos, que levam à passivação do aço 304, através de experimentos de voltametria cíclica em acetato de sódio 1M, com pH 5, com eletrodo parado, velocidade de varredura do potencial igual a $0,010V.s^{-1}$ e concentração de cloreto variando de 0,10 a 0,30 M. Os autores concluíram que durante a passivação do aço inoxidável AISI 304 em acetato de sódio 1 M de pH 5, formam-se dois filmes, de composição diferentes. Para potenciais baixos, o filme apresenta-se rico em hidróxidos ou óxidos de Cr(III), e independem da composição do meio ou da rotação do eletrodo, mostrando, assim, um processo de oxidação em fase sólida. Ao aumentar o potencial, esse filme sofre dissolução parcial pela oxidação do Cr (III) a íons CrO_4^{2-} originando uma fase enriquecida em hidróxidos ou óxidos de ferro de valência mista. Essa nova fase pode sofrer influência da composição do meio, permitindo a corrosão por pites na presença de cloreto, acima de uma concentração crítica de 0,15 M.

A indústria nuclear é outro segmento em que a avaliação dos processos corrosivos em circuitos de água pura para geração de vapor se torna importante, pois os produtos procedentes da corrosão podem ser transportados até o reator, onde eles se tornam radioativos e seu acúmulo pode colocar em risco as operações do equipamento. A presença de radioatividade impossibilita paradas periódicas do circuito com fim de realizar a manutenção. Por outro lado, este ramo industrial exige alguns dias nessas paradas periódicas, de modo que

os níveis de radiação se tornem apropriados e permitam a segurança necessária para a operação do reparo. Os aços inoxidáveis comumente empregado nos circuitos de água pura em estações nucleares são o AISI 304 e AISI 347. Estes aços inoxidáveis são suscetíveis à corrosão por pites em meios aquosos contendo cloreto. Em alguns casos, visando aumentar a resistência à corrosão torna-se necessária a adição de inibidores ao eletrólito promovendo, então, o aumento da vida útil do equipamento.

Alentejano e Aoki (2004), estudaram a eficiência de oxianions de tungstênio e molibdênio como inibidores para o aço inoxidável AISI 304 em água pura desaerada, típica de circuitos de reatores nucleares para a produção de vapor em presença e ausência de íons cloreto, já que, são poucos os experimentos que apontam os oxianions como inibidores de corrosão para aços inoxidáveis. Para tal, técnicas eletroquímicas foram aplicadas como: monitoramento de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica ou, ainda, curvas de polarização cíclica à 90°C ou sob temperatura ambiente, utilizando eletrodos de discos estáticos e em rotação. Estes experimentos foram realizados em água pura sem NaCl e na presença de 200ppm de NaCl (cloreto de sódio) na presença de 10^{-4} e 10^{-3} M molibdênio de amônia $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ou tungstato de sódio $(\text{Na}_2\text{WO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ e na ausência destes.

A adição de molibdato e tungstato aumentou a qualidade da camada passivada em água pura em ambas às temperaturas do aço AISI 304, porém a 90°C foi observado que o potencial de circuito aberto apresentou-se mais negativo que a temperatura ambiente. Na presença de íons cloreto os inibidores de corrosão aumentaram o potencial de corrosão para valores mais positivos. O aumento do potencial do pite ocorreu por incremento das concentrações de tungstato e molibdato. Por outro lado o aumento de temperatura implicou em um decréscimo do potencial de pite, devido ao decréscimo da eficiência do de oxianions com o aumento de temperatura. O molibdato mostrou melhor ação inibidora de corrosão por pite, que o tungstato, para o AISI 304, em água pura contendo cloreto (200ppm), principalmente a temperaturas superiores à 90°C.

O estudo realizado por Cabral (2000), dentro da construção cívil, menciona também que a corrosão causada pela ação do cloreto sobre o aço imerso no concreto, pode ser também explicada por três teorias, podendo ser estendidas também a outros processos corrosivos observados em outros meios:

a) teoria do filme óxido – os íons cloreto conseguem penetrar através dos poros e defeitos do filme de óxido passivante, muito mais facilmente que outros agentes agressivos, tais como SO_4^{-2} , em função de seu pequeno raio atômico;

b) teoria da adsorção – aparentemente os íons cloreto podem ser adsorvidos na superfície do metal competindo com o oxigênio dissolvido e com os íons hidroxila. Os íons cloreto podem promover a hidratação do metal, facilitando a sua dissolução;

c) teoria do complexo transitório – neste caso, os íons cloreto podem competir com as hidroxilas, pelos íons de ferro produzidos no processo de corrosão, para formar produtos de corrosão solúveis, denominados de complexos transitórios.

Diante do exposto anteriormente, a corrosão por pites é considerada uma das formas mais perigosas, e neste tipo de ataque, a quantidade de material afetado não apresenta relação com o tamanho da destruição, e os pites podem ocorrer em pontos isolados da superfície metálica passiva, ou ainda propagarem-se para o interior do metal, formando túneis microscópicos. (GALVELE, 1979).

Experimentalmente, a profundidade dos pites varia segundo uma distribuição gaussiana, indicando que a expectativa de vida média de uma peça é dada pela profundidade média do pite, que será menor, quando maior número de pites, ou, sob outras condições constantes em que poderá envolver uma grande área total. Deve-se ter cuidado ao tecer conclusões baseadas no aparecimento de pites em experimentos utilizando peças de metal, pois estas apresentam área muito pequena quando comparada à área do próprio equipamento em observação (GELLINGS, 1976).

A corrosão por pites e por frestas, geralmente, são discutidos juntos, pois apresentam processo de desenvolvimento e propagação semelhante. A fresta transforma, um local obstruído, em um sítio de corrosão localizada, porque no interior da fresta se consome todo o oxigênio disponível formando OH^- , de carga negativa. Para a neutralização desta carga, se acredita, que os íons H^+ migrem para a fresta. A presença de íon Cl^- , entretanto, possibilita a formação de ácido clorídrico, facilitando a dissolução do filme do aço inoxidável de forma autocatalítica. (PARKINS, [19--]).

A Norma G 46-94-ASTM apresenta as diferentes formas de pites (Figura 18), que podem ocorrer. É difícil caracterizar uma cavidade formada, pois esta poderá apresenta-se em

forma de placas, alvéolo ou pites. É, entretanto importante determinar as dimensões dessas cavidades, possibilitando avaliar a extensão do processo corrosivo.

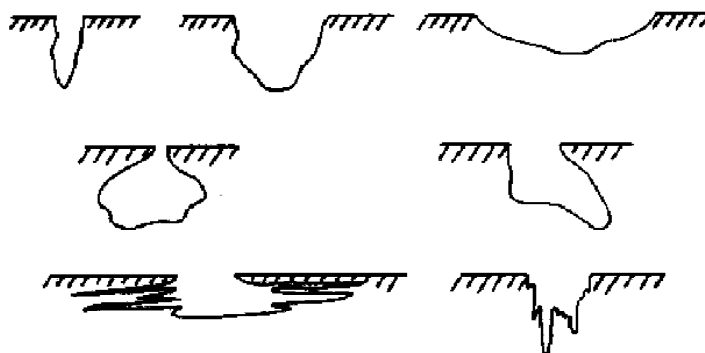


Figura 17: Formas de pites
Fonte: Norma ASTM G46-94.

Segundo a Norma ASTM G46-94 e Gentil (2003), em presença de pites, é aconselhável considerar: o número deles por unidade de área; o diâmetro e profundidade. Os dois primeiros valores são facilmente determinados, sendo necessária à devida limpeza. A profundidade, por sua vez, pode ser determinada com auxílio de microscópio (focalizando com o micrometro, inicialmente, a região no fundo do pite e, em seguida, a região na superfície não corroída do material). A distância entre os dois níveis focados representará a profundidade do pite. A primeira forma de medida pode ser aplicada para as várias formas de pites em estado mais avançado, já as outras duas sofrem restrições para algumas formas.

Usualmente, sugere-se medir o pite de maior profundidade ou conseguir o valor médio entre, por exemplo, cinco pites com maiores profundidades. À relação entre o valor do pite de maior profundidade (P_{mp}) e o valor médio (P_M) dos cinco pites mais profundos dá-se o nome de fator de pite ($F_{píte}$), tendo-se, então:

$$F_{píte} = P_{mp} / P_m \quad (20)$$

Deste modo, quanto mais esse fator $F_{píte}$ se aproximar de 1 (um), maior será a incidência de pites com profundidades próximas (GENTIL, 2003).

1.3.5.2 Corrosão causada por produtos metabólicos dos microrganismos

A vida microbiana também pode afetar muitos processos industriais. A natureza do microrganismo e, em particular a natureza do processo industrial é que definirão o caráter benéfico ou prejudicial para o seu desenvolvimento.

Uma única célula microbiana não apresenta perigo, entretanto quando se pretende a reutilização de uma fonte de água, que oferece condições ótimas de temperatura e pH, acompanhados da abundância de nutrientes, como matéria orgânica e sais inorgânicos, precauções devem ser tomadas, diante da possibilidade da criação de um ambiente favorável ao rápido desenvolvimento desses seres (DREW, 1979).

A multiplicação dos microrganismos dá origem às colônias, em cuja massa celular se agregam nutrientes, resíduos e também outros microrganismos, formando o então denominado biofilme, onde as células microbianas crescem e tem vantagens de sobrevivência, comparada com aquelas fora do biofilme. Os biofilmes são ecossistemas microbiológicos complexos envolvidos em uma matriz de polímeros orgânicos, aderidos a uma superfície (GUEMELLI, 2001; CHARACKLIS, 1989).

O biofilme contém proteínas, lipídeos, fosfolipídeos, carboidratos, sais minerais e vitaminas, os quais formam uma espécie de crosta, debaixo da qual os microrganismos continuam crescendo, formando um ambiente propício para outros tipos de microrganismos e, também, oferecendo proteção quanto à ação de agentes físicos ou químicos, como os utilizados em procedimentos de higienização. Importante comentar que os sanificantes utilizados em indústrias são aprovados em testes laboratoriais, conforme o método de uso indicado pelos fabricantes. Nestas condições não há formação das substâncias de glicocalix que é a associação de proteínas e aos glicosídeos, presentes nas células animais em geral e fundamental para o processo de aderência (MACÊDO, 2000).

Segundo Lomander et al. (2004), a maior possibilidade de sobrevivência dos microrganismos é atribuída à formação dessa matriz de exopolissacarídeos que envolve o biofilme, protegendo-o também do ataque de sanitizantes, por outro lado, bactérias no biofilme não apresentam vida mais longa. É durante o crescimento desses microrganismos que é formada uma matriz de exopolissacarídeos, para ancorar a célula na superfície. O aumento de resistência desse biofilme diante de um sanitizante não é devido à

impermeabilização, mas antes é atribuído à limitação da taxa de transferência de massa no gel semelhante ao exopolissacarídeos, em combinação com enzimas detoxicantes liberadas das células das bactérias.

Lomander et al. (2004), avaliaram o impacto do cloreto em biofilmes desenvolvidos em superfície polida e com ranhuras do aço inoxidável AISI 316. Para tal, biofilmes de *Escherichia coli* foram desenvolvidos sobre a superfície desse aço AISI 316. Amostras do metal com o biofilme em desenvolvimento foram retiradas a partir de 3, 6, 12, 24 e 48 horas. Após as superfícies foram imersas em água deionizada ou soluções de 50 ou 200 ppm de cloreto respectivamente. Foi observado que para crescimento em diferentes tipos de superfície se faz necessário no mínimo 6 horas de contato.

O crescimento do biofilme, cobrindo a superfície, se deu de 12 a 24 horas, sugerindo assim que a limpeza da superfície do aço deva ocorrer entre 6 a 12 horas, para organismos como *E.coli*. Foi também constatado que o tratamento com cloreto inibe o desenvolvimento do biofilme. Uma solução de 200 ppm de cloreto foi necessária para reduzir a viabilidade do filme. Biofilmes jovens destacaram-se da superfície quando da aplicação de solução com 200ppm de cloreto. Filmes envelhecidos permanecem com ou sem tratamento de cloreto na vizinhança das ranhuras. Já nas superfícies com ranhura o tempo de aderência foi inferior a 24 horas. A porção do filme que permaneceu aderida a superfície pode ser proveniente do filme que cresceu na vizinhança da ranhura, ao longo da ranhura ou até mesmo cobrindo a mesma, demonstrando, assim que as ranhuras são locais propícios para o desenvolvimento de biofilmes.

A medida que o biofilme vai aumentando a espessura, cria condições de outros microrganismos como algas e plânctons aderirem ao mesmo, principalmente as aeróbias (GUEMELLI, 2001; CHARACKLIS, 1989).

A natureza eletroquímica da corrosão por microrganismos é a mesma estabelecida por Evans (1960 apud VIDELA, 1981, p. 1), para o processo de corrosão de metais. “Em todos os casos, encontra-se uma zona anódica onde um processo de oxidação se efetua, com a dissolução do metal (corrosão), enquanto que a correspondente reação catódica transcorre simultaneamente, na zona do cátodo”. Ocorrendo a participação ativa do microrganismo, sem a modificação da natureza eletroquímica do fenômeno.

Os microrganismos participam do processo de corrosão através da produção de substâncias corrosivas, originadas do seu desenvolvimento ou metabolismo, as quais podem ter natureza química diversa, como: ácidos, álcalis, sulfetos entre outros, transformando, assim o meio originalmente inerte em agressivo. Em um segundo momento, a presença desses materiais causa a formação de pilhas em zonas localizadas (VIDELA, 1981; ENGLERT, 1997). Este é outro tipo de corrosão localizada com formação de pites ou frestas causada pelos produtos do metabolismo dos microrganismos. É o tipo de corrosão provocada pela presença de bactérias, fungos e leveduras em meios que contenha nutrientes como fósforo, nitrogênio, enxofre, potássio, cálcio, magnésio, entre outros.

Marshall e Sout et al. (1971 apud MACÊDO, 2000), ressaltam que o processo de adesão dos microrganismos ocorre em duas fases. Na primeira, o processo é ainda reversível, pois o processo de adesão do microrganismo na superfície ocorre graças às forças de Van der Waals e à atração eletrostática. A segunda envolve a interação física da célula com a superfície por meio do material extracelular de natureza polissacarídea ou protéica produzida pela bactéria, e conhecida como glicocalix. O glicocalix produzido após a adesão superficial, adere o peptídeoglicano das bactérias gram positivas e a parte externa da membrana das Gram negativas.

Le Chevalier, Babcock e Lee (1988 apud MACÊDO, 2000, p. 392) relatam que: “pesquisas mostram que os microrganismos quando aderidos às superfícies metálicas apresentam de 150 a 3000 vezes, maior resistência comparados aos não aderidos, quando submetidos à ação do ácido hipocloroso”.

Dentre os microrganismos que podem participar da formação do biofilme e que podem gerar problemas de saúde ou de ordem econômica encontram-se: *Pseudomonas auruginosa*, *Pseudomonas fragi*, *Pseudomonas fluorescens*, *Micrococcus sp* e *Enterococcus faecium*. (BENTO, 2001; CHARACKLIS, 1989) Dentre os patogênicos podem ser citados: *Listéria monocytogenes*, *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella thyphimurium*, *Escgerichia coli O157:H7*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus* (MACÊDO, 2000).

Este processo corrosivo pode também ocorrer em sistemas e estruturas metálicos que estão em constante contato com materiais orgânicos como tubulações enterradas, tanques de armazenamento, sistemas de refrigeração ou até mesmos em tubulações e tanques de armazenamentos de líquidos resultantes do processo produtivo de alimentos.

Costa (1999 apud MACÊDO, 2001 p. 395) utilizou chapas de aço inoxidável AISI 304, em seu estudo demonstrou que “*Pseudomonas fluorescens*, com apenas 8 horas de contato, atinge valores na ordem de 10^5 UFC/cm² na superfície dos chapas”, o que não foi muito diferente do crescimento que Berriel (1993) encontrou no desenvolvimento de *Pseudomonas auruginosa* sobre o aço carbono.

O desenvolvimento da corrosão microbiana ocorre quando o material metálico entra em contato com um eletrólito que contem microrganismos, proporcionando, assim uma âncora para o desenvolvimento de hifas e esporos fúngicos, de biofilme e dos produtos de corrosão na sua superfície (GUEMELLI, 2001).

O crescimento do biofilme dificulta a difusão de oxigênio e de nutrientes para a base do biofilme, na interface com o substrato, criando condições de sobrevivência adversa nessa região. Os microrganismos mortos ainda fazem parte do biofilme contribuindo na formação da barreira que se constitui o biofilme. O desprendimento de parte ou de até todo esse biofilme (Figura 21), devido ao movimento do líquido, pode levar partes do mesmo para as áreas livres que posteriormente são colonizadas, por novos microrganismos, conforme também estudo desenvolvido por Lomander et al. (2004).

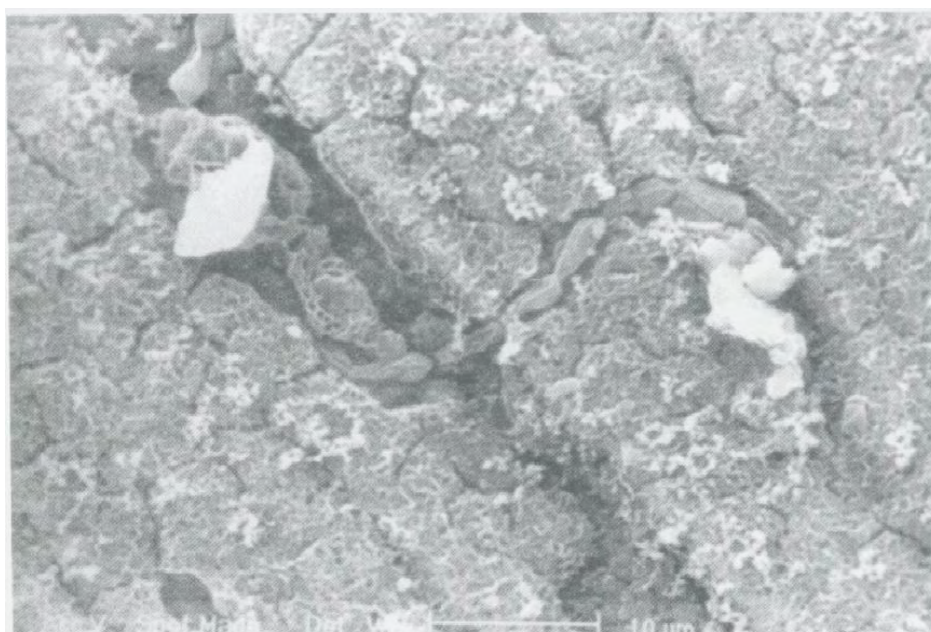


Figura 18: Esporos de fungos e produtos de corrosão resultante do ensaio de imersão do metal em solução de agar-agar e óleo diesel.

Fonte: ENGLERT, 1997.

O desenvolvimento de biofilmes é dependente da influência de certos parâmetros operacionais como a temperatura, pois aquelas ao redor de 40°C são as mais propícias para o crescimento de certos microrganismos que contribuem para a formação de biofilme, enquanto que as mais elevadas, são as que tendem impedir o desenvolvimento desses, com exceção das termófilas que resistem temperaturas de 60°C ou mais.

A renovação da solução é também importante, pois garante os nutrientes às bactérias, e quando a velocidade do fluxo é baixa, o filme formado é menos espesso. Para fluxos de alta velocidade ao contrário, propiciam a formação do biofilme mais denso e mais aderente. O motivo parece estar relacionado com a renovação de nutrientes, que seria limitado com baixas velocidades de fluxo.

A corrosão microbiológica pode ser acelerada pela formação de ácido. Certos microrganismos podem formar produtos metabólicos ácidos, responsáveis pela diminuição do pH do meio, como é o caso com fungos e leveduras, que se desenvolvem bem a pH próximo de 5,0, formando ácidos orgânicos de baixo peso molecular (ENGLERT, 1997).

A corrosão localizada por pite pode progredir aceleradamente, quando coberta por biofilmes devido a barreira, constituída por essa película, dificultando a troca de íons entre a superfície metálica e o meio líquido. O biofilme retém os microrganismos, logo os produtos metabólicos resultantes colaboram para a diminuição do pH, e os microrganismos remanescentes diminuem o oxigênio disponível nesses locais, possibilitando, também, o surgimento de pilhas (ENGLERT, 1997; GUEMELLI, 2001).

A pesquisa conduzida por Gundersen et al. (1991), avaliou o comportamento de aços inoxidáveis; 254 SMO (utilizado em tubos condensadores de plantas de dessalinização), SIS 2343 (sem correspondência para AISI), quando imersos em água do mar clorada continuamente e intermitentemente e o efeito do potencial do eletrodo, bem com a atividade das bactérias. Eles também consideraram que o cloro é um agente altamente agressivo, podendo proporcionar o ataque ao aço inoxidável das torneiras. Daí, a necessidade de se determinar a menor concentração de cloro necessária para prevenir ou reduzir o crescimento microbiológico na água do mar e impedir a corrosão do metal.

Desse estudo concluiu-se que, durante a cloração contínua da água do mar com 0,1 ppm de cloro residual, ou até mesmo durante a cloração intermitente com 1 ppm por 30

minutos por dia, inexistiu ou até muito baixa atividade bacteriana foi observada sobre nas espécies de aço inoxidáveis expostos durante o período de três meses. A atividade bacteriana foi praticamente zero durante a cloração e um rápido crescimento de bactérias mortas aderidas à superfície do metal tomou lugar. Não foi observada corrosão em nenhum dos materiais para concentrações de até 0,2ppm de cloreto, porém, em concentração de 100ppm, pites com profundidade de 50 μ m foram observados no aço SIS 2343 após 5 semanas de exposição. Já para o 254 SMO não foi observado nenhum ataque. É sugerido também, que as mudanças no filme de óxido são afetados pela presença de bactérias, bem como por adição de cloro.

1.3.6 Técnicas eletroquímicas para o estudo da corrosão

Para o estudo da corrosão, entre as técnicas eletroquímicas pode-se citar a de polarização potenciodinâmica. Essas técnicas utilizam um potenciostato, descrito pela primeira vez em 1954, como um instrumento necessário para o estudo das reações eletroquímicas que ocorrem quando um corpo de prova é imerso numa solução, possibilitando avaliar o comportamento eletroquímico dos materiais, quanto à resistência à corrosão, como os aços inoxidáveis (MAGNABOSCO, 2003).

O potenciostato é basicamente um circuito elétrico capaz de manter uma diferença de potencial constante entre o corpo de prova em estudo (eletrodo de trabalho) e um eletrodo de referência (como o calomelano saturado) fazendo, para isso, passar a necessária corrente entre o corpo de prova e um contra-eletrodo inerte. Conhecendo o potencial e a corrente registrada no sistema é possível caracterizar as reações eletroquímicas que são estabelecidas nesse sistema.

A técnica de polarização potenciodinâmica, aplicada neste estudo, permitem inferir as reações que podem ocorrer na interface de um corpo de prova e que são dependentes do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida; o estudo dessas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem, gerando assim, a curva de polarização do material.

Através da polarização potenciodinâmica é possível se obter as curvas de polarização, iniciando no potencial de corrosão (aquele que se estabelece no momento de imersão do material na solução, chamado de circuito aberto) ou em potenciais onde

predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão) elevando o potencial à taxa de varredura constante. A forma das curvas de polarização pode ser influenciada pela velocidade de varredura, pela composição da solução, pelo tempo de imersão anterior à varredura de potencial e também pela temperatura do ensaio. A corrente nessas curvas é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área do material em exposição às reações, como de densidade de corrente (MAGNABOSCO, 2003).

1.3.7 Fatores que auxiliam na resistência á corrosão

O acompanhamento minucioso dos fatores que podem favorecer o desencadeamento da corrosão deve ser realizado, caso a caso, diante de tantos fatores que influenciam este processo, e as vezes de difícil controle. Esse fato ocorre devido, provavelmente, não apenas à reação eletroquímica, mas também por uma série de reações de transferência de massa, que competem entre si, com diferentes dinâmicas.

Por outro lado, a corrosão é um fenômeno de superfície, no qual pode se desenvolver um processo caótico, difícil de prever ao longo do tempo (VIDIGAL, 2003).

Sendo a passivação o fator responsável pela alta resistência dos aços inoxidáveis, torna-se, então, necessário o conhecimento dos fatores que contribuem para a formação da camada de óxidos e que dificultarão o processo corrosivo. Dentre outros, segundo Panossian (1993), encontram-se:

a) pH – em geral os meios fracamente ácidos, neutros ou alcalinos favorecem a passivação destas ligas, desde que aerados. Em meios fortemente ácidos, a passivação dependerá da natureza do ácido. Os aços inoxidáveis em contato com ácidos como clorídrico ou sulfúrico, sofrerão corrosão generalizada. Entretanto em presença de ácidos oxidantes como o nítrico os aços inoxidáveis apresentarão boa resistência;

b) ions presentes – os aços inoxidáveis não são apropriados para serem utilizados em meios que contem cloretos, fluoretos e brometos, já que esses íons promovem a corrosão localizada destas ligas. Dentre eles, o cloreto férrico é particularmente, agressivo aos materiais metálicos e o aço inoxidável não é exceção;

c) composição química - quanto maior o teor de cromo maior a estabilidade da camada passiva, que somente é notada quando o teor de cromo atinge o mínimo de 12%. O

cromo deve ser distribuído uniformemente pela matriz, para possibilitar a correta formação da camada de passivação e daí impedir a formação de corrosão localizada;

d) espécies agressivas – o íon cloreto, o brometo e o hipoclorito podem facilitar a corrosão por pite em aços inoxidáveis e alumínio. Estes haletos promovem o pior ataque por pite nos aços inoxidáveis, enquanto que os haletos de alumínio, cálcio e sódio causam também a corrosão por pite, porém em menor grau. A ação prejudicial do íon cloreto parece ser influenciada pela presença de outras espécies no meio. Já os sulfatos, nitratos e as hidroxilas podem evitar a corrosão destes tipos e dependendo de sua concentração, podem até evitar a ocorrência de corrosão por pite;

e) molibdênio – o aumento no teor deste, na liga, bem como níquel, nitrogênio, vanádio e manganês, atuam no aumento de resistência à corrosão.

f) geometria da peça – é um fator importante, pois a presença de fresta, pode reter eletrólitos, logo devem ser evitadas, pois o acúmulo leva a um outro tipo de corrosão localizada conhecida como corrosão por frestas, especialmente em meios contendo cloretos.

g) Hansen; Dexter; Waite (1995), demonstraram em ensaios de polarização potenciodinâmica a inibição à corrosão do AISI 304, quando em contato com a água do mar, contendo adsorvida em sua superfície a proteína de aderência do molusco azul *Mytilus edulis L.*

Essa proteína poderá servir como uma substância base para o desenvolvimento de alguma outra substância que venha ser um protetor a corrosão da superfície metálica. A proteína desse molusco apresenta peso molecular superior a 100000 °A e é formada por aminoácidos como a lisina, os hidroxí de serina, treonina, tirosina e prolina, e catecol na forma de L3,4 hidroxifenilalanina. As proteínas apresentam geralmente tais grupos funcionais, que podem formar as pontes de hidrogênio, a interação dipolar e coulômbicas com a superfície do material. Parece que a função catecólica é a de quelar os íons metálicos ou os óxidos do metal que estão presentes na interface do metal e água do mar.

1.4 PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL

O objetivo de reutilizar o líquido resultante de processos industriais, ou seja, de torná-lo uma matéria prima para reciclo no mesmo ou até em outros processos, leva submetê-lo a operações unitárias, para a devida adequação de suas características ao tipo de reuso visado. Como grande parcela de água recuperada pelo homem, até o momento, destinou-se à agricultura, o reuso da água para essa finalidade e os processos de infiltração no solo ganharam destaque, nos quatro cantos do mundo.

Além do método tradicional de tratamento de efluentes são conhecidos outros que proporcionam uma depuração mais específica e que podem também serem aplicados na indústria alimentícia tais como o processo de remoção de amônia por cloração (breakpoint), já comentado; a separação por membrana através de membranas sintéticas (cujos poros de tamanhos diversos removem certos contaminantes); e ainda, a eletrodialise.

Este último processo, a eletrodialise, caracteriza-se por empregar membrans íons-seletivas e utilizar um campo elétrico de corrente contínua como força propulsora da separação, cuja finalidade é a de promover a migração dos íons na solução e através das membrans. As membranas íons-seletivas são permeáveis a determinados íons dissolvidos em solução aquosa e impermeáveis a outros. Como exemplo podem ser citadas as membranas catiônicas que são permeáveis a cátions como Cr^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} entre outros, e como íons-seletivas aniônicas as que são permeáveis à ânions tais como SO^{2-} , Cl^- , etc... O princípio básico deste processo é o de transformar uma solução aquosa em duas outras, uma mais concentrada e outra mais diluída em eletrólitos do que a original (FERREIRA, 2001)

Nguyen, (1999), apresenta em seu trabalho um exemplo típico de aplicação de osmose reversa no processo de concentração do soro de leite resultante da fabricação de queijo, deste modo impedindo que este siga para o efluente. Após esse soro é concentrado por evaporação e então submetido à secagem em “spray dryer”, além de evitar o lançamento no efluente este soro em pó é hoje amplamente utilizado na indústria alimentícia por ser uma fonte de proteína e lactose. O teor de minerais no soro é considerado muito elevado a ponto de realçar a nota salgada, limitando a sua incorporação em formulações alimentícias. Logo a dessalinização realizada por troca iônica ou por eletrodialise é muitas vezes utilizada, mesmo embora aumentando o custo de produção.

A nanofiltração bem como a ultrafiltração é o processo que permite a água e pequenas moléculas de sais como NaCl e KCl passarem juntas através de membranas especiais resultando em processo combinado de concentração e dessalinização da solução. Quando a concentração salina contém baixo teor de minerais pode ser incorporada em alimentos, deste modo reduzindo a carga poluidora do efluente. A aplicação da nanofiltração está se expandindo na indústria láctea substituindo a o processo de osmose reversa e uma das mais recente aplicação é no tratamento de soro resultante do processo de queijo cottage, devido ao sal e a alta acidez, que causam a corrosão dos equipamentos, além de permitir a incorporação desse soro em formulações de produtos alimentícios (NGUYEN, 1999).

Segundo Wiendl (1998), além desses, a eletrólise é outro processo suficientemente eficiente e, quando convenientemente adaptado, que pode ser empregado no processo de potabilidade da água e no tratamento de efluentes industriais destinados a reusos internos ou até mesmo para a devida depuração do efluentes a serem posteriormente lançados em corpos receptores naturais.

A eletrólise é um processo no qual ocorre a separação de elementos químicos de um composto através do uso de eletricidade, ocorrendo inicialmente a decomposição (ionização ou dissociação) do composto em íons e, após com auxílio da passagem de uma corrente contínua através desses íons são obtidos os respectivos elementos químicos. Há casos que dependendo da substância a ser eletrolisada e também do meio em que ela ocorre, podem vir a formar além dos elementos também novos produtos. O processo de eletrólise envolve a reação de oxiredução oposta à aquela que ocorre numa pilha sendo, portanto, um fenômeno físico-químico não espontâneo. É um processo eletroquímico caracterizado pela ocorrência de reações de oxi-redução em uma solução condutora ao ser estabelecida uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos mergulhados na solução. Essas reações podem ser medidas e interpretadas, por diferença de potencial, para a análise ou síntese de um composto orgânico (CHO, 2004).

Exemplificando a aplicação do método de eletrólise, pode-se mencionar o trabalho de reestruturação do sistema de cloração da Usina de Angra do Reis, no qual foi substituído o processo em atividade, utilizando o cloro gasoso, por hipoclorito de sódio que é gerado a partir da água do mar como um biocida, pois o gás cloro contido em cilindros é um elemento de alto risco em caso de vazamentos.

O processo de geração de hipoclorito de sódio é realizado através da eletrólise parcial do cloreto de sódio, contido na água do mar; após filtração, esta é submetida a corrente contínua em uma câmara eletrolisadora contendo eletrodos anódicos e catódicos, com a produção de hipoclorito de sódio, e tendo como subproduto o hidrogênio (LEITE; GONÇALVES, 1999).

Diante dessas perspectivas, não são claras as causas de resistências às efetivas aplicações práticas desta tecnologia que se manteve praticamente, esquecida há mais de meio século. Atualmente, ao processo de eletrólise está associado à idéia de elevados consumos de energia elétrica. No passado se preconizava índices próximos a 100 Wh de energia consumida por metro cúbico de esgoto tratado, porém atualmente diante das novas tecnologias os índices energéticos do passado foram multiplicados por 10 ou 20, sob o pretexto de que os parâmetros de avaliação daquela época tornaram-se obsoletos (WIENDL, 1998).

Em estudos recentes, nota-se, entretanto, a preocupação de cientistas em reavaliar o processo de eletrólise utilizando-o como uma alternativa em processos diversos como o estudo de remoção da proteína adsorvida na superfície de uma chapa de titânio, citado por Imamura, Sakiyam e Nakanishi (2002). Nas superfícies de equipamentos ou tubulações nas indústrias de alimentos como os laticínios, a proteína látea forma facilmente uma fina camada que é adsorvida pelo metal e de difícil remoção, onde a limpeza mecânica é insuficiente.

A remoção mecânica da camada de proteína adsorvida em tubulações, conexões e equipamentos, como principalmente trocadores de calor, é extremamente complicada, necessitando muitas vezes o uso de reagentes químicos fortes, que nem sempre são eficientes, conseqüentemente solicitando o emprego de uma grande quantidade de água para a remoção destes agentes químicos, antes do início do processamento de um alimento, para evitar a contaminação por resíduos destes agentes.

A nova técnica, que está sendo proposta por esses autores é a de utilizar o radical hidróxi $\bullet\text{OH}$, gerado por eletrólise do peróxido de hidrogênio, na superfície do metal. Outros estudos desses mesmos autores demonstraram, que o processo de adsorção irreversível de proteínas em aço inoxidável poderá ser removida desta superfície em apenas 5 minutos por um processo de eletrólise do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em condições suaves. Um exemplo que pode ser citado é o uso de 10mM H_2O_2 , 10mM de eletrólito suporte (KCl) e

0,6V versus o eletrodo Ag/AgCl, no qual a proteína foi encontrada depositada em pequenos fragmentos de gel, através da análise de cromatografia.

O uso dessa técnica apresenta-se eficiente e, ainda, deve utilizar um mínimo de água, não havendo a necessidade de adição de agentes agressivos, reduzindo o tempo de limpeza. Logo, mantém a segurança de contaminação do alimento utilizando menos energia.

O trabalho citado por Hu e Hinman (2000) mostra o grande interesse atual, em utilizar o espectrômetro de Raman para investigar o processo redox, já que esta análise é provida de informação molecular direta, tanto para as espécies geradas eletricamente em solução, com também para as espécies adsorvidas em superfície metálica. A técnica conhecida como *Surface-enhanced Raman Spectroscopy* (SERS), tem tornado especialmente importante em estudos de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo (usualmente eletrodo de prata ou de ouro devido a sua alta sensibilidade).

Segundo Nevilli et al. (1998) a prática de cloração através de produção eletrolítica ou por adição do biocida hipoclorito de sódio são extensamente utilizadas nos sistemas industriais no controle de biofilmes marinhos. Aplica-se ao redor de 1 ppm de cloro residual em águas marinhas, que são utilizadas em sistemas de resfriamento nas plantas industriais. Limites superiores possibilitam a corrosão e inferiores não são eficientes no controle de biofilmes. Esses autores demonstraram então que níveis acima de 10ppm não são adequados, pois há aumento do risco de início do ataque por pites e por frestas. Segundo os autores estudos já realizados demonstraram que o principal tipo de ataque que sofreram o aço inoxidável UNS S31603 (AISI 316) e o aço inoxidável *superduplex* UNS S 32760 foi o tipo fresta. Relataram ainda, a ocorrência da alta taxa de corrosão em águas marinhas contendo altos níveis de hipoclorito de sódio em comparação às não cloradas tendo sido esse fato atribuído à possível reação de despolarização catódica, efeito este também mostrado, pela alta indução das taxas de depósito de CaCO_3 e Mg(OH)_2 no cátodo dos corpos de provas de aço inoxidáveis e de aço carbono.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi desenvolvido na estação de tratamento de efluentes de um parque industrial de beneficiamento de grãos de soja, local este onde se encontram instalados alguns tipos de processos industriais que tem a soja ou a farinha desengordurada da soja como ingrediente principal. Estes recebem suas respectivas matérias-primas e substâncias químicas, das quais muitas atuam como coadjuvantes do processo.

O desenvolvimento desta pesquisa envolveu o estudo da possibilidade de utilizar o efluente tratado, como uma água de reciclo, em uma nova unidade fabril. Porém, diante da complexidade dos efluentes resultantes de cada uma das unidades, foram também consideradas as possíveis implicações que este reuso poderia vir a causar, quando do contato com tubulações, conexões e equipamentos de aço inoxidável. O aço inoxidável é um tipo de material exigido pelas normas de boas práticas de fabricação dos produtos alimentícios e deve-se avaliar, por isso, a disponibilidade desse sofrer processo corrosivo quando em presença de líquidos contendo elementos agressivos como o íon cloreto. Este íon pode estar presente nesses efluentes líquido, diante do largo uso de substâncias como cloreto de sódio, ácido clorídrico, cloreto férrico, dentre outros, neste segmento industrial.

Diante do exposto anteriormente, o desenvolvimento desta pesquisa, envolveu o estudo de meios líquidos e também de materiais metálicos (os corpos de provas). Para a melhor compreensão das diversas etapas envolvidas neste estudo, estas foram esquematizadas no fluxograma representado na Figura 19.

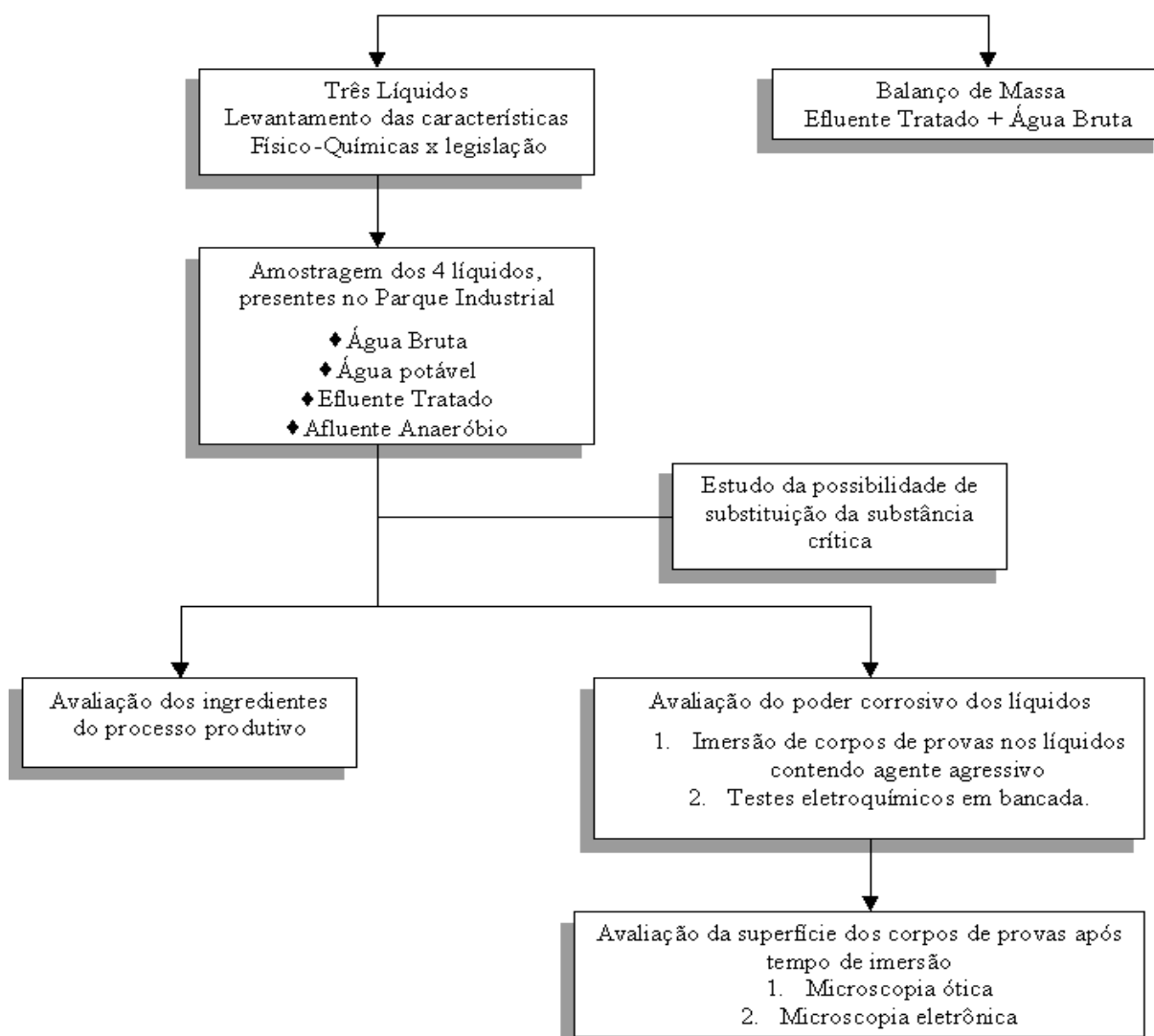


Figura 19: Fluxograma das etapas seguidas durante o estudo

2.1 MATERIAIS LÍQUIDOS

2.1.1 Dados coletados e monitorados

O presente trabalho foi iniciado com a compilação de dados fornecidos pela Empresa, disponibilizados através de relatórios relacionados à água bruta, a potável e ao efluente tratado.

O efluente tratado foi inicialmente avaliado visando a possibilidade de reciclo, ou em, segundo momento, efetuar até a mescla deste com água bruta, de modo que após tratamento específico, se obtivesse um líquido cujas características permitissem enviar o líquido resultante para a uma nova unidade produtiva de derivados de soja e cujas instalações

devem atender as normas de boas práticas de fabricação para produtos alimentícios, conforme comentado no ítem 1.3.

Os dados compilados foram comparados com as respectivas legislações em vigor como: CONAMA nº 20/86, Portaria M.S. nº 1469/01 e Norma Técnica nº 01/89 – SSMA.

Já para a água potável os dados obtidos foram comparados com as exigências que constam na Portaria M.S. nº 1469/01 e também as do EPA 810/K-92, órgão legislador da água nos Estados Unidos. As comparações das características de cada um desses líquidos com as suas respectivas legislações, foram necessárias para a devida compreensão da composição de cada um deles e a conseqüente definição das etapas posteriores deste estudo.

2.1.1.1 Água bruta

A água bruta, utilizada pela Empresa, é captada de um curso hídrico e submetida às análises dos parâmetros de importância para o tratamento posterior, conforme definidos na Resolução CONAMA nº 20. Para este líquido foram compilados os dados de pH e a concentração de cloretos por um período de 60 dias. Os métodos de análises destes dados compilados encontram-se relacionadas, no APÊNDICE F. Em uma fase posterior, foi realizado o monitoramento da variação do teor de cloretos presente neste líquido, durante o período de 58 dias, visando avaliar a faixa de oscilação do teor deste elemento. Amostras foram diariamente coletadas em frascos apropriados e higienizados, compostas de 10 alíquotas de 100 ml cada, e retiradas a cada 2 horas, para análise no laboratório da própria Empresa.

2.1.1.2 Água Potável

A água potável é a resultante do tratamento de potabilidade da água bruta, na Estação de Tratamento de Água – ETA desse parque industrial. É analisada, segundo as características físico-químicas, sensoriais e microbiológicas, conforme exigências da legislação vigente, Portaria M.S. nº 1469/01. Essas análises são realizadas por laboratório externo, credenciado no órgão ambiental, que neste caso é a Fepam, e de confiabilidade da Empresa. Foram, também compilados dados disponíveis em arquivos da Empresa sobre: cor, alcalinidade, pH, sulfato, turbidez, ferro, sólidos totais dissolvidos, matéria orgânica, condutividade, teor de cloretos, referentes ao período de 11 meses. Os métodos aplicados nas referidas análises encontram-se no APÊNDICE F.

Em um segundo momento, foi realizado o monitoramento da variação do teor de cloreto presente neste líquido, durante o período de 58 dias. Como no caso anterior visou-se determinar a faixa de oscilação destes resultados. Amostras foram diariamente coletadas, em frascos apropriados e higienizados, compostas de 10 alíquotas de 100 ml cada, e retiradas a cada 2 horas, para análise no laboratório da própria Empresa.

2.1.1.3 Efluente Tratado

O efluente, resultante da Estação de Tratamento de Efluentes - ETE, é submetido às análises de parâmetros exigidos pela Norma Técnica nº 01/89 – SSMA (Secretaria de Estado da Saúde e do Meio Ambiente, RS) e de acordo com a Resolução CONAMA nº 20/86, para o lançamento em um curso hídrico. Essas exigências são definidas no momento da liberação da Licença de Operação, pelo órgão competente estadual, já referenciado anteriormente. As análises de importância para esta pesquisa, também fornecidas pela Empresa, constaram de: temperatura, sólidos totais, pH, óleos e graxas, DQO, DBO₅, sólidos suspensos, teor de cloreto, condutividade, teor de nitrogênio, contagem total em placa, *e. coli*.

Diante dos diversos coadjuvantes utilizados no diversos processos industriais, decidiu-se investigar a possibilidade da presença de cloreto neste líquido, já que a presença deste poderia se tornar um parâmetro crítico e que deveria ser considerado no processo de reciclo de efluente.

Após análises prévias foi confirmada a presença de cloreto, em teor superior aos limites definidos pelas legislações para a água potável e na classificação dos recursos hídricos (captação), tendo então este líquido sido submetido também ao monitoramento da variação do teor de cloreto, durante o período de 58 dias, para avaliação da oscilação dos valores. Amostras foram diariamente coletadas, em frascos apropriados e higienizados, compostas de 10 alíquotas de 100 ml cada, retirada a cada 2 horas, para análise no laboratório da própria Empresa.

O efluente tratado é um líquido resultante do tratamento de efluentes anaeróbio e aeróbio, dentro da ETE, logo o próximo passo a ser seguido foi verificar se a procedência dessa contaminação encontrava-se no tratamento de efluentes ou se ela estava sendo causada por algum processo industrial anterior a ETE.

Desta forma, análises foram realizadas buscando avaliar a concentração do cloreto no líquido (afluente) que entra na estação de tratamento de efluentes – ETE, comparando-o com a concentração presente no líquido resultante desse tratamento anaeróbico. Esses resultados indicariam, então, se a fonte originária desse teor de cloreto estaria localizada na ETE ou talvez em algum processo industrial anterior, e em caso positivo, este estaria sendo o causador da presença desse elemento no efluente destinado à emissão.

2.1.1.4 *Afluente anaeróbico.*

O afluente anaeróbico recebido na ETE - Estação de Tratamento de efluentes, como já comentado no item anterior, foi submetido ao monitoramento das seguintes características: pH, temperatura, teor de cloretos, DQO, contagem total em placas e coliformes fecais, cujos métodos de análises encontram-se no APÊNDICE F. Estas análises eram necessárias para a caracterização desse líquido, já que se tratava de um líquido resultante de um processo industrial transportando resíduos de ingredientes de formulação, coadjuvantes de produção, bem como os microrganismos próprios do produto e os microrganismos e resíduos orgânicos presentes nas tubulações, as quais esse líquido percorre ao sair da linha produtiva até ser recebido pelo tratamento de efluente. A investigação das características desse afluente conduziria também à fonte geradora de cloreto, indicando assim se era o tratamento anaeróbico, ou se era a fase anterior a deste processo e paralelamente conduziria a caracterização desse líquido quanto a carga orgânica e microbiológica transportada por este afluente anaeróbico.

Essas análises foram realizadas com objetivo exploratório, para orientação das etapas seguintes do trabalho. Amostras foram diariamente coletadas, em frascos apropriados e higienizados, compostas de 10 alíquotas de 100 ml cada, retirada a cada 2 horas, para análise no laboratório da própria Empresa.

2.1.2 *Balanceamento do teor do parâmetro crítico*

Tendo sido detectada a presença de cloreto no efluente tratado em nível superior aos aceitáveis inferidos pela legislação para a água potável, o reciclo direto desse líquido ficou impossibilitado. A nova alternativa, como exposto por McIntyre (1988) e Mann (1999) foi estudar a viabilidade de reutilização desse efluente através do balanço da concentração desse cloreto, mesclando esse efluente à água bruta, do qual o resultante deve receber um tratamento secundário de modo a torná-lo um líquido de uso industrial.

Visou-se adequar o teor de cloreto máximo em 180 mg Cl/L, através do balanço de cloreto, já que o processo industrial está sujeito a oscilações, mantendo-se um fator de segurança, comparado aos 250 mg Cl/L, definido nas legislações da água potável e da água bruta. O balanço foi realizado em três fases, considerando que ao entrar em linha produtiva essa concentração de cloreto da mescla sofre elevação, já que o parâmetro crítico é procedente do processo industrial de proteínas. Para os cálculos considerou-se a entrada de 100m³/h de água bruta e o lançamento de 85 m³/h, já que existe perda de líquido no processo de isolamento de proteína.

2.1.3 Efluentes obtidos em laboratório

Diante da concentração de cloretos presente no efluente tratado e no afluente anaeróbio, pode-se, então visualizar que a fonte geradora de cloretos encontrava-se na etapa anterior ao tratamento anaeróbio, redirecionando este trabalho para a investigação de qual processo industrial devia estar colaborando para a presença de cloreto, em tal concentração, no efluente tratado.

Diante dos processos industriais do parque, foi detectada a possibilidade da unidade de industrialização de proteína estar colaborando para a presença do cloreto neste líquido. Assim, simulou-se em laboratório esse processo produtivo, suposto ser o responsável por esse parâmetro crítico, conforme descrito na literatura, já citada no ítem 3.2.1.

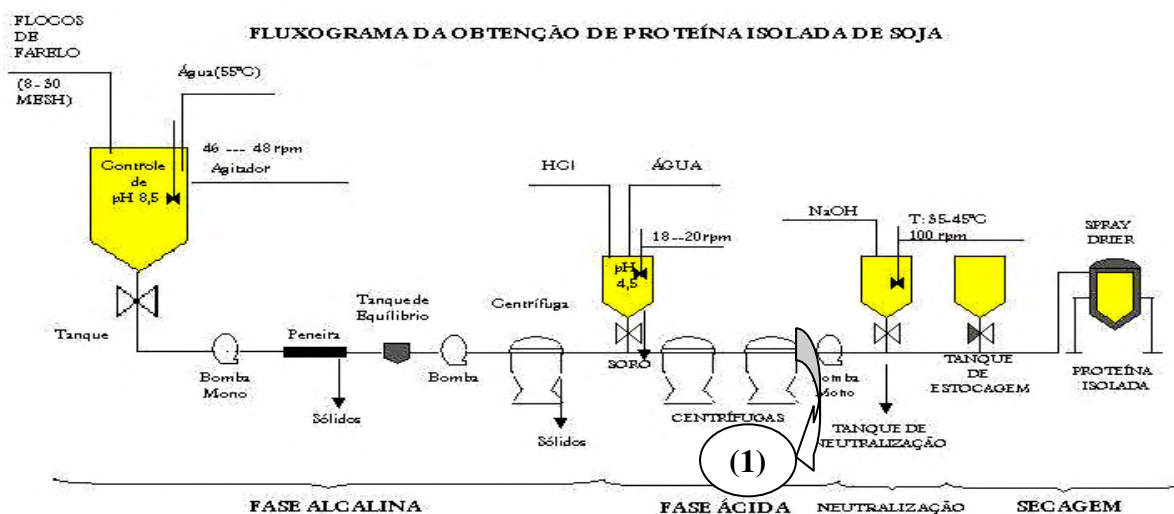
Em escala de laboratório, foi reproduzido o processo de obtenção de proteína, utilizando o ácido clorídrico como o coadjuvante atual e o ácido acético como uma nova opção, visando a redução da concentração de cloreto, no efluente final, seguindo as etapas de processo, como proposto por Knies (1981), que compreende três fases definidas, como mostradas no Fluxograma 3.1 e descritas a seguir:

Fase 1 – extração, que compreende a retirada da proteína existente na farinha desengordurada da soja. Para tal, em um tanque de aço inoxidável, é adicionada uma quantidade de farinha em água à 55°C, e a um pH 8,5, ajustado com a adição de hidróxido de sódio. Desta forma se solubilizam as proteínas, os carboidratos, os sais minerais e outros compostos solúveis da soja. O material, que permanece insolúvel é então separado, mediante o uso de centrífugas, tipo decantadora. O líquido clarificado contendo compostos de espécies

orgânicas e solúveis em água, ao sair das centrífugas, segue para a fase de precipitação, a temperatura entre 50°C a 55°C.

Fase 2 – Precipitação, nesta etapa o líquido clarificado e com o pH 8,5, é enviado a um tanque de aço inoxidável, provido de agitadores e aquecido até aproximadamente 65°C, onde é adicionado o ácido clorídrico ou ácido acético, até um pH de 4,5, valor este que corresponde ao ponto isoelétrico das proteínas, conforme comentado no ítem 3.2.1, tornando-as insolúveis, onde ocorre a floculação da proteína. Por decantação é separado um líquido sobrenadante, que segue para o tratamento de efluentes, e a proteína precipitada é separada para posterior neutralização.

Fase 3 – neutralização e secagem, etapas em que a pasta concentrada ao sair das centrífugas, é bombeada para um tanque de neutralização, onde seu pH é ajustando a 7, solubilizando as proteínas novamente. A seguir o material é enviado para a secagem por atomização, onde se obtém, finalmente, a proteína isolada de soja em pó.



Fonte.: Engenheiro Gilberto Knies da CIENTEC, Porto Alegre, RS

Figura 20: Processo de extração da proteína da farinha desengordurada de soja
Fonte: KNIES, 1981.

No local assinalada por (1) da Figura 20, representa o local da saída do soro resultante do processo industrial, de onde deve seguir para a estação de tratamento de efluentes – ETE. O soro obtido em escala piloto, conforme descrito anteriormente, foi

avaliado quanto as seguintes características: proteína, teor de cloreto, sólidos totais e DQO, cujas metodologias seguidas encontram-se no APÊNDICE F.

Os dois tipos de soro resultantes respectivamente da extração com ácido clorídrico e da extração com ácido acético foram também utilizados para a realização dos testes potenciodinâmicos.

2.2 MATERIAIS METÁLICOS - CORPOS DE PROVA

Diante da identificação do processo causador do parâmetro crítico (cloreto) e por se tratar de uma indústria de alimentos, esta deve atender as normas de boas práticas de fabricação.

Para isso o material empregado na construção de tubulações e equipamentos deve ser resistente aos processos corrosivos para evitar a possível liberação de contaminantes metálicos para o alimento, devendo também esses equipamentos apresentar vida longa, de modo a ocorrer um menor número de trocas possíveis nas linhas produtivas.

Nova investigação foi então iniciada para avaliar a possível suscetibilidade à corrosão dos equipamentos metálicos, que neste caso, são em sua maioria constituídos de aço inoxidável AISI 304, já que certos líquidos, que por eles circulam apresentam íons cloreto. Tratando-se de efluentes resultantes de unidades produtivas de alimentos esses líquidos apresentam ainda proteína, açúcares e microrganismos.

O estudo a suscetibilidade à corrosão foram então desenvolvidos através do monitoramento de corpos de provas de aço inoxidável, confeccionados em material similar ao utilizado em tubulações a partir de dois ensaios: imersão em fluxos de líquidos com diversos teores de cloreto, no sistema industrial e através de ensaios eletroquímicos, para posterior correlacionamento de resultados.

Os corpos de provas foram confeccionados de chapas de aço inoxidável AISI 304, conforme geometria mostrada na Figura 21 e apresentando dimensões: 3 x 1 x 0,3 cm. O material dessas peças foi inicialmente avaliado quanto à composição química.



Figura 21: Corpo de prova aço inoxidável AISI 304. (~2,5 X)

2.2.1 Testes de imersão

Nestes testes, as peças foram diretamente imersas nos fluxos dos líquidos, que transitam pelos sistemas das plantas em operação, de modo a simular os fenômenos corrosivos que realmente ocorrem, sujeitos a flutuações ou variações de processo, além de estar submetidos às variações de temperatura, velocidade dos líquidos e ao teor de oxigênio, em função da vazão em trânsito.

Essas peças foram previamente lixadas com lixa d'água de carboneto de silício, até a grana # 600. Visando eliminar resíduos orgânicos (óleo e graxa) e contaminantes inorgânicos, foram imersos em acetona e álcool e em seguida foram secos em fluxo de ar quente. As peças limpas foram pesadas (precisão 0,0001g) e penduradas codificadas por ordem de colocação em um fio de nylon.

Optou-se por colocar em cada fio de nylon, 15 chapas de aço inoxidável AISI 304. Cada fio contendo essas chapas atadas, a uma distância de 5cm um do outro, foi fixado em diferentes fluxos de líquidos, em locais a seguir descritos, em função dos distintos teores de cloreto e, conseqüentemente também presentes teores distintos de proteína e açúcares, para o devido monitoramento. Os locais escolhidos para a colocação dos fios contendo os corpos de prova foram: recebimento da água bruta, tanque de decantação do processo de tratamento da água potável, efluente tratado (Calha Parshall), tubulação de trânsito do afluente anaeróbio e na saída do líquido resultante da linha de processo industrial de isolamento.

O tempo de residência desses corpos de provas foi de 90 dias, em cada um dos locais. Ao final desse período, as peças foram retiradas e submetidas à limpeza, através da lavagem em solução de detergente e após, levemente lixadas, para a retirada do material provavelmente orgânico aderido, e após, observadas em microscópio ótico e eletrônico de varredura.

a) Recebimento da água bruta – as peças, neste local foram instaladas logo após a captação desse líquido, o qual é feito por bombeamento de recalque, e ainda após a adição da dosagem automática de sulfato de alumínio e de polieletrólito (Figura 22).

Esses corpos de provas foram observados com auxílio de um microscópio ótico Eclipse E 400 Pol – Nikon.

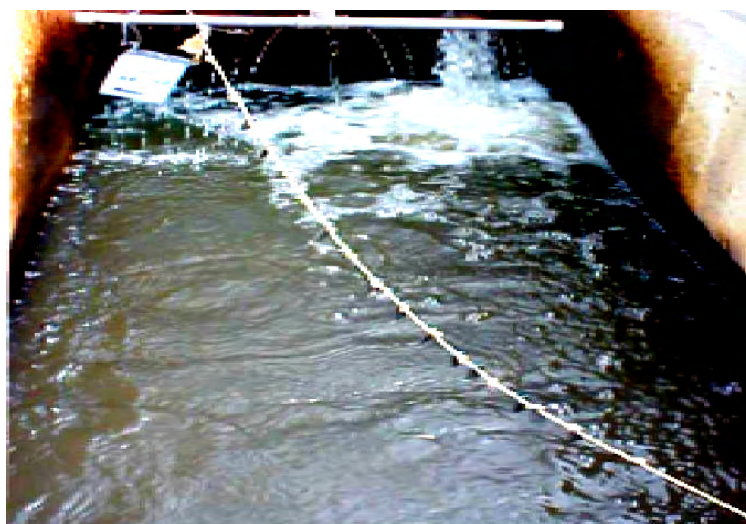


Figura 22: Corpos de prova imersos no fluxo da água bruta.

b) Tanque de decantação do processo de tratamento da água potável – para avaliação do comportamento das peças imersas na água potável, foi necessária a imersão das mesmas no tanque de decantação do tratamento de potabilidade, Figura 23, já que as etapas posteriores ocorrem em tubulações fechadas.

Esses corpos de provas foram também observados, em microscópio ótico Eclipse E 400 Pol – Nikon.



Figura 23: Corpos de prova imersos no tratamento d'água potável.

c) *Efluente tratado* – este é o local de lançamento do efluente tratado para o rio, e os corpos de provas, presos ao fio de polietileno, foram instalados na tubulação que conduz o efluente ao rio, conforme mostra a Figura 24. Esses corpos de provas foram observados, em microscópio ótico e em microscópio eletrônico de varredura (MEV).



Figura 24: Corpos de prova imersos no fluxo do efluente tratado

d) *Tubulação de trânsito do afluente na estação de tratamento de efluentes (ETE)* – Os corpos de prova foram colocados neste local, por demonstrar ser o mais apropriado para o contato constante com o afluente. Um fio contendo as peças metálicas foi pendurado perpendicularmente à direção do fluxo, local este, cuja concentração do cloreto é semelhante

ao do efluente liberado pela unidade produtiva da extração de proteína, porém com mais as impurezas arrastadas das tubulações percorridas até a sua chegada a este local. Neste ponto, o fio foi instalado na vertical, deste modo as peças recebiam o fluxo do líquido do afluente. Líquido este que em seguida é conduzido para a primeira decantação. Como o local de instalação era dentro de uma tubulação fechada, Figura 25, periodicamente era revisada a instalação dessas peças. Os corpos de provas imersos neste fluxo foram observados também em microscópio ótico.



Figura 25: Corpos de prova imersos no fluxo do afluente

e) *Afluente anaeróbio* – o fio contendo as peças foi instalado perpendicularmente ao fluxo do líquido, em um tanque de aço inoxidável AISI 304, reservatório do líquido liberado pela planta industrial e destinado à estação de tratamento de efluentes. Não foi possível fotografar os corpos de provas, neste local, diante da altura do tanque e, ainda, por contar com pouca luminosidade. A colocação das peças neste tanque teve por objetivo simular a suscetibilidade à corrosão das tubulações de aço AISI 304, quando em contato com este líquido. O comportamento da superfície das peças, neste local, devem ser semelhantes aos das peças colocadas na tubulação da ETE, comentado anteriormente, pois em ambos os locais os respectivos fluxos apresentam concentrações próximas de cloreto, proteína solúvel e de açúcares, com exceção para a velocidade e temperatura.

Decorrido o tempo de exposição, os corpos de provas foram removidos dos locais e submetidos à limpeza através de escovamento sob fluxo de água corrente e, após foram observados, em microscópio ótico e em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

2.2.2 Testes potenciodinâmicos

Os dados obtidos em laboratório normalmente são utilizados para uma melhor compreensão dos processos corrosivos, simulando os prováveis cenários e as interferências reprodutíveis nas condições em que se realizam. Diante dessa complexidade de compostos presentes no efluente resultante do processo industrial, optou-se por utilizar, nestes testes, os efluentes resultantes dos dois processos de extração de proteínas ou seja com ácido clorídrico e com o ácido acético obtidos em laboratório. Deste modo poderia-se controlar alguns dos fatores que poderiam interferir nos resultados.

Dentro do parque industrial encontra-se pontos com diversos teores de cloreto, logo se optou por adequar esses teores com o soro de ácido acético adicionando NaCl PA, em laboratório, enquanto para o soro do ácido clorídrico foram realizadas diluições de modo a adequar aos teores de cloreto ao interesse deste trabalho. Em ambos, foram realizados testes no pH original do soro, pH 4,5 e a pH 7,0, neutralizando-o com adição de NaOH.

Foram utilizados corpos de provas de aço inoxidável AISI 304, do mesmo lote dos corpos de provas dos ensaios de imersão. Essas peças em forma de chapa com as dimensões 3 x 1 x 0,3 cm foram lixadas até a grana #1000, desengorduradas em acetona e álcool e submetidas a um fluxo de ar quente. Em cada uma das peças foi feito o contato elétrico através de um fio de cobre, isolando-o com resina epóxi não condutora. Delimitou-se uma área de aproximadamente 0,3 cm² sobre a chapa para a exposição desta à solução.

Os testes potenciodinâmicos foram conduzidos através de um potenciostato PAR G&G, (PAR 273A) e a célula eletroquímica foi composta de uma célula de vidro de três eletrodos ou seja: o eletrodo de trabalho (corpo de prova), um eletrodo de referência que neste caso foi um eletrodo saturado de calomelano e um contra-eletrodo de grafite. O potencial do aço inoxidável no meio em estudo é mantido constante em um certo valor positivo com relação a um eletrodo de referência e a corrente entre a amostra e o contraeletrodo é medida. Os ensaios, realizados em triplicatas, foram conduzidos desde o potencial de circuito aberto na direção anódica até +1V e na direção catódica até -1V a uma velocidade de 2 mV/s. A solução utilizada nos ensaios não sofreu nenhum procedimento para proposital aeração.

3 RESULTADOS

3.1 MATERIAIS LÍQUIDOS

3.1.1 Dados coletados na Empresa

Para o preparo do histórico de cada um dos líquidos utilizados neste estudo, quanto suas características físico-químicas, foram compilados dados fornecidos pela Empresa para:

a) água bruta - é a captada de um recurso hídrico, cujo histórico foi construído com dados compilados pela Empresa, para o período: janeiro-fevereiro 2003.

b) água potável - resultante do tratamento da água bruta, na estação de tratamento e água - ETA, é submetida às análises de parâmetros exigidos pela Portaria M.S.nº 1469/01, cujo histórico foi obtido da compilação de dados no período: janeiro-novembro 2002.

c) efluente tratado – este líquido deverá ser utilizado como a matéria-prima para o estudo de reciclo e resultante da Estação de Tratamento de Efluentes - ETE, instalada no próprio parque industrial. É submetido às análises de parâmetros exigidos pela Norma Técnica nº01/89 –SSMA da Portaria nº 05/89 – SSMA para o lançamento no Rio dos Sinos, exigências estas definidas, no momento da liberação da Licença de Operação, pela FEPAM. O histórico foi obtido da compilação de dados no período de: janeiro/01 a dezembro/02.

d) afluente anaeróbico – resultante do processo industrial de isolamento de proteína e recebido na estação de tratamento de efluentes, após período de monitoramento de 60 dias. Resultados das análises físico-químicas são apresentados na Tabela 8, tendo sido analisadas extraordinariamente e os resultados comparados com os que a Empresa obtêm periodicamente. Tratando-se de um líquido de circuito interno, não há legislação regendo-o.

Os resultados dos dados coletados são a seguir apresentados:

a) *Água bruta* – Análises físico-químicas.

A compilação dos dados fornecidos pela Empresa, para este líquido, mostrou que o pH oscila entre 6,5 e 6,9, enquanto o teor de cloretos não ultrapassou a 20 mgCl⁻/L, parâmetros estes que se ajustam a legislação, como se pode observar na Tabela 5.

Tabela 5: Características químicas da água bruta. Período de coleta de dados: 60 dias.

Parâmetros	Média	Máximo	Mínimo	Conama n° 20/86 Classe 2
pH	6,7	6,9	6,5	6,0 à 9,0
Cloretos (mg Cl ₂ /L)	9,8	19,0	4,0	250

b) Água potável – Análises físico-químicas e organolépticas

A água potável é captada pela Estação de Tratamento de Água - ETA, situada nas dependências da empresa. As características físico-químicas e organolépticas da água potável devem atender aos valores definidos na Portaria M.S. n° 1469/00, já referida no item 1.1.5. A Tabela 6 apresenta os resultados das análises físico-químicas, conforme já mencionado, e comparados com os parâmetros exigidos na Portaria M.S. n° 1469/00, bem com as do EPA. 810/K-92-001/92.

Tabela 6: Características físico-químicas e organolépticas da água potável e as legislações. Período de coleta de dados: 11 meses.

Parâmetros	Média	Máximo	Mínimo	Portaria M.S. n° 1469/ 00	EPA 810/K-92 001/ 92
Odor	Inodora	Inodora	Inodora	Não objetável	3(1)
Sabor	Insípida	Insípida	Insípida	Não objetável	
pH	6,8	7,0	6,6	6,0 – 9,5	6,5 – 8,5
Alcalinidade Total (ppm)	17,2	24,0	12,0		
Dureza Total (mg/L)	26,4	36,0	18,0	500	
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	14,6	23,8	8,9	250	250
Fosfato Total (PO ₄ ppm)	0,20	0,80	0,05		
Sulfato (SO ₄ ppm)	21	31	0	250	250
Ferro Total (mgFe/L)	0,08	0,30	0,01	0,3	0,3
Turbidez (UT)	0,89	3,00	0,00	5,0	
Sólidos Totais Dissolvidos (mg /L)	115	178	81	1000	500
Condutividade (mmhos/cm)	153	238	108		
Matéria orgânica (ppm)	2,0	4,0	1,5		

Os valores obtidos através da compilação de dados mostram que água potável atende às exigências da legislação vigente, logo este tratamento de potabilidade é eficiente, podendo servir de base para a implantação de um novo processo de tratamento de água para o reciclo.

c) Efluente tratado – Análises Físico-químicas e microbiológicas

Os resultados das análises físico-químicas e microbiológicas, referentes ao efluente tratado, que está sendo enviado ao curso hídrico, constam na Tabela 7.

Tabela 7: Análises físico-químicas e microbiológicas do efluente e os padrões de emissão. Período: 24 meses

Parâmetros	Média	Máximo	Mínimo	Norma Técnica nº 01/89 – SSMA ^(*)
Cor	transparente	transparente	transparente	Não deve conferir mudança de coloração acentuada ao corpo receptor
Odor	Livre de odor desagradável	Livre de odor desagradável	Livre de odor desagradável	Livre de odor desagradável
Espuma	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Materiais flutuantes	Ausentes	Ausentes	Ausentes	Ausentes
Sólidos Sedimentáveis (mg/L) “Cone Imhoff”	< 0,01	< 0,01	0,0	≤ 1,0
pH	7,0	7,3	6,8	6,0 á 8,5
Óleos e Graxas (mg/L)	ND	ND	ND	≤ 30.
DQO (mgO ₂ /L)	73,7	159,0	22,0	≤ 360 mg/L
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	26,5	44,0	2,0	≤ 120
Sólidos Suspensos (mg/)	35,8	59,0	0,0	63 mg/L
Contagem total em placa (ufc/mL)	10 ⁴ a 10 ⁵			
<i>E. coli</i> (NMP/100mL)	< 10			≤ 300 NMP/100mL

^(*) Referente à Portaria 05/89.

Dentre os parâmetros analisados observa-se que este líquido, embora atendendo aos padrões de lançamento, apresenta um valor médio de DQO de 73,7 mgO₂/L, enquanto que para o DBO₅ o valor médio foi de 26,6 mgO₂/L, apresentando ainda matéria orgânica. Dentre os parâmetros microbiológicos foi encontrado *E.coli* inferior a 10 NMP/mL, valor, este, mínimo para este tipo de análise. Através da contagem total de microrganismos encontrou-se 10⁴ a 10⁵ ufc/mL, indicando a presença de outros microrganismos, em número elevado neste líquido.

d) Afluente anaeróbio - análises físico-químicas e microbiológicas

O afluente, resultante do processo industrial é enviado para a estação de tratamento de efluentes - ETE, para o devido tratamento de depuração. Foi realizado monitoramento dos parâmetros de importância para este estudo, na entrada da estação, por um período de 60 dias, conforme apresentados os respectivos resultados na Tabela 8.

Tabela 8: Avaliação físico-química e microbiológica do afluente anaeróbio, durante 60 dias.

Parâmetros	Valores
Cor	Amarelada
pH	4,4 a 4,7
Temperatura °C	50 a 55
DQO (mg/L)	14000
Cloretos (mgCl ⁻ /L)	1400
Condutividade µS/cm	4250
Contagem total em placa (ufc/mL)	5 x 10 ⁵ a 10 x 10 ⁵
<i>E. coli</i> (ufc/mL)	< 10

Dos resultados encontrados, observou-se que o pH é relativamente baixo e oscila entre 4,4 a 4,7, valores estes considerados normais, tendo em vista tratar-se de um líquido resultante de um processo industrial que envolve a etapa de coagulação de proteína.

Para a análise da demanda química de oxigênio – DQO foi encontrado o valor de 14000 mg/L, valor este muito alto, indicando a presença de muita matéria orgânica nesse líquido, justificando o seu envio para um tratamento anaeróbio.

A concentração de cloretos nesta etapa é elevada, considerando que este líquido atravessa tubulações de aço inoxidável AISI 304, implicando em alto valor de condutividade, confirmado por análise.

Observa-se ainda a presença de microrganismos, cuja concentração é da ordem de 10^5 ufc/.

3.1.2 Dados monitorados

A concentração elevada de cloreto no efluente tratado levou ao monitoramento dos líquidos estudados, quanto a concentração desse ânion, no intuito de investigar a sua origem.

a) Água bruta

A Figura 26 apresenta os resultados das análises do teor de cloreto para a água bruta.

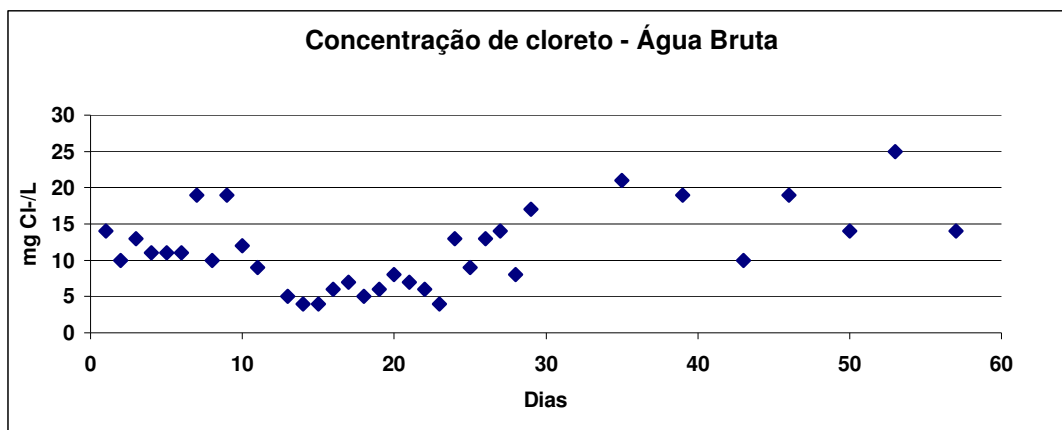


Figura 26: Avaliação da concentração de cloreto na água bruta
Período de monitoramento: 58 dias.

Mostra-se que a concentração de cloreto apresentou uma variação entre 4mgCl⁻/L e 21mgCl⁻/L, valores estes inferiores ao limite de 250 mg Cl⁻/L, definido para águas destinadas ao abastecimento doméstico, conforme Resolução CONAMA nº20/86.

b) Água potável

Na água potável, a concentração de cloreto também foi avaliada, através de coleta de dados (Tabela 2) e análises, cujos resultados encontram-se dentro da mesma faixa encontrada para a água bruta, fato este esperado, já que esta é originada da água bruta. Os valores foram inferiores ao limite de 250 mg Cl⁻/L, atendendo os critérios exigidos pela legislação vigente.

c) Efluente tratado – Análises Físico-químicas e microbiológicas

A variação da concentração do cloreto para o efluente tratado é apresentada na Figura 27, dados obtidos através do monitoramento realizado no período de 70 dias.

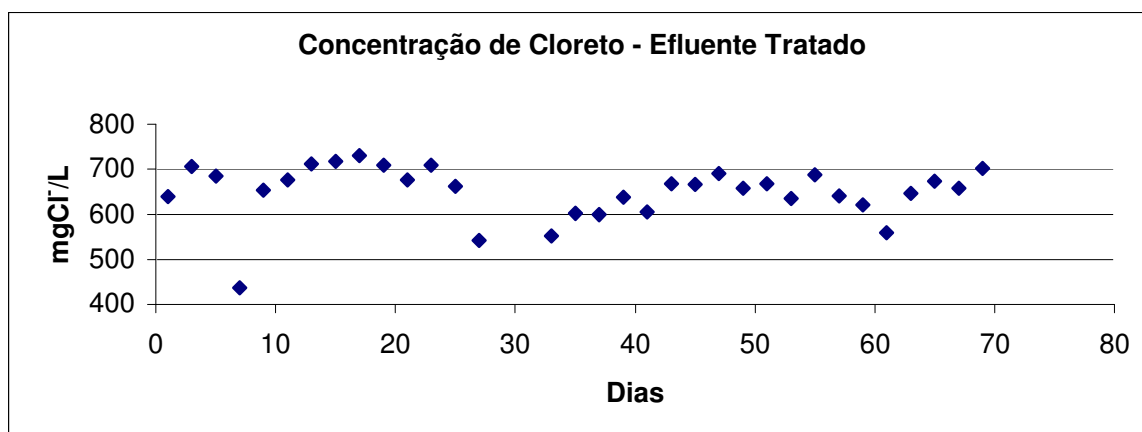


Figura 27: Avaliação da concentração cloreto para o efluente tratado
Período de monitoramento: 70 dias.

O valor médio encontrado para a concentração de cloreto para o efluente tratado foi 649 mgCl⁻/L e o desvio padrão foi de 60,7 mg Cl⁻/L, (Figura 27).

Os valores são aceitáveis, tendo em vista que as legislações vigentes, Federal e Estadual, não estabelecem critérios para a concentração de cloreto, no momento da emissão do efluente tratado.

d) Afluente anaeróbio - análises físico-químicas e microbiológicas

O afluente anaeróbio resultante de processo industrial é recebido na estação de tratamento de efluentes. Podendo ser o líquido que originava a presença de cloreto no efluente tratado, este foi monitorado, quanto à presença deste ânion, durante 58 dias (Figura 28).

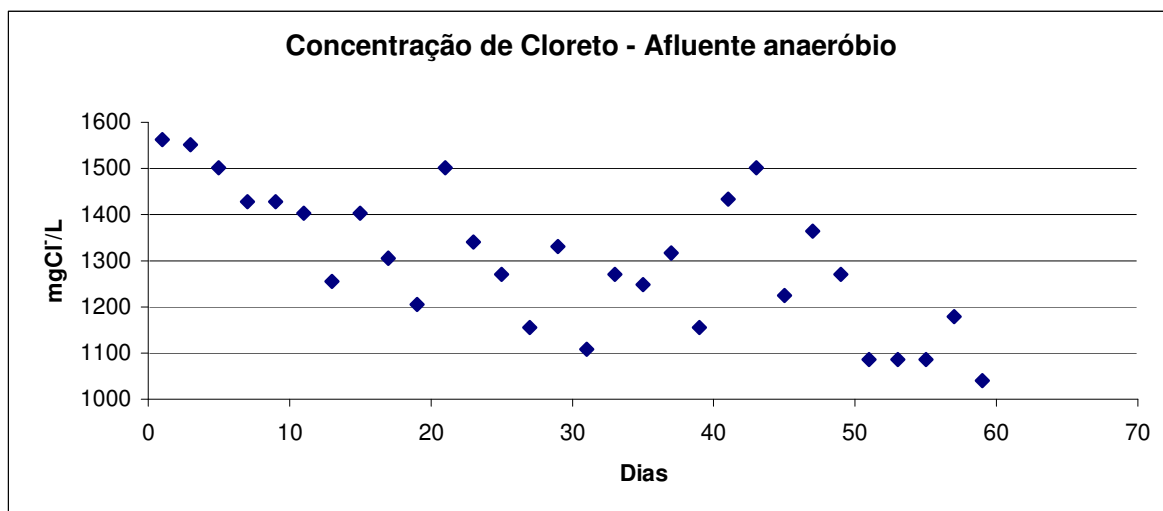


Figura 28: Avaliação da concentração cloreto para o afluente. Período de monitoramento: 58 dias.

O valor médio encontrado para a concentração de cloreto para este líquido foi de 1300 mgCl⁻/L, oscilando entre 1563 à 1040 mgCl⁻/L, cujo desvio padrão foi de 150 mgCl⁻/L, (Figura 27), ficando assim esclarecido que este é o líquido que colabora para a concentração final da concentração do cloreto no efluente tratado.

O valor de 1300 mgCl⁻/L é relativamente elevado considerando que se trata de um ânion agressivo, quando em contato com superfícies metálicas. É importante considerar que a água do mar apresenta ao redor de 30000 mg NaCl/litro, ou seja 18000mg Cl⁻/L.

3.1.3 Balanceamento do teor de cloreto

Diante do teor de cloreto presente no efluente tratado, como primeira hipótese procurou-se estudar a possibilidade de reuso esse líquido através de um balanceamento de massa, que no caso é o teor de cloreto presente no efluente tratado, mesclando-o com a água bruta. Os cálculos, envolvidos nesse estudo, foram realizados tomando-se como base os seguintes dados:

a) Volume de água bruta bombeada do rio: $100\text{m}^3/\text{hora}$

b) Volume de efluente tratado lançado no rio: $100\text{m}^3/\text{hora}$

Inicialmente avaliou-se o teor de cloreto presente no efluente tratado resultante de para todo o ciclo produtivo, através do balanço de massa, tendo-se encontrado o valor de $697\text{gCl}^-/\text{L}$. A seguir tentou-se então mesclar a água bruta ao efluente tratado através do balanço do fator crítico (cloreto), conforme descrito por McIntyre (1988) e Mann (1999).

Para esse cálculo foi definido que o volume inicial para participar do sistema de reciclo seria de 20% do volume da água bruta, estabelecido com base no teor máximo de cloreto permitido nas legislações vigentes, que é de $250\text{mgCl}_2/\text{L}$, encontrando-se no final deste cálculo o valor de $843\text{gCl}^-/\text{L}$ no efluente resultante, caso este processo fosse implantado. Novo balanço de massa foi efetuado e observou-se que o efluente final apresentaria 870gCl^- , claramente observado que há um acréscimo no teor de cloreto, toda vez que se retorna o efluente. Assim, para atender a legislação vigente, após os balanceamentos, só é possível entretanto para o volume de $20\text{m}^3/\text{hora}$, conforme cálculos e não se deve passar de dois reciclo.

O fluxograma destes balanceamentos constam no APÊNDICE C.

3.1.4 Efluentes obtidos em escala de laboratório

Os líquidos resultantes, dos processos de obtenção da proteína em laboratório, a partir da formulação com ácido clorídrico como coagulante e outra com o ácido acético, foram avaliados, quanto aos teores de proteína, sólidos totais, concentração de cloretos e DQO, mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Efluentes obtidos da extração da proteína à partir de ácido clorídrico e ácido acético

Extração do efluente em testes de laboratório.	Proteína (B.S) (%)	Sólidos Totais (%)	Cloreto (mg/L)	DQO (mg/L)
Efluente resultante da extração protéica com ácido clorídrico	19,5	1,3	855	9073
Efluente resultante da extração protéica com ácido acético	19,2	1,2	20	8699

Observa-se na Tabela 9, que os teores de proteína, sólidos totais e DQO detectados apresentam-se na mesma ordem de grandeza, em ambos os testes.

Já o teor de cloreto como era esperado, apresentou-se, no processo de ácido acético, muito abaixo do resultado encontrado para o teste aplicando o ácido clorídrico.

O teor residual de cloreto ($20\text{mgCl}^-/\text{L}$) e detectado no processo com ácido acético é atribuído ao teor existente na água potável, como observado na Tabela 2.

3.2 MATERIAIS METÁLICOS

3.2.1 Composição química dos corpos de provas

Os corpos de prova de aço inoxidável AISI 304, foram inicialmente avaliados quanto à composição química qualitativa obtida por microsonda eletrônica, cujos resultados são apresentados na Figura 29.

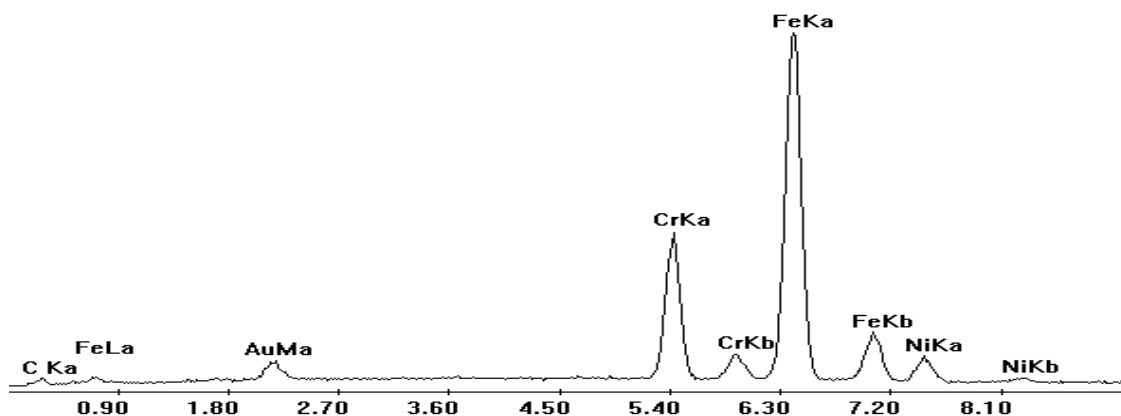


Figura 29: Composição química do AISI 304, obtido por EDS

Esses resultados confirmam a presença dos elementos cromo, ferro, níquel típicos dos aços inoxidáveis austeníticos. A presença de ouro se refere ao revestimento que os corpos de prova receberam para possibilitar a observação ao microscópio eletrônico de varredura.

3.2.2 Avaliação dos corpos de provas imersos nos diversos fluxos industriais

Os corpos de provas retirados dos locais de circulação dos líquidos com distintos teores de cloreto foram submetidos à limpeza e examinados em microscópio. A seguir são descritas as condições em que se encontravam após 90 dias de exposição nesses fluxos.

a) *Recebimento da água bruta* – as placas colocadas no leito de entrada desta água apresentaram alteração da cor da superfície da placa para amarelada e opaca e material aderido, possivelmente matéria orgânica, mostrado na Figura 30. Fato este, que possivelmente possa ser atribuída ao resíduo de terra que o fluxo normalmente carrega e proveniente do ponto de captação. Dentre as placas retiradas deste sítio, observou-se que nem todas apresentaram corrosão localizada, entretanto nas que apresentaram pites, estes variaram de $3\mu\text{m}$ a $5\mu\text{m}$ e formaram-se do lado de recebimento da água.

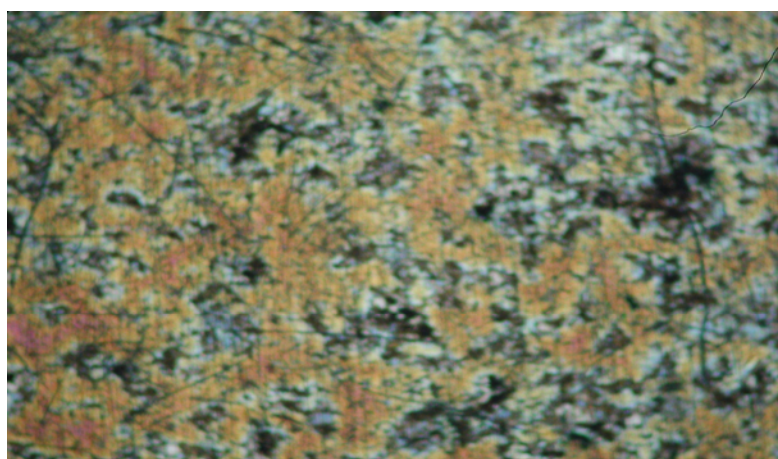


Figura 30: Corpo de prova imerso na água bruta durante 90 dias Apresentando cor amarelada e muito material aderido. 100 X

b) *Tanque de decantação no processo de tratamento da água potável* – as peças retiradas deste local, após 90 dias de imersão, apresentaram coloração esverdeada devido possivelmente, a aderência de algas.

Neste local, os corpos de provas não apresentaram corrosão por pites, conforme mostra a Figura 31, embora tenham apresentado material aderido, provavelmente orgânico ou de procedência biológica.

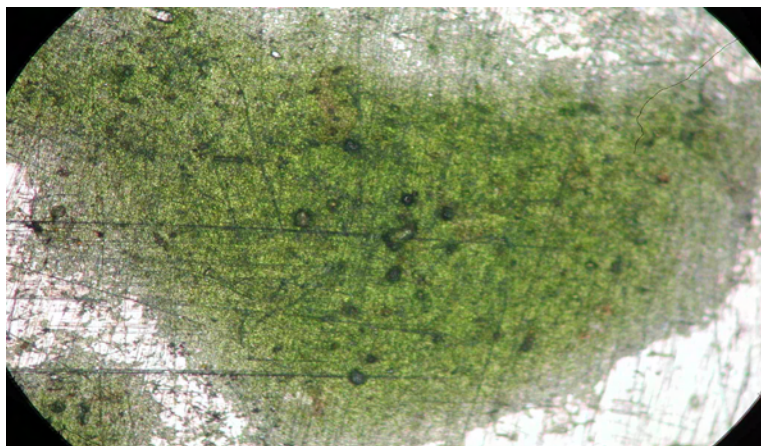


Figura 31: Corpo de prova imerso em água tratada, durante 90 dias Apresentando coloração esverdeada, possivelmente de algas. 100 X.

c) *Efluente Tratado* – alguns dos corpos de provas instalados neste sítio apresentaram regiões de diferentes tonalidades de cores tais como: rosa, azul e esverdeada, ou seja, locais iridiscetes, indicando a ocorrência de dissolução do metal. Observou-se a presença de pites de abertura alargada e muitos fragmentos aderidos. As Figuras 32 apresenta as características encontradas nas placas, nesta área, observada em microscópio ótico com um aumento de 100 vezes.

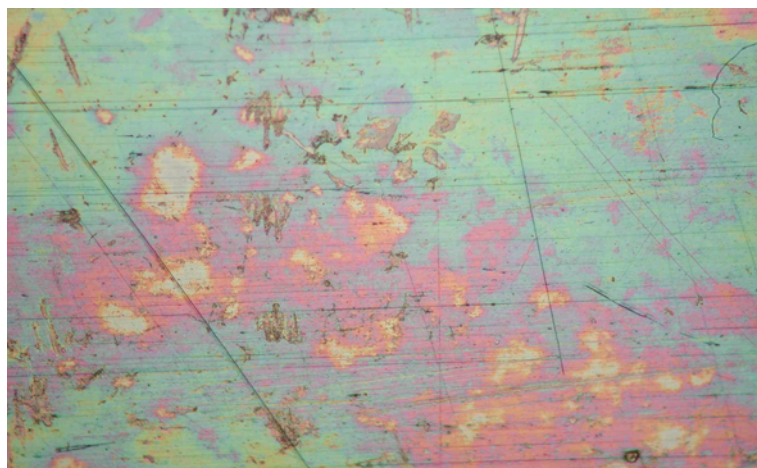


Figura 32: Corpo de prova imerso no efluente tratado durante 90 dias, Apresentando iridiscência. 100 X

Já a figura 33 apresenta as características encontradas na superfície da placa observada em microscópio de ótico, porém com um aumento de 400 vezes.

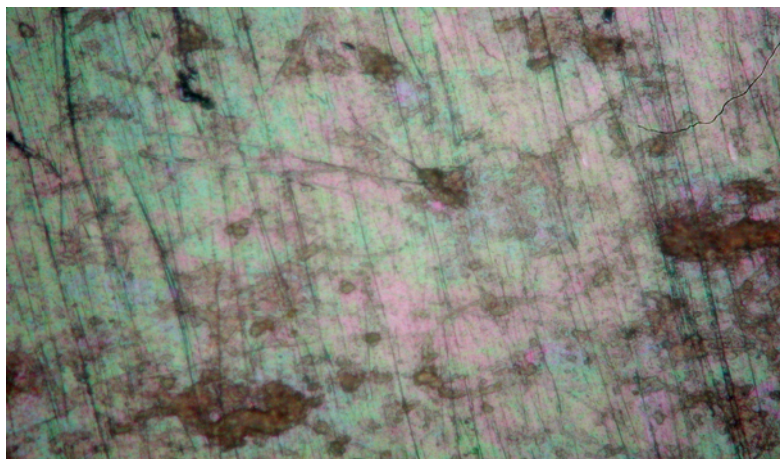


Figura 33: Corpo de prova imerso no efluente tratado após 90 dias. Apresentando iridiscência e pites. 400 X

Para um melhor entendimento da constituição possivelmente orgânica, da camada existente sobre o metal, sendo esta possivelmente orgânica, as placas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura, Figura 34, que mostra a presença de biofilme, constituindo uma fina película, depositado nesses corpos de provas.

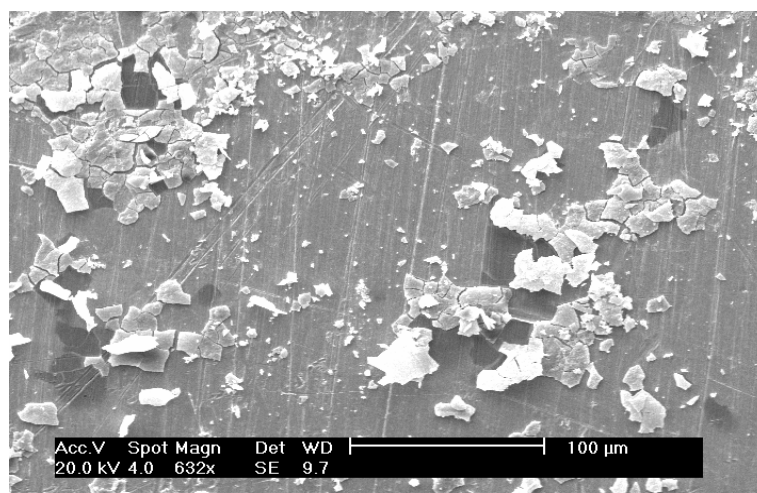


Figura 34: Corpo de prova imerso no efluente tratado, durante 90 dias, presença de fina e quebradiça película de material orgânico.

Na Figura 35, observa-se um sulco no metal, o qual pode servir de “habitat” preferencial para a aderência de bactérias.

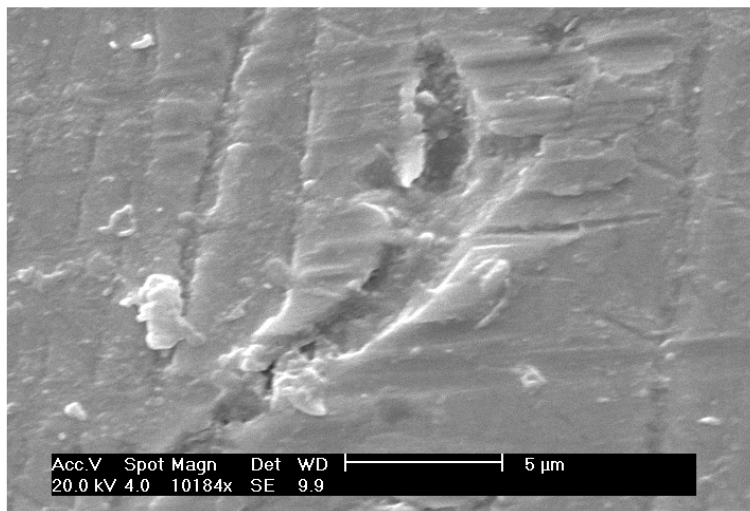


Figura 35: Corpo de prova imerso no efluente tratado, durante 90 dias.

Essa reentrância pode facilitar o início de uma corrosão tipo fresta já que é facilitada a aderência de material orgânico, microorganismos e consequentemente o alojamento do íon cloreto, como a mostrada nas figuras 36 e 37.

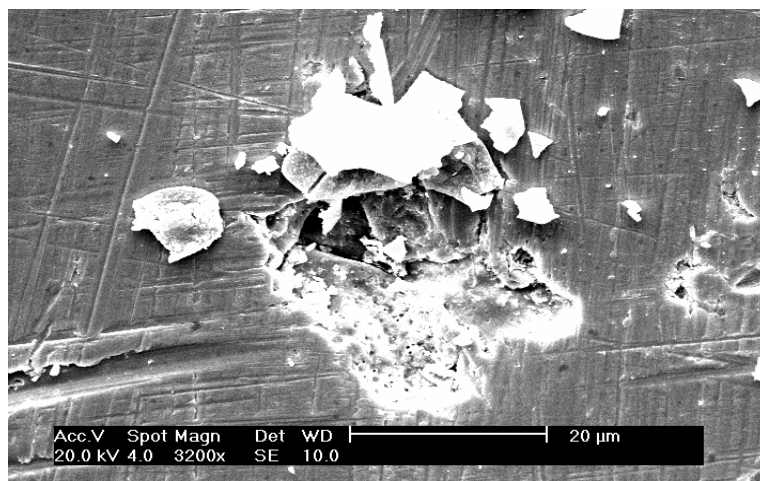


Figura 36: Corpo de prova imerso no efluente tratado, durante 90 dias, apresentando o início de corrosão.

Na Figura 37 pode-se observar a parte mais interna da cavidade do corpo de prova sendo agressivamente corroída, facilmente detectado pelo número de poros apresentados, após o período de imersão no efluente tratado de 90 dias.

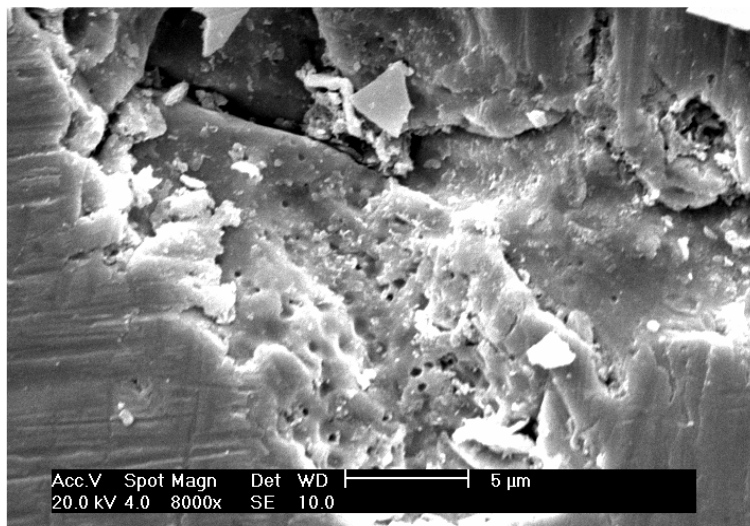


Figura 37: Corpo de prova imerso no efluente tratado, durante 90 dias, apresentando o início de corrosão por fresta.

A Figura 38 mostra possível presença de bactérias e as reentrâncias presentes na superfície da placa parecem estar cobertas talvez por biofilme, estando assim as placas metálicas sujeitas a um meio muito complexo.

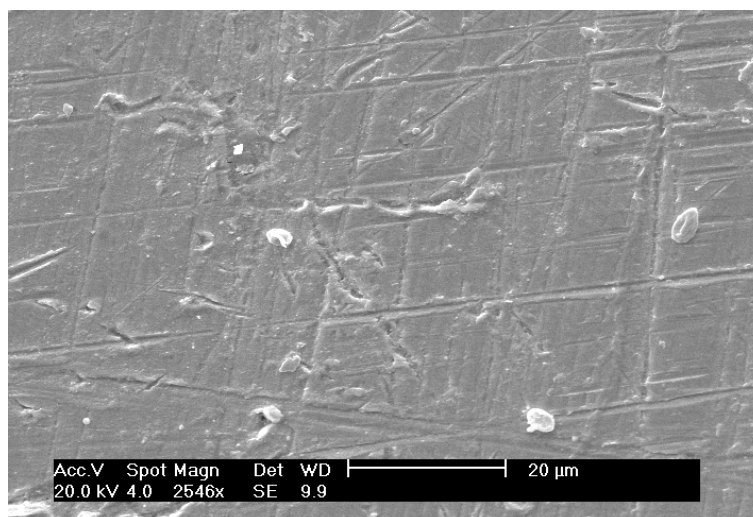


Figura 38: Corpo de prova imerso no efluente tratado, durante 90 dias, apresentando presença de bactérias.

d) Tubulação de trânsito do afluente na estação de tratamento de efluentes – na superfície destes coupons observou-se espessa camada de material aderido, aparentemente

orgânico. A remoção do material presente na superfície das placas efetuada com solução de Clarke não foi suficiente, tendo sido necessário aplicar um leve lixamento.

Estas peças apresentavam iridiscência acentuada e pites, provavelmente pelo meio agressivo em que estes corpos de provas foram imersos, tendo em vista que se trata de um local cujo pH é 4,5 e elevada concentração do íon cloreto, além do líquido apresentar alta turbulência. Nessas peças, pode-se observar a presença de pites com profundidade de até 16 μm . A incidência dos pites ocorreu na extremidade inferior das peças, Figura 39.

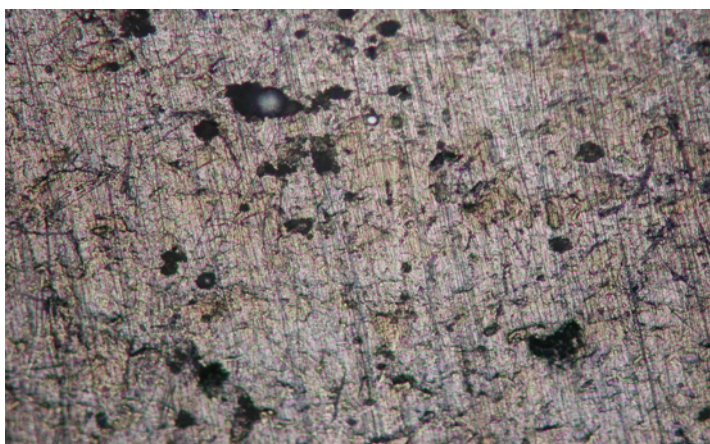


Figura 39: Corpo de prova, imerso na tubulação de trânsito do afluente anaeróbio, durante 90 dias, apresentando ataque localizado por pites. 100 X.

A coloração apresentada pelo corpo de prova, Figura 39, é uma constatação que sugere a existência de dissolução da superfície do corpo de prova na tubulação da entrada do afluente na estação de tratamento de efluentes. Nesse local foi também constatada a presença de partículas cristalinas, muito brancas e visíveis a olho nu, porém observada em microscópio óptico vê-se que são partículas de elevada altura, sendo posteriormente encontradas também nas peças retiradas do afluente anaeróbio. Além dessas partículas, em todos os corpos de provas pode-se notar muito material possivelmente orgânico aderido na superfície dessas peças e difícil remoção.

e) *Afluente anaeróbio* – na superfície dos corpos de prova retirados do tanque de recebimento do soro resultante do processo industrial de isolamento de soja, em linha produtiva, foi constatada uma espessa camada de material, aparentemente orgânico, chegando a medir 20 μm de altura e aderido em todas as peças. A remoção desse material somente foi

possível através de lixamento, pois aplicando somente a lavagem com detergente a remoção não foi eficiente.

Coincidentemente observou-se, ainda, neste local que algumas peças apresentavam a presença de material branco cristalizado próximo ao orifício por onde foi passado o fio de polietileno, sempre do lado contrário ao do recebimento do líquido. É possível que essa cristalização ocorra em locais de menor velocidade do fluxo do líquido.

A concentração de cloreto neste é semelhante a dos corpos de prova situados na tubulação de trânsito do afluente na ETE. A profundidade dos pites presentes nestas placas oscilava de $3\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ e esses pites parecem ter maior incidência em regiões livres de materiais aderidos, locais estes que apresentavam também coloração mesclada ou iridiscência, logo demonstrando a provável formação de filme e dissolução de material.

Todos os corpos de prova tinham brilho no início dos testes, porém após o tempo de imersão neste líquido, tornaram-se opacas, talvez pela adsorção da própria proteína de soja, mas considerando também que é um local de pH 4,5, acentuada turbulência e temperatura ao redor de 60°C e ainda, carrega proteína e açúcares, ambos solúveis (Figuras 40 e 41).

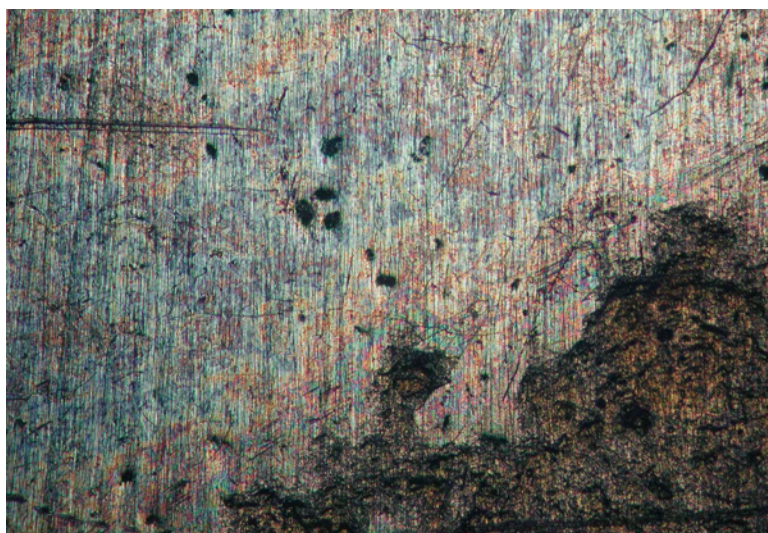


Figura 40: Corpo de prova imerso no afluente anaeróbio, após 90 dias. 40 X

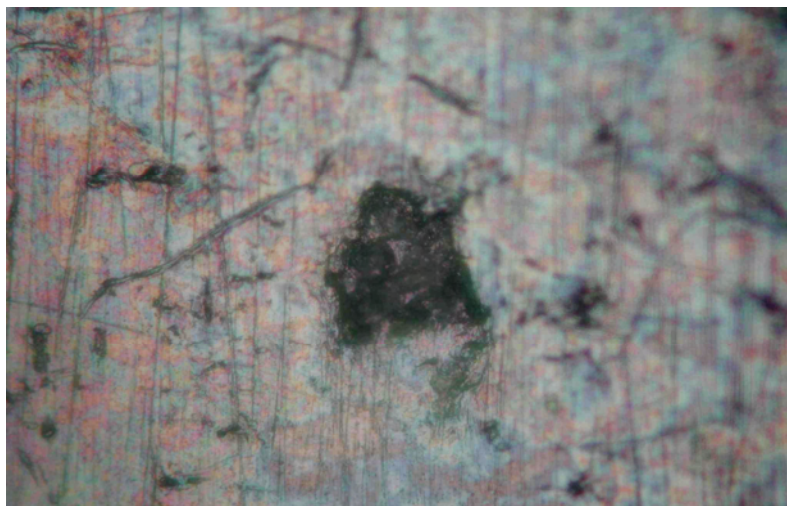


Figura 41: Corpo de prova imerso no afluente anaeróbio, na unidade fabril. 400 X

Para um melhor entendimento da constituição da camada existente sobre o metal e possivelmente orgânica, observações ao MEV foram realizadas. Pode-se notar na Figura 42, que esse filme pode se desprender, talvez devido à velocidade do fluxo.

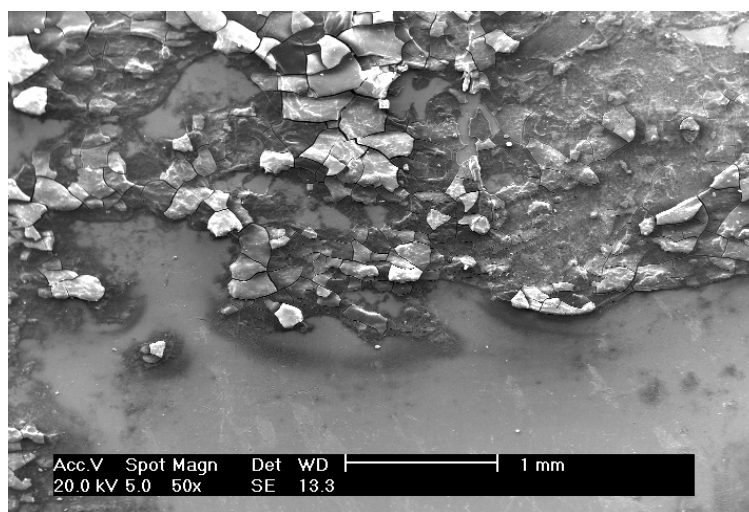


Figura 42: Corpo de prova imerso no afluente anaeróbio, película formada, após 90 dias.

A Figura 42 mostra que de fato há material aderido, constituído de uma grossa película, depositado na superfície da placa, diferindo do material presente na superfície das placas imersas no efluente tratado, como já visto.

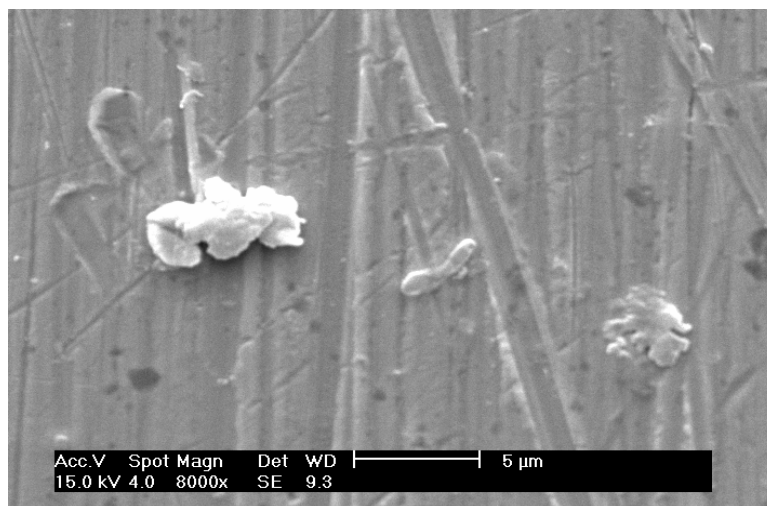


Figura 43: corpo de prova imerso, no afluente anaeróbio e o ponto branco, após 90 dias.

Na Figura 43 é observada a presença de partícula cristalina, conforme já comentado.

Tratando-se de um líquido resultante de um processo industrial foi de interesse avaliar a composição desse material, Figura 43. A avaliação qualitativa realizada em EDS EIG mostrou que há um acúmulo de compostos constituídos de carbono, pois o pico correspondente ao carbono é superior ao da Figura 4 (composição química do corpo de prova).

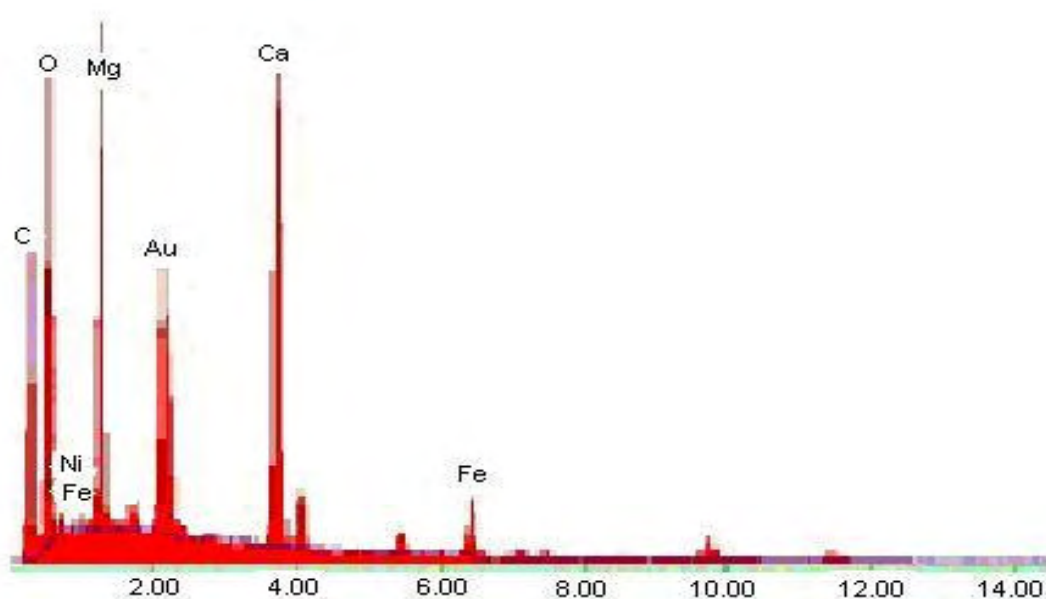


Figura 44: Avaliação qualitativa na EDS EIG da partícula cristalina, sobre a placa, durante 90 dias de imersão.

Já a Figura 45 apresenta a quantidade abundante de material adsorvido na superfície das placas metálicas, protegendo naturalmente o aço.

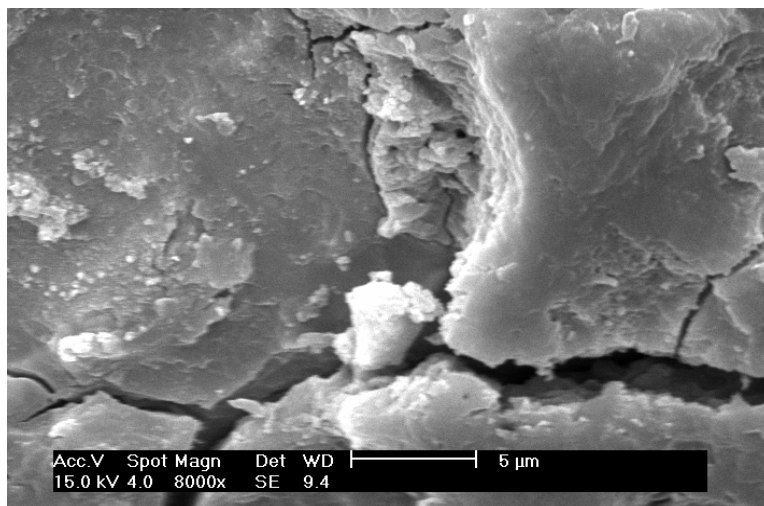


Figura 45: Espessa camada de material aderido sobre o corpo de prova imerso no afluente anaeróbio, após 90 dias.

Na Figura 46 é notada a presença de microrganismos aderidos na superfície desse material que se encontra adsorvido na superfície dos corpos de prova, confirmando os resultados das análises microbiológicas.

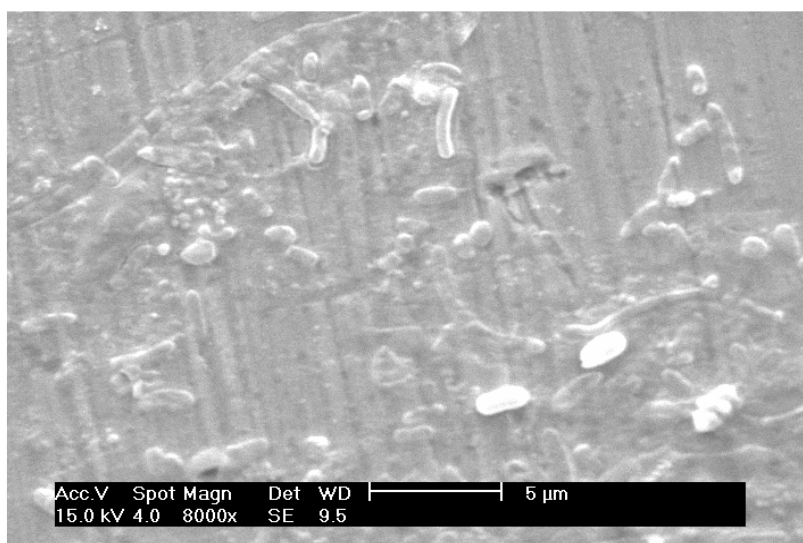


Figura 46: Microrganismos aderidos no material presente na superfície dos corpos de prova, durante 90 dias de imersão no afluente anaeróbio.

3.3 TESTES ELETROQUÍMICOS

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica anódica e catódica sobre o aço inoxidável, em diferentes líquidos, visando avaliar a corrodibilidade do metal em contato com esses líquidos. As curvas obtidas dos testes potenciodinâmicos são a seguir apresentadas.

3.3.1 Testes de polarização anódicas - Soro de ácido acético pH 4,5

As curvas da Figura 47 representam os ensaios realizados com o soro resultante do processo de extração de proteína utilizando o ácido acético como coagulante e tendo sido adicionados os teores de cloreto de sódio necessários para simular os diferentes teores de cloreto existentes nas tubulações, visando avaliar a corrosividade desses líquidos. Foi observado que em meio ácido (pH 4,5), não há potencial de pite. A medida que foi sendo elevado o teor de cloreto notou-se, que há uma mudança no formato das curvas. Para o valor de 450 ppm Cl⁻/L ocorre a corrosão por pite com um E_{pite} próximo a 580 mV_{ECS}, enquanto que para o teor de 1500 ppm Cl⁻/L esse valor está próximo a 420 mV_{ECS}, ou seja a medida que se eleva o teor de cloreto no líquido, menor é o valor do E_{pite}

Nota-se claramente que para o teor de 250 ppm Cl⁻/L, embora não mostrando E_{pite} , há um aumento da densidade de corrente passiva passando de 10⁻⁶ A/cm² para 10⁻⁵ A/cm², logo indicando, que o material está se corroendo, nesse líquido.

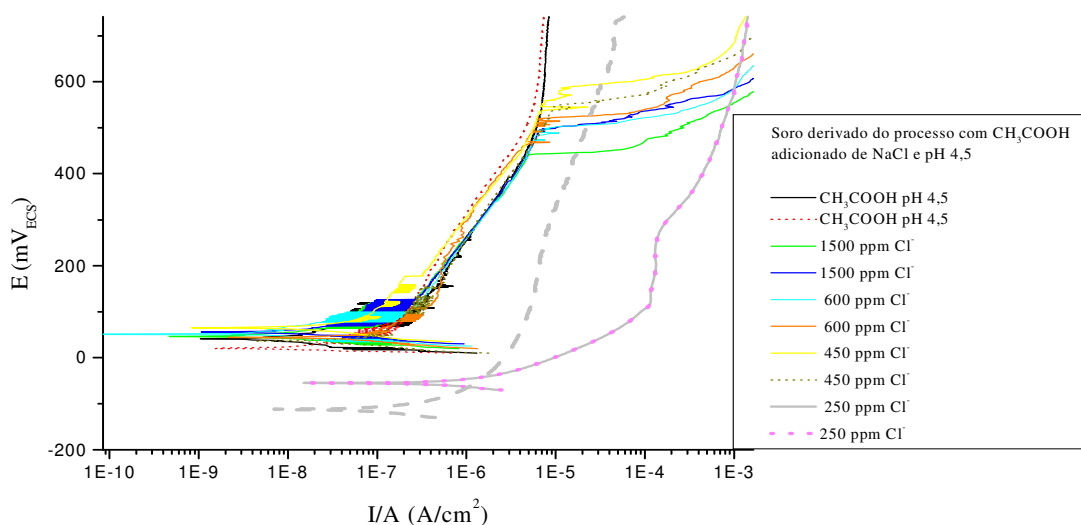


Figura 47: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em soro de ácido acético, pH 4,5.

3.3.2 Testes de polarização anódicas – Soro de ácido acético pH 7,0

As curvas da Figura 48, a seguir, representam os ensaios realizados com o soro resultante do processo de extração de proteína tendo o ácido acético como coagulante, adicionado de cloreto de sódio simulando os diferentes teores de cloreto visando avaliar a corrosividade desses líquidos e neutralizado o pH.

Pode-se então observar que em meio neutro (pH 7,0) não se apresenta potencial de pite para o líquido representado somente pelo soro, repetindo o resultado obtido para o pH 4,5.

Entretanto à medida que se eleva o teor de cloreto pode-se observar também que há uma mudança no formato das curvas ocorrendo uma redução do E_{pite} , e no caso de 1500ppm Cl⁻/L- esse potencial, neste caso assume um valor próximo a 450 mV_{ECS}.

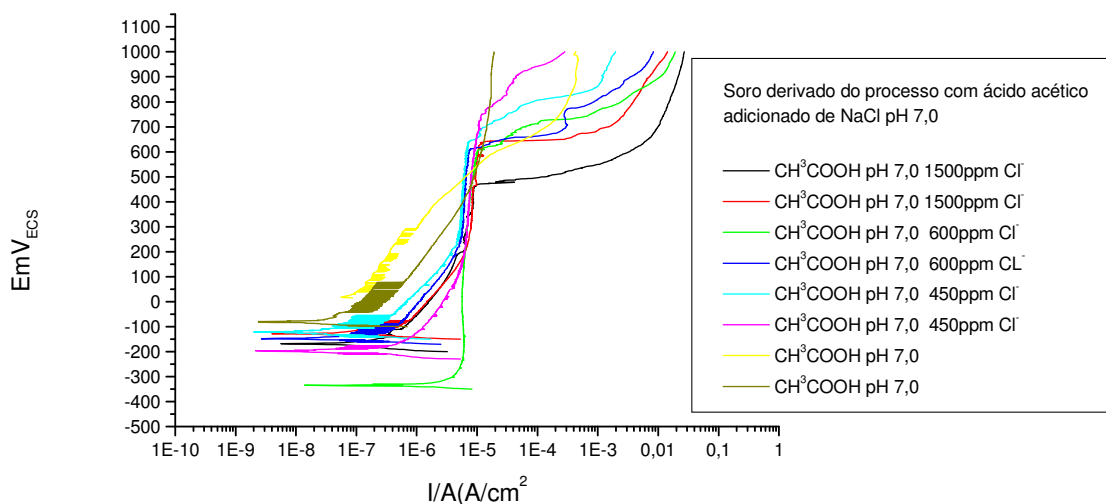


Figura 48: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em soro de ácido acético, pH 7,0.

As curvas anódicas em ambos os líquidos mostram valores de densidade de corrente baixos ao redor do E_{corr} , porém isso não é indicativo de passividade do material, em nenhum dos líquidos.

Por apresentar um filme passivo, sujeito à ruptura, se acredita que a diminuição da densidade de corrente seja devido à tal ruptura, facilitada pela presença de cloreto.

Em ambas as soluções após os ensaios, o local do corpo de prova mostraram corrosão por pites (Figuras 49 e 50).

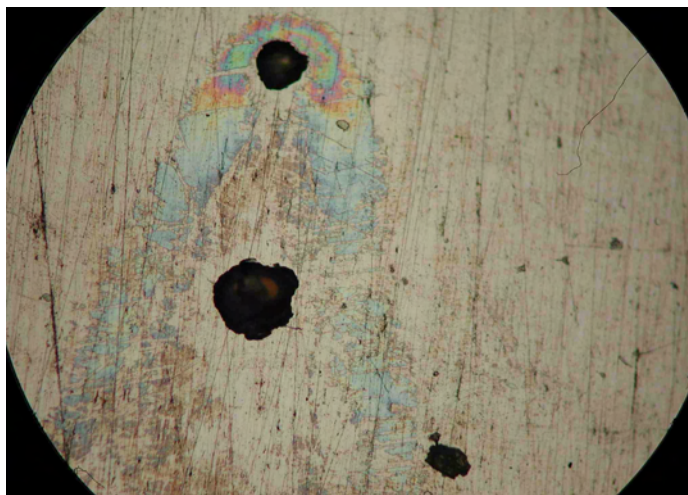


Figura 49: Ensaio potenciodinâmico - curva anódica em soro ácido acético, pH 4,5 e adicionado de 1500ppm Cl. 100 X

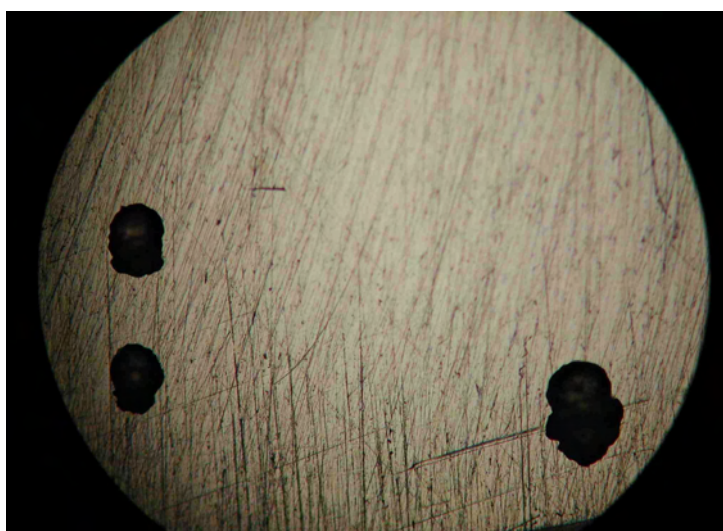


Figura 50: Ensaio potenciodinâmico - curva anódica em soro ácido acético, pH 7,0 e adicionado de 1500ppm Cl. 100 X

Comparando ambas as figuras anteriores observa-se a presença de iridiscência acentuada na Figura 49, enquanto nota-se ausência na Figura 50, fato este que poderia-se atribuir a diferença de pH entre ambas, pois na Figura 49 as peças foram submetidas a pH 4,5.

3.3.3 Testes de polarização anódica - Soro de ácido clorídrico pH 4,5

Foram realizados ensaios eletroquímicos com o soro resultante de simulação de extração de proteína, no qual foi utilizado o ácido clorídrico como coagulante. Diluiu-se esse

soro, simulando as concentrações presentes nas diferentes tubulações industriais, para estes ensaios. Constatou-se, neste caso, que a diminuição de pH localizava-se na mesma faixa do encontrado para o soro contendo ácido acético, Figura 51.

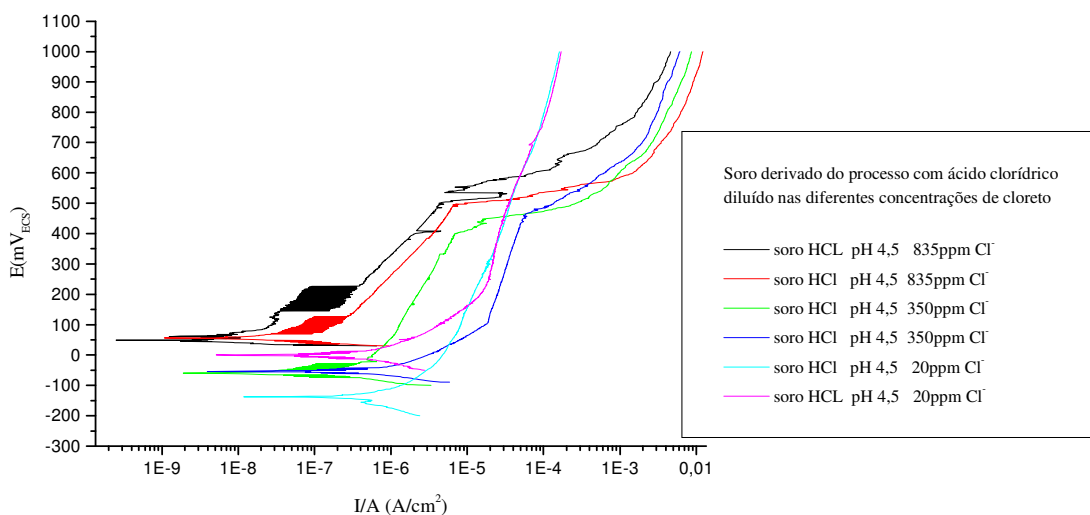


Figura 51: Curvas de polarização anódicas – solução de ácido clorídrico, em soro de ácido clorídrico a pH 4,5.

3.3.4 Testes de polarização catódicas - Solução ácido acético pH 4,5

Curvas catódicas também foram realizados para ambos os soros, o procedente do processo com ácido acético e o do processo com ácido clorídrico.

A Figura 52 mostra as curvas catódicas obtidas a partir do soro procedente do ácido acético, sendo que para obter os diversos teores de cloreto foi adicionado NaCl.

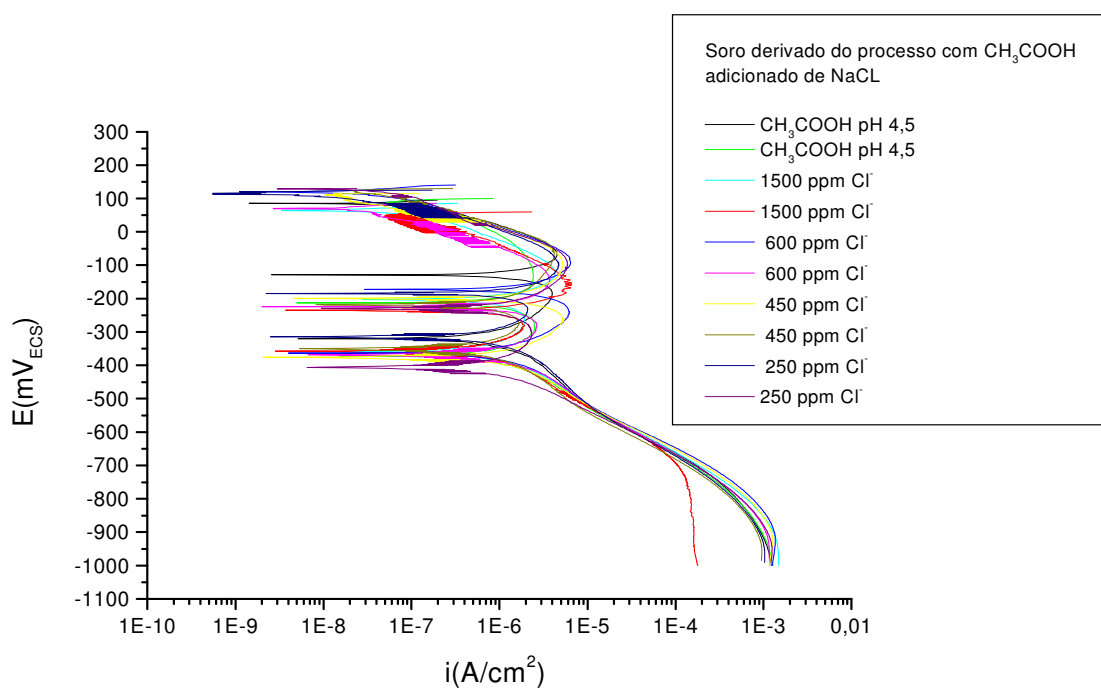


Figura 52: Curvas de polarização potenciodinâmica catódica, soro ácido acético, pH 4,5.

Observou-se que as curvas dos corpos de prova de aço inoxidável em soro procedente do processo de extração da proteína com o ácido acético apresentaram a intrusão de um pico anódico dentro da curva catódica, o qual é observado na Figura 53, curvas obtidas com o soro com ácido acético, porém a pH 7.

3.3.5 Testes de polarização catódicas – Soro de ácido acético pH 7,0

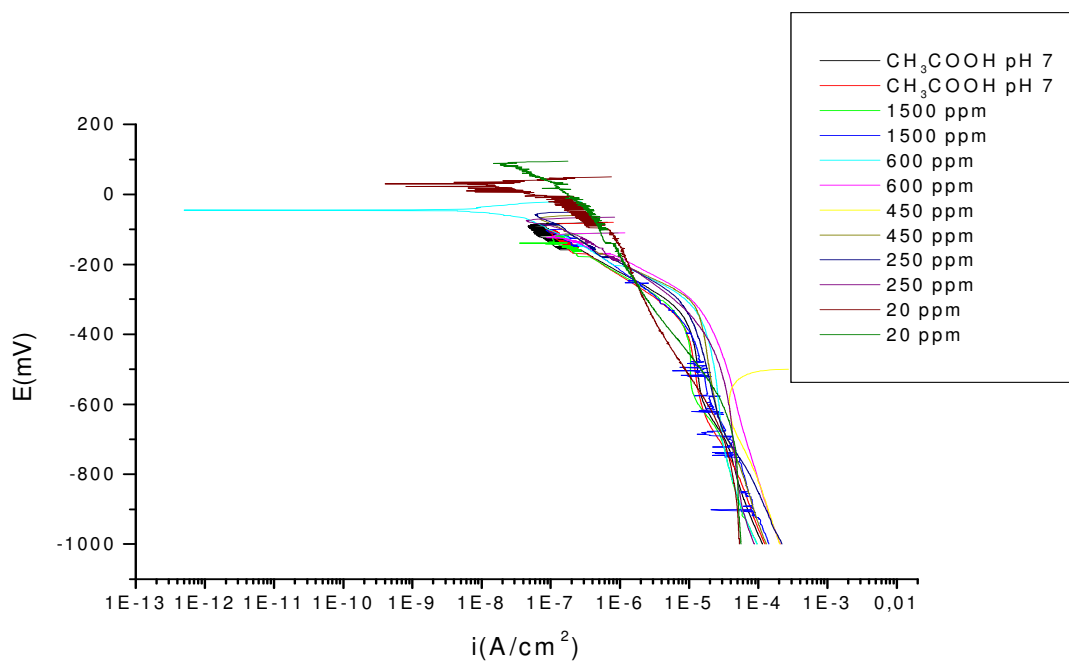


Figura 53: Curvas de polarização potenciodinâmica catódica, soro de ácido acético, pH 7,0.

As curvas de polarização potenciodinâmica catódicas, apresentadas na Figura 53, são as normalmente esperadas observando também que estes ensaios foram realizados à pH de 7,0 diferindo da Figura 52, cujo os ensaios foram submetidos ao pH 7,0.

4 DISCUSSÃO

Tendo como objetivo avaliar a possibilidade de reciclo do efluente tratado, resultante de um parque industrial de alimentos e visando a maximização dos recursos hídricos disponíveis, buscou-se inicialmente entender o cenário mundial que está levando as empresas, nestes últimos anos a tal prática.

Hoje se compreende que as diversas transformações ambientais e necessárias para o bem viver do ser humano, ou até mesmo aquelas que são causadas por falta de uma maior conscientização das práticas ambientais, estão levando à depredação acentuada da natureza, dificultando a sua própria recuperação.

Dirigentes e cientistas e ainda certas organizações muitas vezes anônimas estão prevendo que dentre essas destruições, a água pura é um elemento que muito vem sofrendo e se escasseando, correndo o risco de em um futuro muito próximo, a produção de água de boa qualidade, dentro dos padrões mundiais de potabilidade, tornar-se cada vez mais onerosa e favorece a adoção de tarifas escalonadas graduais, para água potável necessárias à preservação das bacias hidrográficas, tornando proibitivo o seu uso em processos industriais.

Em decorrência dessas tendências resta como alternativa para a atividade industrial a reutilização dos líquidos resultantes de seus processos.

Este trabalho veio, então ao encontro da mudança de paradigma de uma indústria de alimentos, apontando um meio para a evolução sustentável da mesma, ao avaliar a possibilidade de reutilização de seu efluente tratado.

Diante de tal proposta, neste trabalho foram investigados alguns hipóteses distintas no intuito de encontrar alternativas para o reciclo do efluente tratado, tendo sido iniciado através da coleta de dados, fornecidos pela Empresa, para conhecimento dos seguintes líquidos: água bruta, água potável e efluente tratado. Desse levantamento foi observado que esses líquidos avaliados, atendiam as suas respectivas legislações, bem como o tratamento de potabilidade é muito eficiente, entendendo-se que deva ser assim conduzido diante dos tratamentos que apóiam os sistemas produtivos, como água para caldeiras e águas para o resfriamento de processos produtivos.

Ao avaliar os resultados das análises, pode-se verificar que o tratamento de efluentes desta indústria de alimentos, a qual conta com tantos processos industriais em seu parque, é muito eficaz, tendo em vista que todas as exigências solicitadas pelo órgão ambiental para o seu lançamento no rio são atendidas. O efluente tratado é o líquido resultante da estação de tratamento de efluentes, dessa unidade fabril, e seu resíduo deverá ser destinado à uma nova unidade também de alimentos, a ser construída neste parque.

Essa nova unidade deverá, então, ser construída, tendo como material de confecção de suas tubulações, conexões e equipamentos o aço inoxidável, atendendo às normas de boas práticas de fabricação, como comentado no item 1.3. O conhecimento das características desse efluente tratado bem como a investigação de possível presença de agentes agressivos aos materiais metálicos se fazem necessárias, diante de tantos coadjuvantes de produção que podem ser aplicados nesses processos presentes em um mesmo parque.

Analisou-se inicialmente o teor de cloreto, já que este pode derivar de substâncias normalmente aplicadas, em quase todos os produtos alimentícios industrializados, seja como ingrediente ou como coadjuvante de processos. Através dos resultados constatou-se a presença desse elemento, no efluente tratado e em teor superior ao exigido por legislação para água bruta e para a água potável, causado possivelmente pela utilização dos coadjuvantes de produção, nas diversas unidades presentes no parque. Diante deste fato, foi então direcionado o trabalho para o estudo de possível mistura desse efluente e a água bruta, além de investigar a fonte geradora dessa alta concentração de cloreto, presente neste líquido.

Iniciado o monitoramento do teor de cloreto da água bruta, da água potável e do efluente tratado, observou-se, que enquanto, a água bruta e potável apresentavam teor abaixo de 25 mg Cl⁻/L, o efluente tratado apresentou como média 649 mg Cl⁻/L. Confrontando com os dados da legislação CONAMA nº 20 de 18 de junho de 1986, que estabelece a classificação das águas em doce, salobras e salinas para o Território Nacional, observou-se que essa concentração de cloreto classificaria este efluente tratado como uma água salobra, conceito de difícil entendimento, pois não está presente na água o íon sódio ou outro em concentração suficiente que possibilitasse a formação de sal e conseqüentemente alteraria o sabor da água para salobra, conforme essa legislação.

Logo a proposta para o uso direto da água para limpeza de equipamentos e áreas produtivas foi dificultada pela presença desse teor de cloreto presente e acima do definido em

legislação de potabilidade, indicando que mesmo sendo essa submetida a um tratamento semelhante ao convencional para água potável, não sofreria redução desse íon.

A proposta de utilização deste efluente como água de irrigação, também é limitada. Considerando a classificação da água de irrigação, como descrito em literatura australiana, segundo Mancuso (2003), o efluente dessa indústria de alimentos, em caso de ser destinada a esse fim, seria classificado como uma água de alta salinidade (500-1500 mg Cl⁻/L), não tendo sido originada da contaminação por um cloreto alcalino ou alcalino-terroso, porém sua condutividade, diante do teor de cloreto se apresentará dentro da faixa estabelecida de 780 à 2340, faixa esta, cujo líquido não poderia ser utilizado em áreas com restrições quanto a drenagem, exigindo assim, um controle de salinidade, e quando desviada para irrigação deve ser escolhido tipo de vegetação resistente a este líquido.

Outra possibilidade bem vinda é a de reciclo deste líquido, pois, além de reduzir o volume de água a ser captado, reduziria ou até evitaria o lançamento deste com teor considerável de cloreto em um rio de água doce, embora atualmente o confronto do volume de emissão e o volume do rio, possa o volume de lançamento ser considerado insignificante.

Segundo as práticas ambientais, é importante considerar sempre que esta emissão pode não ser de exclusividade de uma única fonte poluidora, daí esse valor pode vir a ter significância relevante, e, mais, quando pensado de uma forma sistêmica, estar comprovando o que ocorre a nível mundial, que é a degradação dos recursos hídricos superficiais.

A análise da concentração de cloretos não é considerada dentro dos critérios exigidos pelos órgãos ambientais, quando da de emissão dos efluentes em recursos hídricos, porém, existe a Resolução CONAMA nº 20/85, que classifica os cursos hídricos nacionais, e diante da proposta de preservar a qualidade das águas de seus rios, quanto à classe de salinidade, devem os órgãos competentes, possivelmente, em breve, vir a avaliar a importância de realizar monitoramentos mais efetivos e relacionados a este aspecto.

Diante desse cenário foi então avaliada a hipótese de mesclar o efluente à água bruta de modo a torná-lo reciclável, isto é tentando seu reaproveitamento destinando-o para uso industrial. Para tal avaliação, baseou-se nas características da água potável, cujo limite máximo para cloreto é de 250 mg Cl⁻/L. Um balanço de massa foi feito, para que o valor final máximo desse elemento não fosse superior a 200 mg CL⁻/L, lembrando que esse líquido é

resultante de um processo industrial, o qual pode apresentar oscilações. Deste balanceamento resultou a viabilidade de reciclo de no máximo 20% do volume total de efluente atual, que é lançado, com aumento paulatino do teor de cloretos a cada retorno. Esta hipótese foi desprezada, pois o volume possível de reciclo não significativo, além de apresentar a necessidade de implantação de um novo sistema de tratamento para a devida adequação às características específicas para tornar um líquido destinado ao uso industrial, tendo então sido abandonando esta proposta.

Supondo que esta carga de cloreto pudesse ser proveniente de adição dos produtos químicos necessários durante o processo de tratamento de efluentes, a terceira hipótese foi investigar o teor de cloreto presente no afluente e efluente anaeróbio, conforme comentado no item 2.2.2. Entretanto esta foi também abandonada, pois os resultados do monitoramento desse teor mostraram que a presença deste íon apresentava-se na mesma ordem de grandeza em ambos os líquidos, revelando que o ocasionador estaria relacionado a algum processo anterior ao do tratamento de efluentes.

A seguir, adentrando nos sistemas produtivos industriais buscou-se o ocasionador dessa concentração de cloreto, supondo ser este íon procedente de algum deles, tendo submetido o afluente a análises necessárias para sua caracterização. Os resultados demonstraram que se tratava de um líquido que merecia grande atenção, pois apresentava um teor de cloretos ao redor de 1400 mg Cl/L e conseqüentemente a condutividade (4250 μ S/cm) também elevada. A carga orgânica em DBO apresentava-se ao redor de 14000mg/L, valor este que justifica o seu envio para um tratamento anaeróbio, conforme comentado no item 1.2.2., pois é um sistema que permite a digestão de efluentes de alta carga orgânica e a custo reduzido. O pH de 4,5, logo um meio ácido, é favorável ao processo de floculação quando da aplicação de cloreto férrico.

Perante os resultados obtidos, seguiu-se na averiguação de que processo industrial do parque poderia estar gerando esse efluente. Detectou-se, então, que o de isolamento de proteína de soja, era o único que seguia diretamente, para o tratamento anaeróbio, daí encontrar valor de mesma ordem de grandeza para o teor de cloreto na entrada e na saída do deste tratamento, mostrando ainda que este tratamento anaeróbio não se mostra eficiente na redução do íon cloreto.

Knies (1981) descreve o método de isolamento de proteína de soja aplicando como coagulante das proteínas solúveis a adição de ácido clorídrico, conhecido como um coadjuvante de processo. Baseado nesta metodologia julgou-se ser este ácido o responsável para a elevação do tal teor no efluente tratado.

Para verificação desta proposta foi simulado o processo de isolamento de proteína em escala de laboratório. Para fins comparativos foram realizados dois experimentos, o primeiro simulando o processo clássico de isolamento de proteína de soja com ácido clorídrico utilizado como coagulante, logo considerado como um coadjuvante de processo. Uma segunda extração de proteína, realizando a substituição do ácido clorídrico por outro que não contivesse o íon cloreto, neste caso aplicado o ácido acético, considerado como coadjuvante de processo. Das simulações obteve-se valores de mesma ordem de grandeza para proteína, sólidos totais e DQO, porém o teor de cloreto apresentou valores distintos, ou seja, o processo simulado com ácido clorídrico apresentou 855 mgCl/L de efluente, enquanto que na extração com acético foi encontrado o valor de 20 mgCl/L, valor este possivelmente proveniente da água potável utilizada no processo, tornando verídica a hipótese de ser o processo de isolamento de proteína o principal gerador teor de cloreto no efluente tratado.

Segundo a literatura consultada, sabe-se que o cloreto é um elemento agressivo quando em contato com materiais metálicos podendo causar corrosão localizada por pites. O estudo foi desenvolvido para uma empresa de alimentos, que tem por embasamento as normas das boas práticas de fabricação, solicitando materiais que não contaminem os produtos industrializados quando da confecção de tubulações e equipamentos, logo o aço inoxidável é, dentre os materiais disponíveis o mais indicado para este tipo fabril.

A preocupação, foi então investigar a suscetibilidade desse material à corrosão, já que as tubulações conexões e equipamentos da unidade de produção de proteína isolada estão em constante contato com líquidos que apresentam o ânion cloreto.

Como o objetivo deste é reciclo do efluente tratado em uma nova unidade fabril para o isolamento de proteínas, e esse líquido sendo resultante de um processo cujo efluente apresenta elevado teor de cloreto, tornou-se importante investigar a suscetibilidade dos materiais metálicos diante de líquidos com distintos teores desse ânion.

Nesta fase o trabalho foi subdividido em duas etapas, inicialmente, corpos de prova foram submetidos à imersão em fluxos de líquidos de diferentes teores de cloretos, em tubulações dos processos industriais. Segundo a literatura é indicado levar o lixamento das peças metálicas, destinadas aos testes de imersão bem como para os testes potenciodinâmicos, à grana de 600 até 1000. A presença de 1000 ranhuras pode dificultar a retenção de material, já que a altura da ranhura é menor. Na indústria as tubulações e equipamentos vão normalmente a grana # 200 (200 ranhuras por polegada linear), logo menor área de exposição ao meio, porém de maior profundidade, possivelmente facilitando a retenção do material orgânico e conseqüente processo de corrosão.

O tempo de residência dessas peças confeccionados com aço inoxidável AISI 304, nesses locais foi de noventa dias, tempo disponível, para tal estudo, para avaliação do comportamento das superfícies dessas peças, quando em contato com os líquidos.

Os corpos de prova, ao finalizar o tempo pré-determinado de exposição, foram retirados dos locais de residência e observadas as superfícies das 15 peças. Importante salientar que as alterações foram comuns às peças que se encontrava em um mesmo local, porém em cada local o comportamento das superfícies apresentou-se próprio e característico do meio em que se encontrava, confirmando que as propriedades da superfície do metal diferem de acordo com o meio aquoso em que ele se encontra.

Dentre as alterações observadas verificou-se que as placas retiradas do local de imersão na água bruta apresentavam a coloração avermelhada, provavelmente por adsorção de materiais orgânicos e inorgânicos procedentes da água de um rio.

Já as peças procedentes da imersão em água potável apresentavam a coloração esverdeada, possivelmente de material orgânico sobre a placa, resultantes de algas.

Os corpos de prova retirados do efluente tratado, entretanto apresentaram acentuada iridiscência na superfície das placas metálicas, indicando possivelmente que estas estão sofrendo processo corrosivo. Com o auxílio de microscópio ótico, observou-se que algumas dessas placas apresentavam corrosão localizada tipo pite, de forma arredondada e fundo brilhante, porém de pequena profundidade. Com auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV) observou-se a presença de uma película fina e quebradiça de material

orgânico, aderido sobre a placa bem como a presença de microrganismos, confirmando resultados obtidos nas análises microbiológicas.

Os resultados obtidos das análises e comportamento das superfícies dessas placas, neste local, confirmaram as suspeitas, pois este ambiente é propício ao desenvolvimento microbiano e a carga de cloreto presente tende a propiciar o ataque por corrosão. Embora esses resultados encontrados satisfaçam as suspeitas iniciais, considera-se que sejam apenas resultados orientativos do que ocorre neste local, pois para uma investigação mais precisa exigiria um tempo mais longo de exposição.

Os corpos de provas, imersos no afluyente do tratamento anaeróbios, ao término do tempo estipulado para exposição neste local, apresentavam espessa camada de material orgânico aderido e possivelmente adsorvido na superfície do metal, conforme Nakanishi (2002), que relata a adsorção da proteína do leite em aço inoxidável. É possível que esse material protéico tenha se adsorvido, já que pode ser considerada como moléculas que apresentam carga elétrica, possivelmente interagindo com os átomos do metal na superfície da placa de aço inoxidável AISI 304. O brilho característico dessas peças deu lugar a uma aparência opaca, após exposição. Observou-se uma espessa camada de material aderida na superfície e de difícil remoção. Importante realçar, que a proteína de soja tem a propriedade de formar gel, o que facilitaria, provavelmente essa adsorção, como mencionado no item 1.2.

Após a remoção do material orgânico foi encontrada, a presença de pites de forma arredondada, fundo brilhante e com profundidade superior a aqueles surgidos nos corpos do efluente tratado, e a maior frequência da presença desses pites ocorreu em regiões onde se encontrava muito fina camada de material adsorvido, mostrando assim ser este líquido um meio mais agressivo ao aço inoxidável, que o fluxo do efluente tratado.

Observou-se ainda através do microscópio eletrônico de varredura a presença de pequenos pontos cristalinos e brancos. Este material foi analisado através do EDS constatando-se a presença de cálcio e magnésio e ouro, elementos estes estranhos à composição do aço inoxidável. O ouro é utilizado no preparo da superfície da placa, destinada a microscopia eletrônica de varredura. A presença do cálcio e do magnésio que possivelmente caracterizam a presença do biofilme ou talvez também possam ser resultantes de alguma matéria prima utilizada em algum dos processos industriais.

Com o auxílio do MEV pode-se observar ainda a presença de microrganismos, possivelmente fungos e bactérias, característicos deste meio confirmando os resultados das análises microbiológicas. Aparentemente estes estão presentes em número superior aos dos do efluente tratado, indicando ser este um meio mais rico em nutrientes, com temperatura e pH também apropriados para o desenvolvimento desses. Como já comentado este soro contém a matéria orgânica originária do processo, que é composta principalmente de proteína e açúcares solúveis.

Tratando-se de um meio contendo proteína solúvel, além de açúcares próprio da soja, pH ácido, presença de cloreto e a formação de biofilme mostra-se como sendo um meio complexo e possivelmente propício para o ataque por corrosão localizada, conforme visto através do comportamento da superfície das placas quando em contato com este líquido.

Trabalhos desenvolvidos por Hansen, (1995), entretanto, mostraram que a proteína de aderência do molusco azul, quando adsorvida na superfície do metal protege-o contra este tipo de corrosão, em água do mar. Assim, seria possível que a proteína de soja presente nesse líquido fosse também um fator inibidor de um ataque maior do aço inoxidável AISI 304, nesta localidade. Então, embora notado o ataque nas peças imersas neste fluxo, não está completamente desvendada se a corrosão encontrada está ocorrendo em sua totalidade ou se está parcialmente inibida pelos aminoácidos da proteína da soja presentes neste fluxo.

Fatores distintos interagem neste meio e para um melhor entendimento para futuras providências se faz necessário um estudo mais detalhado, através da imersão de novas peças nesse local e por um tempo de exposição mais longo, visando uma melhor compreensão face à complexidade de influências deste meio sobre a superfície desse metal.

Os resultados encontrados para estas placas foram semelhantes aos resultados encontrados para aquelas que permaneceram imersas na tubulação do efluente na estação de tratamento de efluentes, porém aparentemente este é mais agressivo, que o do afluente, já que o fluxo neste ponto é talvez mais complexo, tendo em vista que contém o afluente anaeróbico e as impurezas em degradação e os microrganismos provenientes dos materiais que se depositam nas tubulações de trânsito desse líquido até a ETE.

Materiais metálicos, quando imersos em locais cujo fluxo corrosivo encontra-se estagnado, sofrem menos o ataque por pite ou por fresta, pois a renovação de nutrientes é

dificultada, assim o aumento da velocidade do fluido faz, muitas vezes aumentar o ataque por pite com a conseqüente renovação dos nutrientes e formação de um biofilme mais denso e mais aderente. Importante, então salientar que essas peças permaneceram em locais de elevada turbulência de líquidos que talvez tenha colaborado para um maior ataque, mesmo sendo ali um meio aerado.

Neste estudo cada um dos corpos de provas foi pesado e identificado, visando avaliar a perda de massa no final do tempo de imersão, porém é importante comentar que esse objetivo não foi alcançado diante do curto espaço de tempo de imersão, no qual os pites surgidos encontravam-se em estágio de pequena profundidade, além da grande quantidade de matéria orgânica presente na superfície das placas que, de um modo geral, se apresentou de difícil remoção, impedindo a avaliação criteriosamente da perda de massa dessas peças.

Complementando a investigação experimental, foi estudada a suscetibilidade à corrosão das superfícies dessas peças metálicas, através de ensaios eletroquímicos com o auxílio das curvas obtidas da polarização potenciodinâmica. Estes ensaios realizados em laboratório normalmente são utilizados para a parametrização de processos corrosivos, indicando os cenários e as macrointerferências reprodutíveis nas condições em que se realizam. Neste tipo de ensaio existem variáveis interferentes típicas do sistema de campo, que são impossibilitadas de reprodução como velocidade do fluxo, pressão, tempo de contato, geometria e temperatura, que podem também influir significativamente nos resultados, comparados aos obtidos nos sistemas reais.

Dos testes de polarização potenciodinâmicos obtidos em laboratório, para o ramo anódico e em soro produzido com adição de ácido acético e na ausência do ânion cloreto não há ocorrência de corrosão localizada, enquanto que à medida que é acrescentado, a cada teste os teores de cloreto, simulando os teores de cloreto encontrados nos distintos líquidos industriais desde 250 mgCl⁻/L até 1500 mgCl⁻/L, a pH 4,5 ou a pH 7,0, há a ocorrência do desenvolvimento de pites arredondados e de fundo brilhante. Ao aumentar o teor de cloreto há uma diminuição do potencial de pite. É observado que os valores de potencial para concentrações de cloreto entre 250 e 1500 mgCl⁻/L, oscilou em uma faixa relativamente pequena (~ 420 a 580 mV_{esc}). Por outro lado, como os resultados se repetiram para o pH 7,0 e pH 4,5, mostra que embora inferindo-se que na condição ácida a corrosão deveria ocorrer

mais rapidamente, os resultados obtidos dos testes de polarização, nestas condições não apresentou-se mais facilmente corrosível, logo não é somente o pH que influi nesta corrosão.

Observa-se ainda que para a mesma concentração de cloreto há uma oscilação no valor de potencial, que pode ser atribuída ao processo de acabamento da superfície de cada placa, pois como foi feito manualmente, dificilmente se consegue acabamentos semelhantes, lembrando ainda que a presença de ranhuras na superfície das peças pode contribuir para diferentes respostas nos testes eletroquímicos do aço inoxidável, já que esses são locais preferências de ataque. Importante também é considerar que em ambos os soros estavam presentes teores de proteínas e açúcares provenientes da soja, materiais estes orgânicos, que parecem interferir nos processos corrosivos, conforme aventado em literaturas citadas.

É importante ainda comentar que os estudos realizados por Alentejano e Aoki (2004), mostraram que para o aço AISI 304, em soluções à 90°C apresentaram potencial de circuito aberto mais negativo que a temperatura ambiente. Como o líquido do aflente encontra-se a temperatura ao redor de 45 °C é possível que também essa temperatura esteja deixando sua colaboração para um potencial mais negativo neste ponto.

Importante comentar que processos como: soldagem, moldagem e parafusagem necessários para a fabricação de uma dada peça poderá, nesses momentos, proporcionar a formação de poros ou frestas que quanto da utilização dessa peça, facilita a penetração do íon cloreto, levando-a a corrosão.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram investigados diferentes caminhos no intuito de serem encontradas alternativas para o reciclo do efluente tratado, dos quais pode-se concluir que:

1. O efluente tratado apresenta características que atendem facilmente os requisitos da legislação ambiental bem como os exigidos pelo do órgão fiscalizador, para o lançamento em um recurso hídrico.

2. O efluente tratado constitui um meio complexo, contendo matéria orgânica degradada, microrganismos, com resíduos de coadjuvantes dos diversos processos, com baixo teor de oxigênio dissolvido, pH 7,0 e uma concentração média de cloreto de cerca de 650 mgCl/L, o que torna o meio corrosivo quando em contato com materiais metálicos.

3. A hipótese de reciclá-lo “tal qual” não se apresentou viável, diante da alta concentração de cloreto, que impede também a sua utilização como um líquido de limpeza de equipamentos e/ou áreas produtivas.

4. A utilização do efluente tratado como água de irrigação, como uma segunda hipótese, também não é recomendável, pois essa água estaria classificada como de alta salinidade, exigindo um maior controle e para evitar prejudicar o desenvolvimento de plantas, deve ser diluído para a devida adequação desse teor.

5. Mesclar o efluente tratado à água bruta visando possível reciclo indicou o reaproveitamento de apenas 20% de todo o volume do efluente a ser lançado, através do balanço de massa, não justificando a implantação de nova unidade de tratamento de água.

6. A substituição do coadjuvante de produção atual, o ácido clorídrico, representa ser a melhor alternativa avaliada, e neste caso a melhoria seria estendida também a todo o sistema. Os ensaios demonstraram que a troca do ácido clorídrico pelo ácido acético, no

processo de isolamento da proteína de soja, manteve as mesmas condições de rendimento, com a vantagem de não acarretar interferências negativas, ao longo desse processo produtivo e apresentando redução significativa do cloreto no efluente tratado. Importante considerar ainda, que a substituição do ácido clorídrico pelo acético deve favorecer o processo anaeróbio, etapa do tratamento de efluentes, transformando o meio em um “habitat” mais propício para o desenvolvimento dos microrganismos anaeróbicos vindo aumentar o rendimento do sistema.

7. Testes potenciodinâmicos com líquido resultante do processo de extração de proteína, obtido em laboratório, utilizando o ácido acético a pH 4,5 ou pH 7,0 não apresentou indícios de ataque a superfície das placas, porém quando é acrescentado o cloreto de sódio, simulando as concentrações de cloreto, nos diversos líquidos, pode-se observar que ocorre ataque nas placas para as concentrações de 1500mgCl⁻/L, 600mgCl⁻/L, 450mgCl⁻/L. pode-se notar também que o potencial de pite variou de 430 mV_{ecs} até 560 mV_{ecs}. À medida, que se aumenta a concentração de cloreto há uma redução do potencial de pite.

8. Os resultados dos testes potenciodinâmicos foram prejudicados pela dificuldade de reproduzir as condições complexas dos fluxos nas tubulações industriais.

9. Do estudo de suscetibilidade à corrosão, pode-se observar que os corpos de provas apresentaram comportamento próprio de cada local de imersão:

a) As peças residentes no efluente tratado apresentaram iridiscência, demonstrando dissolução da superfície das placas, e corrosão localizada por pites, além de biofilme, observada por microscópio de eletrônico de varredura.

b) No caso das placas imersas no tanque de afluente anaeróbio pode-se observar, que apresentavam muito material aderido na superfície de muito difícil remoção, devido possivelmente a adsorção deste na superfície metálica, como observado em microscópio eletrônico de varredura. Nesse material aderido observou-se a presença de microrganismos e a formação de biofilme.

c) Líquidos que apresentem elevado teor de matéria orgânica, como neste caso, parecem dificultar em muito a avaliação da perda de massa das peças metálicas, quando imersas em líquidos com elevado teor de matéria orgânica devido a aderência desse material na superfície da peça metálica.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Tratando-se da recuperação do efluente tratado de uma indústria de alimentos, cujas instalações e metodologias estão consagradas, diante da tecnologia até então adotada, as modificações maiores apresentam maior dificuldade de serem implantadas em curto espaço de tempo. Assim, diante da experiência adquirida com esta investigação, sugere-se:

1. Avaliar todas as etapas do processo de isolamento de proteína isolada de modo a reduzir o volume de ácido clorídrico, atualmente empregado, em consequência haverá a redução do teor de cloreto no efluente tratado.

2. Estudar novamente a corrosividade do afluente na origem. Como este líquido se apresenta como um meio tão complexo, seria interessante que corpos de provas permanecessem imersos nele por um período maior de tempo. Em paralelo, testes potenciodinâmicos deveriam ser realizados, com esses corpos de provas retirados do afluente e cujo material orgânico se encontra aderido na superfície metálica. Deste modo se poderia talvez avaliar melhor se o material orgânico influencia positivamente quanto à resistência a corrosão.

3. Diante das condições industriais de circuito dos líquidos em estudo, avaliar se o processo de corrosão pode ser causado por corrosão intergranular e ou por corrosão sob tensão.

4. Avaliar a possibilidade de mescla de um outro coadjuvante de processo, de modo a colaborar na redução dessa concentração de cloreto. Avaliação das características físico-químicas, organolépticas e funcionais dos produtos resultantes dessa nova formulação, deveria ser realizada, visando manter as características atuais dos produtos industrializados.

5. Avaliar a possibilidade da substituição total desse coadjuvante de produção por um outro, como o ácido sulfúrico, isento de cloreto, sendo necessário também avaliar as características físico-químicas, organolépticas e funcionais dos produtos resultantes dessa nova formulação, visando, como anteriormente, manter as características dos produtos em industrialização.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALENTEJANO, C.R.; AOKI, I. V. **Localized corrosion inhibition of 304 stainless steel in pure water by oxyanions tungstate and molybdate.** *Eletoquímica Acta*, V.49, Issues 17-18, 30 julho 2004, pgs 2779-2785.

ALMEIDA, G. S.; C. Junior, J.S.; CARVALHO, A.A.A.; MENEZES, P. S.F. **Melhoria de Desempenho Ambiental em uma Unidade de Tratamento de Água de uma Indústria.** Disponível:<<http://teclim.ufba.br/~jsfurtado/downloads/viSimpRecHidrics.pdf>> Acesso em: 02/11/03.

ANDERSON, James W. Soyfoods: health, nutrition and safety considerations. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE NUTROLOGIA 7. 05 a 07 de Dezembro, 2002.

ASAMI, K.; HASHIMOTO K. Importance of Initial Surface Film in the Degradation of Stainless Steels by Atmospheric Exposure. **Corrosion Science**. Japan, v.45, Issue 10, p. 2263-2283, Oct. 2003.

ASTM G46: standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. Local: Publicador, 1994. v.03.02: 1998.

AZAMBUJA, D.S.; MARTINI, E.M., ARENS, M. **Influência do Transporte de Massa na Corrosão do Aço Inoxidável 304 em Meio de Acetato de sódio pH 5.** 19º Congresso Brasileiro de Corrosão (T40), 1999.

AYUB, M.A.Z. **Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos.** Porto Alegre: ICTA, UFRGS, 1999.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** Rio Grande do Sul: Bookman Companhia 2002, p.483.

BEAL, L L. **Avaliação do processo anaeróbico em duas fases tratando efluentes de curtume.** Dissertação (Mestrado) Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

BENTO, F.M. **Biocorrosão do Aço ASTM A 283-93-C em Sistemas Diesel/Água e o Efeito Biocida**, 2001, 192 fs. Dissertação (Doutorado)– Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e dos Materiais, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 1997, 2001.

BERRIEL, E.J. **Estudo da Corrosão do Aço ABNT 1006 Influenciada por Bactérias Pseudomonas aeruginosa**. 1993, 160 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia - Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.

BERK, Zeki. Technology of Production of Edible Flours and Protein Products From Soybeans. **FAO Agricultural Services**, Food and Agricultural Organization of the United Nations Rome, Bulletin n.97, 1992.

BRAILE, P. M. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, S.P., 1979.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002, p.2.

CABRAL, A.E.B. **A avaliação da eficiência de sistemas de reparo no combate à iniciação e propagação da corrosão do aço induzido por cloretos**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Engenharia Civil, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

CAPRA, F. **A Teia da Vida**. Editora Pensamento-Cultrix Ltda, 1996. São Paulo, p. 24.

CHARACHLIS, W.G.; MARSHALL, K.C. **Biofilm**. New York: A Willey- Interscience, John Willey & Sons, Inc., 1989, p. 3-15.

CHEFTEL, J.C. et al. Proteínas Alimentares. In: **BIOQUÍMICA. PROPRIEDADES FUNCIONAIS. Valor nutritivo: modificações químicas**. Espanha: Acríbia, 1989, p. 257.

CHERNICHARO, Carlos A. L. **Reatores Anaeróbicos**. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2000.

CHO, L.Y. **Eletroquímica**. Laboratório de Eletroquímica Orgânica (LEO). Disponível: <http://www.univap.br/institutos/ipd/g1_7.htm> Acesso em: 30 05 04.

COMISSÃO DE NORMAS E PADRÕES. Resolução CNNPA nº14/78. Padrão de Identidade de Proteína Isolada de Soja. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 1978.

_____. _____. Padrão de Identidade e Qualidade para Farinha Desengordurada de Soja, Proteína Texturizada de Soja, Proteína Concentrada de Soja, Proteína Isolada de Soja e Extrato de Soja. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 28 ago. 1978. Seção 1. pt. 1.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 20, de junho de 1986. Estabelece Classificação das Águas Doces, Salobras e Salinas do Território Nacional. Brasília, 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em: 10.10.2002.

CORSAN, W. H, **Manual Global de Ecologia**. São Paulo: Augustus, 2002. p.163.

DAVIS, M.; CORNWELL, A. **Introduction Environmental Engineering**. 3.ed. EUA: WCB McGraw-Hill, A Division of The McGraw-Hill Companies, 1998.

DEGRÈMONT, G. **Manual Técnico del Agua**. França: Sociéte Générale Dépuratión Et Dássinissement, 1973.

DREW PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. **Princípios De Tratamento de Água Industrial**, tradução Thomas J. Buchard, revisão técnica Charles R. Lchwing, São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 1979.

DIAS, L. A. M. **Estruturas de Aço – Conceitos Técnicas e Linguagem**, Zigurate Editora – São Paulo, 1998.

DUQUETTE , D.J., LURANDI H.H. **The Effect of Dissolved Chlorine on the Pitting Behavior of 304L Stainless Steel in a 0,5 N NaCl Solution**, Corrosion- Vol. 46, nº 12, pg. 994 – 1001, Dezembro 1990.

EDRES, Joseph G. **Soy Protein Products: characteristics, nutritional aspects, and utilization**. USA: AOCS, 2001.

ENGLERT, G.E. **Aplicação de Técnicas Eletroquímicas no Estudo da Corrosão de Aço - Carbono e de Aço Inoxidável SISI 304 em Presença de Microrganismos**. 1997, 146fls. Dissertação (Doutorando em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 1997.

ENVIRONMENTACT. Wastewater Reuse for Irrigation. In: ENVIRONMENT ACT (BDM 99/0415), Australian Capital Territory, Camberra, 1999. Disponível em: <<http://www.environment.act.gov.au/fileswastewaterreuseforirrigationnepp.pdf>>. Acesso em: 15.04.04.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - **EPA 810/K-92-001**: secondary drinking water regulations, guidance for nuisance chemicals. Washington, DC, July 1992. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/consumer/2ndstandards.html>>. Acesso em: 18 Jan. 2003.

_____. **EPA 816/F-02-013**: current drinking water standards. Washington, DC, 2002. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/md.html>>. Acesso em: 18.01. 2003.

_____. **EPA 822/R-02-038**: drinking water standards and health advisories. Washington, DC, 2002. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ost/drinking/standards/dwstandards.pdf>>. Acesso em: 18. 01. 2003.

ÊXODOS, A Bíblia Sagrada, Sociedade Bíblica do Brasil, Barueri, São Paulo, 1993.pg. 88.

FACCIOLONGO M. C.; LOPES, M.M. Aço Inoxidável: a matéria-prima perfeita para as mais diversas aplicações. **Revista Tratamento de Superfícies**. São Paulo: Associação Brasileira de Tecnologia Galvânica. Nº 123, Jan./ Fev. 2004, p. 42-44. Publicação: FREITAS, ERICA.

FERREIRA, J. Z. Apostila **Curso: Tratamento de Efluentes Líquidos por Técnicas Eletroquímicas**. Laboratório de Corrosão e Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR. UFRGS, 2001.

FIAT/BETIM. **Filial Brasileira na Vanguarda Ambiental**. Disponível em: <<http://www.inilivre.org.br/centro/experiencias/experiencias/170.html>>. Acesso em: 21.01.2003.

FOTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3.ed. EUA: McGraw-hill Book Company. 1986.

GALVELE, J.R. **Corrosion**, Monografia nº 21, Série Química. Local: Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, 1979.

GELLINGS,P.J. **Introduction to Corrosion Prevention and Control for Engineers**. Delf University Press, Rotterdam, 1976.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2003.

GERMAIN, Louis et all – **Tratamento de águas destinadas à alimentação de caldeiras a vapor, aos circuitos de refrigeração e as redes de distribuição de águas industriais e às redes de distribuição de águas industriais e potáveis**. São Paulo: Polígono, 1972.

GRANZIERA, Maria Luiza M. **Direito das Águas**. São Paulo: Atlas, 2001.

GUEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Característica**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2001.

GUNDERSEN, R. et al. The Effect of Sodium Hypochlorite on the Electrochemical Properties of Stainless Steels in Seawater With and Without bacterial Films. **Corrosion, Norway**: Bnational Association of Corrosion Engineers. v.47, n. 10, Oct.1991.

HANSEN, D.C.; DEXTER, S.C.; WAITER, J.H. **The Inhibition of Corrosion of S30403 Stainless steel by a naturally occurring catecholic polymer**. Corrosion Science. V 37, Issue 9, September 1995, pg 1423-1441, University of Delaware, Lewes, USA.

HU, Q.; HINMAN A.S. **A Bulk Electrolysis Raman Spectroelectrochemical Cell Using a Rotating Electrode**. Anal. Chem. 2000, 72, 3233-3235. The University of Calgary, Canada T2N 1N4.

IMAMURA, K.; SAKIYAMA, T.; NAKANISHI, K. **In Situ Analysis of the Removal Behavior of Protein Adsorbed on a Titanium Surface by H₂O₂- Electrolysis Treatment**. **Langmuir** 2002, 18, 8033-8039. Okayama University, Japan

IMHOFF K. R. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo: Edgard Blücher, 1966.

KARL; IMHOFF K. R. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo: Edgard Blücher, 1986.

KATO, M.T.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G . Anaerobe Tolerance to Oxygen and the potentials of Anaerobic and Aerobic cocultures for wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 14, n.4, Dec. 1997.

KNIES, G. Proteína Isolada de Soja. In: MIYASAKA, S., MEDINA, J.C. **A Soja no Brasil**. São Paulo: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981, p. 978-979.

LEITE, Nelri F.; GOLÇALVES, Carlos C. Sistema de Cloração de Angra dos Reis I: hipoclorito de sódio gerado à partir da água do mar , uma nova realidade. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE PRODUÇÃO E TRANSMIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA, 15., Foz de Iguaçu, 1999. **Anais...**Foz de Iguaçu: Grupo XI-Impactos Ambientais, GIA/16, 1999.

LEME, Francilío Paes. **Teoria e Técnicas de Tratamento de Água**. São Paulo: Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, 1979.

LOMANDER, A., et al. Evaluation of Chlorine Impact on Biofilms on Scratched Stainless Steel Surfaces. **Bioresource Technology** v. 94, n. 3, Sept. 2004. p. 275-283.

LOMBORG, B. **O ambientalista cético: revelando a real situação do mundo**. Rio de Janeiro: Campos, 1998.

MACÊDO, Jorge Antônio Barros. **Águas & Águas**. Juiz de Fora: Ortofarma, 2000, p.7.

MAGNABOSCO, R. **Comparativo da Resistência à Corrosão por Pite e do Comportamento Mecânico de aços Inoxidáveis Dúplex SAF 2205 e SAF 2507**. São Paulo: Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Universitário da FEI, 2003. Projeto de Pesquisa.

MANCUSO et al. **Reuso de Água**, São Paulo: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, NISAM – USP, 2003.

MANERA NETO, V. **Processos anaeróbicos**. Estância Velha: Senai – RS, 1992.

MANN, J. G.; LIU, Y. A. **Industrial Water Reuse and Wastewater Minimization**. New York: McGraw-Hill, A Division of The McGraw-Hill Companies, 1999.

MCINTYRE, J.P. **Industrial Water Reuse and Waste Water Minimization**. BetzDeaborn Inc., 1998.

METACALF; Eddy. **Ingeniería Sanitaria: tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales**. Barcelona: Editorial Labor, 1985.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. PORTARIA nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, republicado em **Diário Oficial da União**. n.1- 7, E de 02-10/01/2001, Seção 1, pág. 19 e 26.

MINISTÉRIO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n.20, de junho de 1986. **Classificação das Águas Doces, Salobras e Salinas do Território Nacional**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/html>. Acesso em: 10.10.02.

MOTA, Suetônio. **Introdução a Engenharia Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES, Capítulo Nacional de AIDIS. 2000.

NASCIMENTO, ZAIRA F. et all, **Hidrologia**. Disponível em:

http://www.terravista.pt/AguaAlto/1041/ciclo_da_agua.jpeg Acesso em: 29 02 04.

NEVILLE, A.; HODGKIESS, T.; DESTRIAU X. Initiation and Propagation of Localised corrosion on Stainless Steels in Seawater Containing High Biocide Concentrations. **Corrosion Science**. v.40, n. 4-5, Apr.May./ 1998. p. 715-730.

NISHIMURA, R.; K. KUDO. **Pitting Corrosion of AISI 304 and 316 Austenitic Stainless Steels Covered with Anodic Oxide Films**. Corrosion – NACE, Vol.44, nº1, January 1988.

NGUYEN, M.H. **Food Plant Effluent Treatment by membrane Processes**. **Food Australia** **51(5) – May, 1999**.

NOBEL, C. E. A Model for Industrial Water Reuse: a Gis Approach to Industrial Ecology. **CRWR Online Report 98-5**. Disponível em: <<http://www.ce.utexas.edu/centers/crwr/reports/online.html>> Acesso em: 10.03.03.

NORDELL, E. **Tratamiento de Agua para la Industria y Otros Usos**. México: Compañía Editorial Continental S. A. 1969.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1983.

OLIVEIRA, G.H.L. FALLEIROS, N.A. **Determinação do Potencial de Pite de Aço inoxidável Ferrítico por Métodos Potenciodinâmicos e Potenciostático**. Disponível na Internet: <<http://www.poli.usp.br/PesquisaPoli/Publicacoes/pq/Producao/2002/pdfs/pmtgeo02.pdf>> Acesso em: 01 05 04

PACHECO, E. N. Sistema de Reuso dos Efluentes Industriais da “Fábrica da Elma-Chips” de Itú. **Informativo Técnico Elma-Chips**. Disponível em: <http://www.tratamentodeagua.com.br/pacheco/elma_chips/hidrogesp_contratos_bot.php> Acesso: 15 05 04:

PANOSSIAN, Zehbour. **Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, v. II 1993.

PARKINS, R.N., **Corrosion Processes**, Applied Science Publishers, London and USA, sem data.

PIMENTEL, J.S. **Tratamento Físico-químico de Esgotos e Reuso do Tratamento**: cada idéia tem seu tempo. Coordenador de P7D da Superintendência de Desenvolvimento Tecnológico – T.

KATO, M.T., FIELD, J. A., LETTINGA, G. **Anaerobe Tolerance to Oxygen and the potentials of Anaerobic and Aerobic cocultures for wastewater treatment. Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, vol. 14, nº4, dezembro, 1997.

RAMANATHAN, L. V. *Corrosão e seu controle*, São Paulo, Hemus Editora Ltda, sem data.

RICHTER, C. et al. **Tratamento de Água**: tecnologia atualizada. São Paulo: Edgar Blücher, 2002.

RISCHBIETER, I. Tratamento Anaeróbio Reduz Custos do Sistema. **Engenharia de Alimentos**. São Paulo, mai.jun./1996.

SAAD, M. A. **Pretreatment Requirements for Industrial Wastewater RO**: evaporator systems in zero liquid discharge applications. New Port Beach, California, USA: _____, Sept.1991.

SABESP. **Reuso Planejado da Água**. Disponível em: http://www.sabesp.com.br/sabesp_ensina/avancado/reuso_planejado/default.htm Acesso:13/12/02.

SCHENEIDER, R.P.; MILTON, T. **Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reúso**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Capítulo Nacional da AIDIS, 1, 2001.

SGARBIERE, V.C. **Proteínas em Alimentos Protéicos**. São Paulo: Livraria Varela,1996. 517p.

SILVA, A. K. P., et al. **Reuso de Água e suas Implicações Jurídicas**. São Paulo: Hermano & Bugelli, 2003.

TEBECHERANI, C.T.P. **Aços Inoxidáveis**. Disponível em: www.pepesystem.com.br/Artigos_Tecnico/Aco_Ind/body_aco_inox.html . Acesso: 29/03/03.

THIERRY, D.; ZOU, F. Localized Electrochemical impedance Spectroscopy for Studying Pitting Corrosion on stainless Steels. **Journal Electrochem Sweden**: The Electrochemical Society Inc. v.144, n. 4. Apr. 1997.

TÖDT, F. **Corrosion y Proteccion**, Aguilar , S.A. de Ediciones, Madrid, 1959.

TORLONI, J.R. Processo aeróbio exige menor controle. **Engenharia de Alimentos**, São Paulo, mai.jun./1996.

UNEP-International Environment Technology Center. **Wastewater Reuse**. Source Book of Alternative Technologies for Fresh Water Augmentation in Latin America and the Caribbean Washington. DC: Unit of Sustainable Development Environment, 1997. Disponível em: <<http://www.oas.org/usde/publicatinos/unit/oea59e/ch26>>. Acesso em: 04.02.03.

VALOR Econômico. Reuso da água na indústria. **Gazeta Mercantil do Estado de São Paulo**. Disponível em: http://www.adtp.org.br/noticias.asp?id_noticias=2675/html. Acesso em: 03.04.03.

VIDIGAL; ALMADA. Inibição de Corrosão em Águas de Circuitos de Refrigeração. Laboratório de Explosivos da Marinha, Escola Naval – Departamento de Engenheiros Navais – Mecânica, Alfeite 2800 Almada. In: SEMINÁRIO “PROJECTO, CONSTRUÇÃO E MANUTENÇÃO DE NAVIOS”, 1998. **Anais Eletrônico...** Disponível em: <<http://www.escolanaval.pt/id/almada984.pdf>>. Acesso em: 15.05.2003.

VIDELA, H.A. **Biocologia**: corrosão microbiológica. São Paulo: Edgard Blücher, 1981.

WEAST. R.C. **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press: 1972.

WIENDL, W.G. **Processos Eletrolíticos no Tratamento de Esgotos Sanitários**, ABES, 1998.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

YANG, Q.; LUO, J.L. **The Effects of Hydrogen on the Breakdown of Passive Films Formed on Type 304 Stainless Steel**. Thin Solid Films, Vol 371, Issues 1-2, 1 August, pg 132-139.

APÊNDICE A – Planilha de Coleta de Dados ETA – Água Bruta

APÊNDICE A1 – Turbidez

APÊNDICE A2 – pH

APÊNDICE A3 – Cor

PANILHA DE COLETA DE DADOS DA ETA - TURBIDEZ ÁGUA BRUTA

	Ponto de Controle	Faixa de Operação	06:00	08:00	10:00	12:00	14:00	16:00	18:00	20:00	22:00	00:00	02:00	04:00
28/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	58	52	61	56	71	55	56	75	73	50	52	60
27/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	56	53	59	59	63	58	91	90	92	78	59	68
26/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	61	68	65	66	68	69	67	69	69	56	57	56
25/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	94	89	76	72	68	83	81	93	81	65	73	63
24/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	127	116	122	126	120	116	137	126	106	102	113	88
23/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	48	44	46	97	107	149	131	85	79	74	88	83
22/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	35	32	26	48	45	32	65	73	61	60	70	61
21/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	47	54	45	48	48	47	45	55	49	40	33	35
20/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	41	44	50	53	47	37	39	95	92	90	74	59
19/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	31	41	37	33	30	32	31	34	32	50	36	36
18/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	42	46	36	33	143	101	109	53	45	49	53	36
17/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	49	53	38	34	38	51	50	52	63	56	53	50
16/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	58	57	51	53	47	50	52	63	48	58	43	48
15/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	62	70	65	55	57	83	78	66	68	83	83	56
14/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	80	78	76	77	70	97	84	84	70	78	65	65
13/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	95	92	86	113	109	126	123	104	109	89	89	88
12/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	113	109	106	197	240	238	194	199	127	117	113	110
11/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	24	27	26	21	20	117	135	105	85	132	133	129
10/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	25	22	29	26	106	59	53	61	121	60	59	60
9/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	53	37	25	30	52	50	52	59	53	62	53	52
8/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	29	32	27	31	27	38	33	35	40	51	36	39
7/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	36	34	31	33	28	29	30	43	46	32	43	43
6/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	31	28	35	29	33	27	27	29	32	42	33	32
5/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	33	38	34	28	35	29	39	24	26	25	28	32
4/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	34	41	45	38	50	58	56	33	36	38	38	35
3/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	38	35	42	34	63	58	56	57	42	41	40	33
2/1/2003	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	32	30	31	29	32	47	52	50	48	48	54	51
30/12/2002	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	28	31	26	30	31	31	32	44	48	34	35	31
29/12/2002	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	37	36	34	35	30	38	43	40	53	33	31	36
28/12/2002	Turbidez da bruta	9 a 50 NTU	44	45	40	41	45	48	49	50	50	46	35	37

Média	51,37	51,13	49,00	54,17	64,10	68,43	69,67	68,20	64,80	61,30	59,07	55,73
Desvio Padrão	26,2	24,3	24,3	37,3	45,3	45,5	40,1	35,3	27,0	25,6	26,9	24,0
Máximo	127	116	122	197	240	238	194	199	127	132	133	129
Mínimo	24	22	25	21	20	27	27	24	26	25	28	31

APÊNDICE B – Planilha de coleta de dados ETA - Efluente Tratado

APÊNDICE B1 – Turbidez

APÊNDICE B2 – pH

APÊNDICE B3 – Cor

APÊNDICE B4 – Levantamento das Características Efluente Tratado

PANILHA DE COLETA DE DADOS DA ETA - COR ÁGUA TRATADA

	Ponto de Controle	Faixa de Operação	06:00	08:00	10:00	12:00	14:00	16:00	18:00	20:00	22:00	00:00	02:00	04:00
<u>28/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<u>27/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<u>26/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<u>25/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<u>24/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<u>23/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	3	3	3	4	4	4	4	4	4
<u>22/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4
<u>21/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	4	3	3	4	4	4	4	4
<u>20/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	5	4	4	4	4	4	4	4
<u>19/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	5	4
<u>18/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	4	4	4	5	6	5	5	4
<u>17/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	4	5	6	4	4	4	4	4
<u>16/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<u>15/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<u>14/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4
<u>13/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	3	3	3	4	4	4	4	4	4
<u>12/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	3	4
<u>11/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	3	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<u>10/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	5	4	5	5	4	4	4	4	4
<u>9/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	3	3	4	4	4	4	3	3	4	4	4	4
<u>8/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	3	4	4	3	4	3	3	3	3
<u>7/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	3	4	4	3	3	3	3	3	3	4	4	4
<u>6/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	3	3	4	3	3	3	3	3	3	4
<u>5/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4
<u>4/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4
<u>3/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4
<u>2/1/2003</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	2	3	3	3	3	2	3	3	4	4	4	4
<u>30/12/2002</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	3	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<u>29/12/2002</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	4	3	4	3	4	4	4	4	4	3
<u>28/12/2002</u>	Cor da água tratada	< ou = 5,0 microH	4	4	2	3	2	3	4	4	4	3	4	4

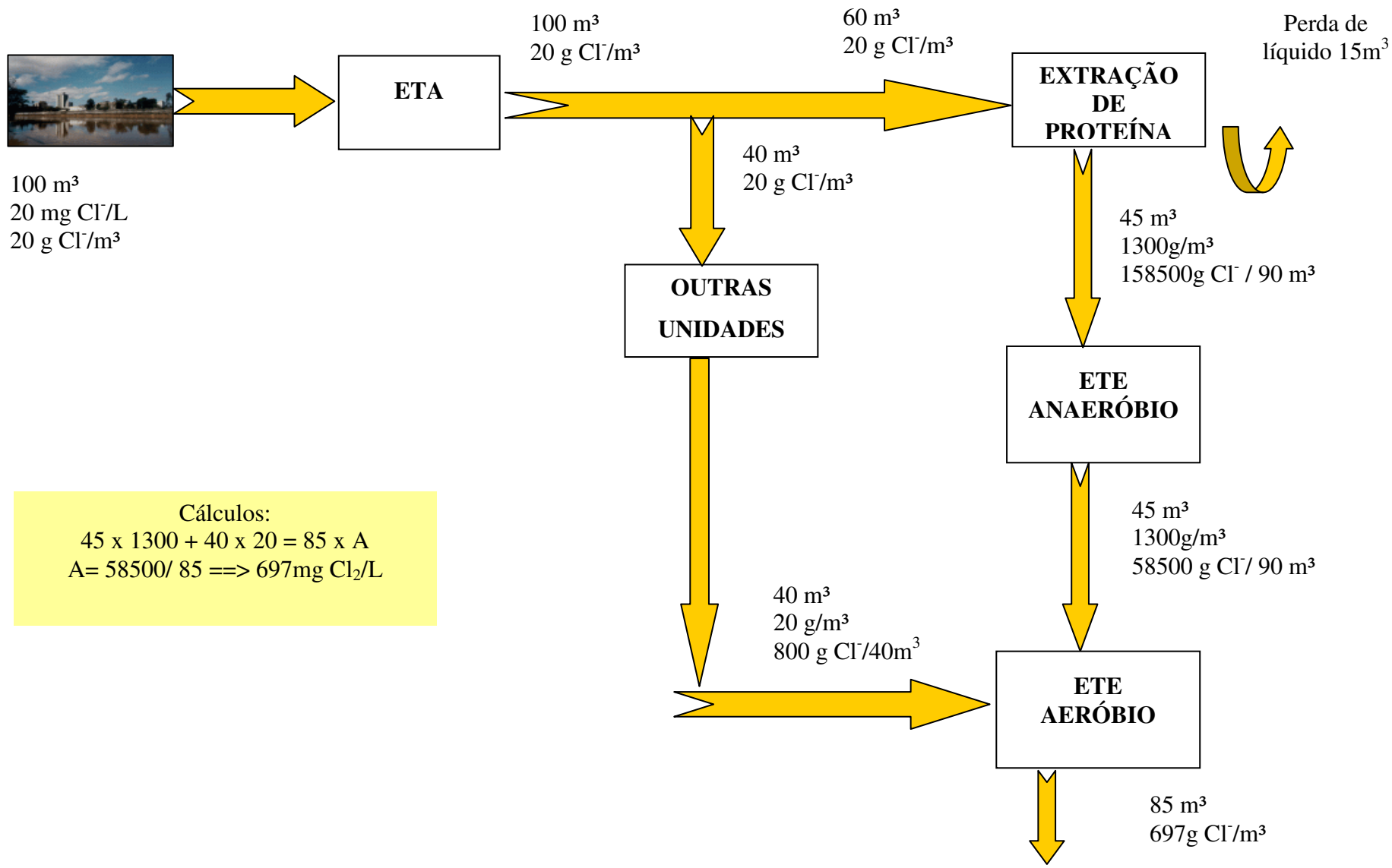
Média	3,73	3,90	3,70	3,53	3,63	3,60	3,77	3,80	3,90	3,87	3,90	3,87
Desvio Padrão	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,5	0,5	0,4	0,5	0,3
Máximo	4	5	4	5	5	5	6	5	6	5	5	4
Mínimo	2	3	2	3	2	2	3	3	3	3	3	3

APÊNDICE C – Balanço de Massa

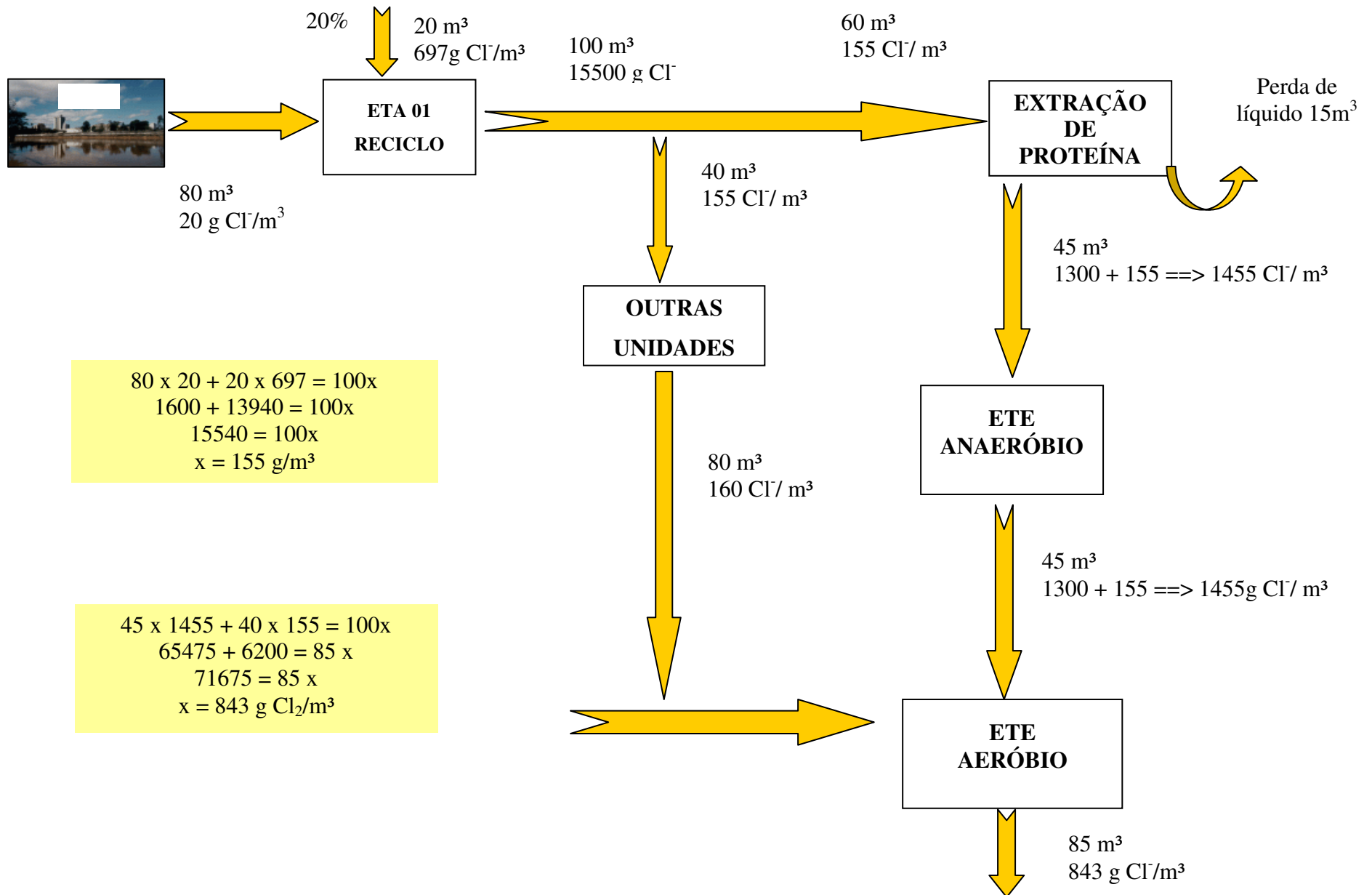
APÊNDICE C1 – Balanço de Massa Atual

APÊNDICE C2 – Balanço de Massa 1º Etapa

APÊNDICE C3 – Balanço de Massa 2º Etapa

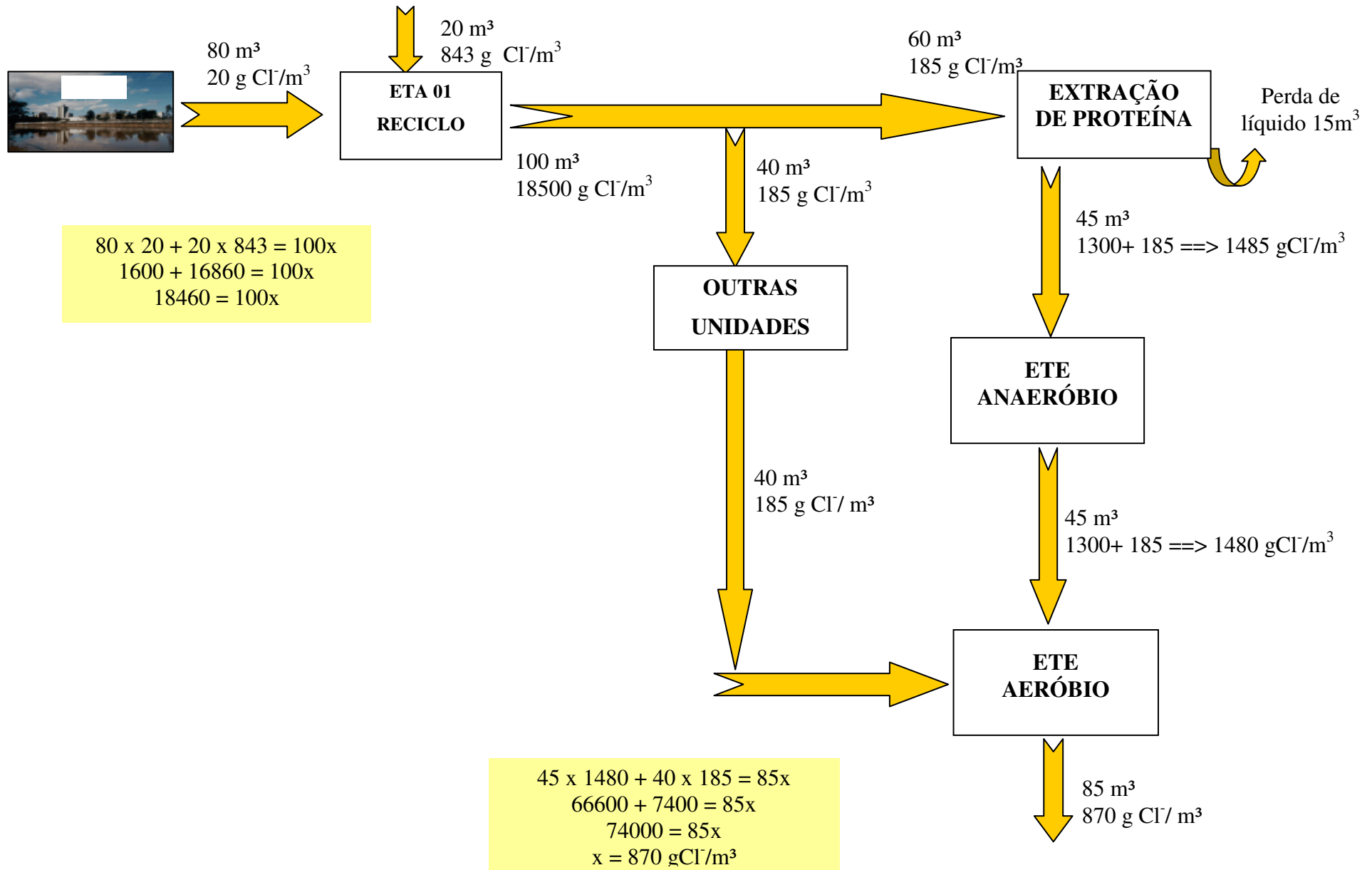


Cálculos:
 $45 \times 1300 + 40 \times 20 = 85 \times A$
 $A = 58500 / 85 \implies 697 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$



$$\begin{aligned}
 80 \times 20 + 20 \times 697 &= 100x \\
 1600 + 13940 &= 100x \\
 15540 &= 100x \\
 x &= 155 \text{ g/m}^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 45 \times 1455 + 40 \times 155 &= 100x \\
 65475 + 6200 &= 85x \\
 71675 &= 85x \\
 x &= 843 \text{ g Cl}_2/\text{m}^3
 \end{aligned}$$



APÊNDICE D – Controle de Pesos e Medidas dos Corpos de Prova

CONTROLE DE PESOS E MEDIDAS DOS CORPOS DE PROVA

Peça n°	Início	Residência	Retirada	Massa (g)(*)	Comprimento(cm)(**)	Largura(cm)(**)	Espessura(m)(**)
1				6,1468	2,94	1,02	0,30
2				6,2476	3,14	1,04	0,27
3				6,2641	2,93	1,04	0,30
4				6,0533	2,92	1,02	0,30
5				6,2001	2,95	1,03	0,30
6				6,5396	3,06	1,03	0,30
7				6,3989	3,01	1,04	0,30
8				6,5730	3,05	1,05	0,30
9				6,6053	3,06	1,05	0,30
10				6,2127	2,95	1,03	0,30
11				6,2248	2,93	1,04	0,30
12				6,0529	2,99	1,02	0,30
13				6,5459	3,04	1,05	0,30
14				6,4278	3,03	1,03	0,30
15				6,4636	2,85	1,05	0,30
16				6,1159	2,92	1,01	0,30
17				6,5646	3,03	1,04	0,30
18				6,2504	3,00	1,02	0,30
19				6,4966	3,05	1,03	0,30
20				6,4862	3,07	1,02	0,30
21	5/mar/03	copo plástico-lab	14/mar/03	6,5019	2,94	1,75	0,30
22	5/mar/03	copo plástico-lab		6,4623	3,30	1,03	0,30
23	5/mar/03	copo plástico-lab		6,1581	2,96	1,01	0,30
24	5/mar/03	copo plástico-lab		6,4014	2,97	1,05	0,30
25	5/mar/03	copo plástico-lab		6,3148	3,02	1,03	0,30
26	5/mar/03	copo plástico-lab		6,2325	2,94	1,03	0,30
27	5/mar/03	copo plástico-lab		5,9657	2,88	1,00	0,30
28	5/mar/03	copo plástico-lab		6,2901	3,01	1,02	0,30
29				6,6471	2,99	1,06	0,30
30				6,2464	2,96	1,02	0,30
31				6,3559	2,96	1,05	0,30
32				6,0409	2,89	1,02	0,30
33				6,1371	2,89	1,02	0,30
34				6,1186	2,94	1,01	0,30
35				6,3043	2,99	1,02	0,30
36				6,4883	3,04	1,03	0,30
37	14/mar/03	equalização		6,3449	2,98	1,04	0,30
38	14/mar/03	equalização		6,2863	2,92	1,04	0,30
39	14/mar/03	equalização		6,0400	2,88	1,02	0,30
Peça n°	Início	Residência	Retirada	Massa (g)(*)	Comprimento(cm)(**)	Largura(cm)(**)	Espessura(m)(**)
40	14/mar/03	equalização		6,1825	2,87	1,04	0,30

41	14/mar/03	equalização		6,4413	3,03	1,04	0,30
42				6,5138	3,05	1,04	0,30
43				6,5383	2,97	1,07	0,30
44				6,2052	2,98	1,02	0,30
45	05/03/2003 Inc.	equalização	14/mar/03	6,3216	2,97	1,03	0,30
46	5/mar/03	equalização	14/mar/03	6,0743	2,87	1,02	0,30
47	5/mar/03	equalização	14/mar/03	6,1964	2,91	1,03	0,31
48	5/mar/03	equalização		6,4442	3,07	1,01	0,30
49	5/mar/03	equalização		6,1074	2,91	1,02	0,30
50	5/mar/03	equalização		6,4223	2,97	1,05	0,30
51	5/mar/03	equalização	perdido	6,5823	3,04	1,05	0,30
52	5/mar/03	equalização	perdido	6,0836	2,94	1,00	0,30
53	5/mar/03	equalização	perdido	6,2118	2,97	1,02	0,30
54	5/mar/03	equalização	perdido	6,5115	2,98	1,04	0,30
55	5/mar/03	equalização	perdido	6,4277	3,08	1,01	0,30
56	5/mar/03	equalização	perdido	5,9488	2,93	1,04	0,30
57	5/mar/03	equalização	perdido	6,2597	2,94	1,01	0,30
58	5/mar/03	equalização	perdido	6,2673	3,05	1,03	0,30
59	5/mar/03	equalização	perdido	6,5823	3,02	1,05	0,30
60				6,3717	2,90	1,03	0,30
61	05/03/2003 Inc.	água bruta	14/mar/03	6,3978	2,98	1,04	0,30
62	5/mar/03	água bruta	14/mar/03	6,4068	3,10	1,02	0,30
63	5/mar/03	água bruta	11/abr/03	6,2399	2,92	1,04	0,30
64	5/mar/03	água bruta		6,1453	2,95	1,02	0,30
65	5/mar/03	água bruta		6,4678	3,05	1,02	0,30
66	5/mar/03	água bruta		6,5530	3,01	1,04	0,30
67	5/mar/03	água bruta		6,0857	2,89	1,01	0,30
68	5/mar/03	água bruta		6,2682	3,05	1,00	0,30
69	5/mar/03	água bruta		6,5598	3,03	1,03	0,30
70	5/mar/03	água bruta		6,5371	3,03	1,04	0,30
71	5/mar/03	água bruta		6,2558	2,95	1,04	0,30
72	5/mar/03	água bruta		6,4878	3,04	1,04	0,30
73	5/mar/03	água bruta		6,5444	3,07	1,03	0,30
74	5/mar/03	água bruta		6,4502	3,08	1,03	0,30
75	5/mar/03	água bruta		6,5237	3,08	1,05	0,30
76	5/mar/03	calha Parshall	14/mar/03	6,5051	3,05	1,05	0,30
77	5/mar/03	calha Parshall	perdida	6,0982	2,85	1,04	0,30
78	5/mar/03	calha Parshall	11/abr/03	6,3547	3,03	1,02	0,30
79	5/mar/03	calha Parshall		6,5038	3,03	1,03	0,30
80	5/mar/03	calha Parshall		6,1337	3,05	1,03	0,29
81	5/mar/03	calha Parshall		6,6192	3,04	1,03	0,30
Peça n°	Início	Residência	Retirada	Massa (g)(*)	Comprimento(cm)(**)	Largura(cm)(**)	Espessura(m)(**)
82	5/mar/03	calha Parshall		6,3397	3,01	1,05	0,30
83	5/mar/03	calha Parshall		6,5663	3,04	1,05	0,30
84	5/mar/03	calha Parshall		6,2517	2,98	1,02	0,30
85	5/mar/03	calha Parshall		6,4358	3,03	1,04	0,30

86	5/mar/03	calha Parshall		6,0862	2,86	1,02	0,30
87	5/mar/03	calha Parshall		6,2056	2,94	1,02	0,30
88	5/mar/03	calha Parshall		6,5594	3,05	1,05	0,30
89	5/mar/03	calha Parshall		6,2878	2,98	1,02	0,29
90	05/03/2003 Inc.	calha Parshall		6,5442	3,03	1,03	0,31
91				6,0239	2,87	1,03	0,30
92				6,5571	3,09	1,02	0,30
93	05/03/2003 Inc.	água tratada		6,4560	3,05	1,03	0,30
94	5/mar/03	água tratada		6,6752	3,05	1,07	0,30
95	5/mar/03	água tratada		6,7080	3,03	1,05	0,30
96	5/mar/03	água tratada		6,4136	3,05	1,04	0,30
97	5/mar/03	água tratada		6,4398	3,09	1,04	0,30
98	5/mar/03	água tratada		6,1648	3,05	1,02	0,30
99	5/mar/03	água tratada		6,2822	2,97	1,05	0,30
100	5/mar/03	água tratada		6,0356	2,93	1,03	0,30
101	5/mar/03	água tratada		6,6615	3,08	1,05	0,30
102	5/mar/03	água tratada		6,4825	3,08	1,03	0,30
103	5/mar/03	água tratada		6,2410	2,96	1,03	0,30
104	5/mar/03	água tratada		6,3135	2,97	1,03	0,30
105	5/mar/03	água tratada		6,0487	2,98	1,09	0,30
106	5/mar/03	água tratada		6,4093	3,05	1,03	0,30
107	5/mar/03	água tratada	11/abr/03	6,4114	3,00	1,03	0,29
108	14/mar/03	equalização		6,3726	3,02	1,02	0,03
109	14/mar/03	equalização		6,4475	3,02	1,03	0,30
110	14/mar/03	equalização		6,0916	2,95	1,01	0,29
111	14/mar/03	equalização		6,5202	3,11	0,95	0,29
112	06/03/2003 Inc.	Delta		6,0643	2,88	0,95	0,30
113	6/mar/03	Delta		6,5724	3,03	1,05	0,29
114	6/mar/03	Delta		6,6999	3,04	1,08	0,30
115	6/mar/03	Delta		6,2998	2,95	1,05	0,30
116	6/mar/03	Delta		6,4939	3,02	1,03	0,30
117	6/mar/03	Delta		6,4734	3,06	1,03	0,30
118	6/mar/03	Delta		6,6737	3,05	1,05	0,30
119	6/mar/03	Delta		6,2420	2,96	1,03	0,30
120	6/mar/03	Delta		6,1141	2,98	1,04	0,30
121	6/mar/03	Delta	11/abr/03	6,6338	3,06	1,04	0,30
122	6/mar/03	Delta	perdida	6,7136	3,04	1,06	0,30
123	6/mar/03	Delta		6,2042	3,07	1,01	0,30
Peça n°	Início	Residência	Retirada	Massa (g)(*)	Comprimento(cm)(**)	Largura(cm)(**)	Espessura(m)(**)
124	6/mar/03	Delta		6,6721	3,02	1,05	0,30
125	6/mar/03	Delta		6,3506	3,09	1,03	0,30
126	06/03/2003 Inc.	Delta		6,2583	2,93	1,04	0,30
127	06/03/2003 Inc.	Planta n° 01		6,5856	2,96	1,07	0,30
128	6/mar/03	Planta n° 01		6,1311	2,92	1,02	0,30
129	6/mar/03	Planta n° 01		6,1553	2,96	1,05	0,30
130	6/mar/03	Planta n° 01		6,4600	3,07	1,06	0,30

131	6/mar/03	Planta n° 01		6,4261	3,08	1,05	0,30
132	6/mar/03	Planta n° 01		6,1344	2,92	1,02	0,30
133	6/mar/03	Planta n° 01		6,3998	3,05	1,03	0,30
134	6/mar/03	Planta n° 01		5,9968	2,98	1,09	0,30
135	6/mar/03	Planta n° 01		6,0950	2,97	1,05	0,30
136	6/mar/03	Planta n° 01		6,5215	3,02	1,06	0,30
137	6/mar/03	Planta n° 01		6,6097	3,05	1,05	0,30
138	6/mar/03	Planta n° 01		6,3684	2,96	1,05	0,30
139	6/mar/03	Planta n° 01		6,3366	3,03	1,03	0,30
140	6/mar/03	Planta n° 01		6,5052	3,08	1,02	0,30
141	6/mar/03	Planta n° 01		6,4136	3,05	1,02	0,30

(*) O valor da massa foi encontrado em balança analítica

6,3523

(**) O comprimento, largura e espessura foram obtidos com auxílio de paquímetro

APÊNDICE E - Testes de Potenciodinâmica

APÊNDICE E1 - Curvas Anódicas

APÊNDICE E2 - Curvas Catódicas

TESTES DE POTENCIODINÂMICA - CURVAS ANÓDICAS

Soro resultante do processo e extração de proteína da soja + ácido acético e/ou ácido clorídrico ==> pH=4,5 e/ou pH=7,0

Placa n°	Área (cm²)	E ₀ (Volt)	E _f (Volt)		Salvado:	n° pites	n° pites / cm²	Profundidade
1401	0,48	0,060	1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5	1401			
1402	0,72	-0,056	1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5	1402B	sem pites	sem pites	
1403	0,40	0,080	1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico pH = 4,5 (860ppm CL ₂)	1403B	27 pites	67,50	41
1404	0,64	0,060	1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico pH = 4,5 (860ppm CL ₂)	1404B	43 pites	67,18	30; 56; 37
1405	0,64	0,070	1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 1500mg Cl ₂ /L	1405B	32 pites	50,00	61
1406	0,56	0,080	1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 1500mg Cl ₂ /L	1406B	28 pites	48,27	56; 54; 27
1407	0,70	0,075	1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 600mg Cl ₂ /L	1407			
1408	0,42	0,070	1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 600mg Cl ₂ /L	1408			
1409	0,48	0,070	1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 450mg Cl ₂ /L	1409	33 pites	68,75	6; 20; 14
1410	0,30	0,060	1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 450mg Cl ₂ /L	1410	16 pites	53,33	10; 58; 58
1411	0,10	-0,050	1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 250mg Cl ₂ /L	1411			
1412	0,10	-0,110	1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 250mg Cl ₂ /L	1412	s/ pites		
1415	0,42	-0,050	1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico diluído pH = 4,5 com 600mg Cl ₂ /L (350ppm CL ₂)	1415	23 pites	53,48	34; 44; 5
1416	0,28	-0,040	1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico diluído pH = 4,5 com 600mg Cl ₂ /L (350ppm CL ₂)	1416	12 pites	42,85	38; 28; 18
1417	0,15	-0,150	1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico diluído pH = com 20mg Cl ₂ /L (11ppm CL ₂)	1417	8 pites	53,33	5,0; suprf.
1418	0,35	-0,010	1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico diluído pH = com 20mg Cl ₂ /L (11ppm CL ₂)	1418	muitos	muitos	9; 20; 11; 14; 24
1419	0,63	-0,010	1,00	solução água + 20 mg Cl ₂ /L	1419			
1420	0,18	-0,120	1,00	solução água + 20 mg Cl ₂ /L	1420	15	83,30	33; 34; 36
1601	0,32	-0,147	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 1500mg Cl ₂ /L	1601	16	50,00	62; 65; 69
1602	0,20	-0,100	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 1500mg Cl ₂ /L				
1603	0,18	-0,300	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 600mg Cl ₂ /L	1603	12	66,60	44; 27; 46
1604	0,30	-0,120	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 600mg Cl ₂ /L	1604	muitos pts.parece que tem material depositado		
1605	0,40	-0,100	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 450mg Cl ₂ /L	1605			
1606	0,42	-0,180	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 450mg Cl ₂ /L	1606	existem grandes s/ profundidade		
1607	0,20	-0,140	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 250mg Cl ₂ /L	1607B	muitos, superficiais		
1608	0,48	-0,065	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 250mg Cl ₂ /L	1608C	4	8,33	16; 4; 4
Placa n°	Área (cm²)	E ₀ (Volt)	E _f (Volt)		Salvado:	n° pites	n° pites / cm²	Profundidade
1609	0,20	0,010	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 20mg Cl ₂ /L	1609C	29	145,00	4,0 + suprfic.
1610	0,16	-0,075	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 20mg Cl ₂ /L	1610C	muitos sup.	muitos sup.	muitos sup.
1611	0,35	-0,120	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 20mg Cl ₂ /L	1611C	4	11,42	4, + s/ prof.
190505	0,15	0,250	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0	190505A			
190506	0,25	-0,110	1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0	190506A			
200501	0,35	-0,200	1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico, neutral.NaOH pH =7,0	200501A			
200502	0,20	-0,160	1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico, neutral.NaOH pH =7,0	200502A			

TESTES DE POTENCIODINÂMICA - CURVAS CATÓDICAS

Soro resultante do processo e extração de proteína da soja + ácido acético e/ou ácido clorídrico ==> pH=4,5 e/ou pH=7,0

Placa n°	Área (cm²)	E ₀ (Volt)	Ef (Volt)		Salvado:
140503	0,35	0,080	-1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5	140503B
140504	0,20	0,090	-1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5	140504B
140501	0,30	0,095	-1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico pH = 4,5 com 860 mg Cl ₂ /L	140501B
140502	0,30	0,120	-1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico pH = 4,5 com 860 mg Cl ₂ /L	140502B
140505	0,24	0,070	-1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 1500mg Cl ₂ /L	140505B
140506	0,30	0,110	-1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 1500mg Cl ₂ /L	140506B
140507	0,30	0,125	-1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 600mg Cl ₂ /L	140507B
140508	0,15	0,075	-1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 600mg Cl ₂ /L	140508B
150501	0,24	0,110	-1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 450mg Cl ₂ /L	150501B
150502	0,28	0,130	-1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 450mg Cl ₂ /L	150502B
150503	0,36	0,125	-1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 250mg Cl ₂ /L	150503B
150504	0,20	0,120	-1,00	soro ácido c/ ácido acético pH = 4,5 com 250mg Cl ₂ /L	150504B
150505	0,42	0,045	-1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico diluído pH = com 350mg Cl ₂ /L	150505B
150506	0,35	0,050	-1,00	soro ácido c/ ácido clorídrico diluído pH = com 350mg Cl ₂ /L	150506B
160503	0,49	-0,100	-1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 1500mg Cl ₂ /L	160503A
160504	0,48	-0,110	-1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 1500mg Cl ₂ /L	160504A
160505	0,20	-0,300	-1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 600mg Cl ₂ /L	160505A
160506	0,20	-0,120	-1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 600mg Cl ₂ /L	160506A
190501	0,15	-0,060	-1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 450mg Cl ₂ /L	190501A
190502	0,25	-0,080	-1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 450mg Cl ₂ /L	190502A
190503	0,20	-0,065	-1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 250mg Cl ₂ /L	190503A
190504	0,15	-0,075	-1,00	soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0 c/ 250mg Cl ₂ /L	190504A
160501	0,56	-0,090		soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0	160501B
160502	0,49	-0,090		soro ácido c/ ácido acét., neutral.NaOH pH =7,0	160502B
200503	0,30	-0,070		soro ácido c/ ácido clorídrico, neutral.NaOH pH =7,0	160501B
200504	0,15	0,075		soro ácido c/ ácido clorídrico, neutral.NaOH pH =7,0	200504A

APÊNDICE F - Métodos Aplicados nas Análises dos Parâmetros

Propostos

Métodos aplicados para as análises dos parâmetros propostos

1. Análises realizadas por: GE Betz, sito à Rua Visconde do Rio Branco n. 225 - Porto Alegre

	Método nº (1)	Versão (1)	data (1)
pH	LS 006	1	1/set/00
Alcalinidade Total	LS 023	1	8/mar/04
Alcalinidade Hidróxida	LS 024	1	8/mar/04
Dureza de cálcio	LS 026	1	1/set/00
Dureza Total	LS 013	1	1/jun/00
Cloreto	LS 025	1	15/set/03
Fosfato total	LS 041	0	30/jun/99
Sílica Solúvel	LS 016	2	15/jul/03
Alumínio Total como Al	LS 030	0	30/jun/99
Sulfato como SO ₄	LS 022	1	1/jun/00
Ferro Total, Ferroso e Solúvel	LS 032	2	1/set/00
Cobre Total, como Cu	LS 144	0	18/abr/02
Turbidez	Ls 028	0	30/jun/99
Sólidos Totais Dissolvidos	LS 007	1	1/set/00
Condutividade	LS 007	1	1/set/00
Matéria Orgânica	LS 114	1	28/fev/00

(1) Informações recebidas da GE BETZ

(1) Informações recebidas da GE BETZ

2. Análises realizadas no laboratório da Empresa

pH - determinado segundo o método eletrométrico 4500-H⁺ B, descrito Standart Methods (1998).

Temperatura - determinada o emprego de um termômetro de mercúrio e qualidade comprovada.

sólidos totais – analisado conforme método nº 2540 B, descrito no Standart Methods.

pH - determinado segundo o método eletrométrico nº 4500-H⁺ B, descrito no Standart Methods (1998).

óleos e graxas – analisado conforme método partição gravimétrica nº 5520 B, descrito no Standart Methods (1998).

DQO – Demanda química de Oxigênio – analisado pelo método colorimétrico com refluxo fechado nº 5220 D, descrito Standart Methods (1998).

DBO₅ - Potenciometria – Eletromembrana (*) Análises realizadas em laboratório credenciado pela empresa

Sólidos Suspensos - analisado conforme método nº 2540 D, descrito no Standart Methods.

teor de nitrogênio – analisado através do método 4500-NH₃ Nitrogen, descrito Standart Methods (1998)

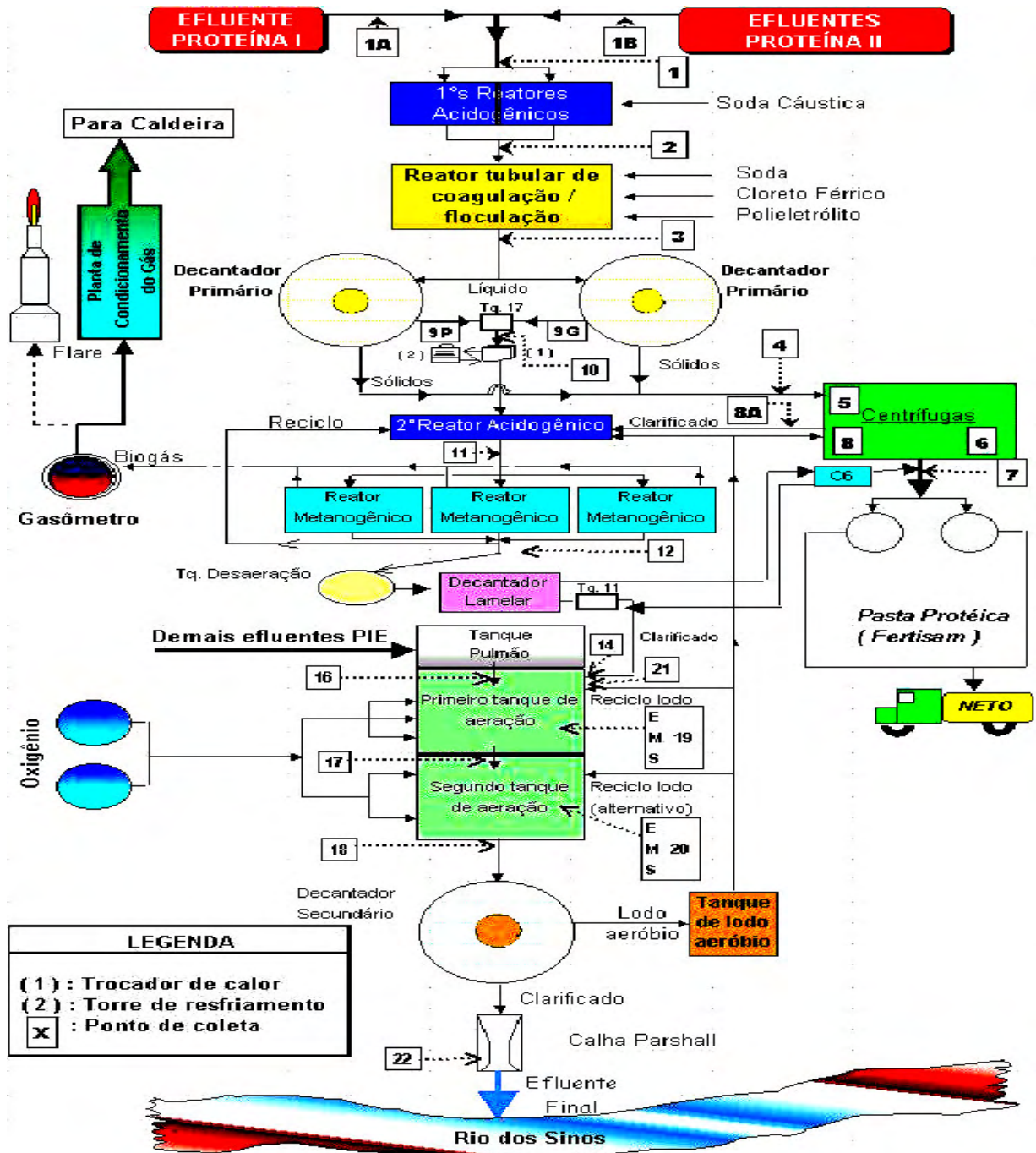
Teor de cloretos – analisado através do método de titulometria, conforme descrito no Método Argentométrico nº 4500 Cl⁻ B (APHA, 1989), com algumas adaptações.

Contagem padrão em placa - Método Fb-8b(99)/1 (Método Bunge Alimentos)

Coliformes fecais e *E coli* - Métodos Fb-12b(95)/4 (Método Bunge Alimentos)

Coliformes totais - Método Fb-9d(99)/1 - Método Malthus Conductance Microbiology - Malthus Instruments Limited, 1995

ANEXO A – Fluxograma Tratamento de Efluentes



Fonte: The Solae Company, 2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
MESTRADO PROFISSIONALIZANTE EM ENGENHARIA

AVALIAÇÃO TÉCNICA DA POSSIBILIDADE DE RECICLO
DO EFLUENTE TRATADO DE UMA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

NÁDIA DÓRIS DE BIAZE

PORTO ALEGRE

2004