

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS E ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**RENAN FERNANDO TRESOLDI THIESEN**

**CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE UM EFLUENTE DE**  
**FORJARIA**

Porto Alegre

Junho de 2016

**RENAN FERNANDO TRESOLDI THIESEN**

**CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE UM EFLUENTE DE  
FORJARIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO  
APRESENTADO AO CURSO DE ENGENHARIA  
AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO  
GRANDE DO SUL COMO PARTE DOS REQUISITOS  
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE ENGENHEIRO  
AMBIENTAL.

Orientador: Ivo André Homrich Schneider

Coorientadora: Viviana Nedel Reckziegel

Porto Alegre

Junho de 2016

*Dedico este trabalho aos meus pais, Marcia e Edson, e ao meu irmão, Ramon.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente a minha família, Edson, Marcia e Ramon, por todo apoio e compreensão durante toda a minha vida e, em especial, no decorrer da minha graduação.

Agradeço ao prof. Ivo André Homrich Schneider, pela indispensável orientação, paciência, compreensão e parceria durante a elaboração deste trabalho. Agradeço, também, por toda a sua dedicação, como Professor, a mim e aos demais alunos do curso de Engenharia Ambiental, desde o início da graduação.

Agradeço a minha coorientadora, engenheira Viviana Nedel Reckziegel, pela oportunidade de participar desse projeto de pesquisa e de conhecer as atividades da indústria onde atua. Agradeço, também pela amizade, orientação e compreensão nos momentos difíceis.

Agradeço aos colegas do LTM pela amizade e apoio na execução desse trabalho. Em especial, aos colegas Jean, Bruna, Jaqueline, Cassiano, Ramiro, André, Fabrício, Ana Paula, Jéssica, Cláudio, Henrique e Luísa.

Agradeço a todos da ILV Assessoria Ambiental pela oportunidade de estágio, bem como pelo conhecimento passado e paciência. Em especial aos colegas Tiele, Ivo e Pedro.

Agradeço aos colegas e companheiros de curso que me ajudaram durante essa jornada. Em especial aos amigos Ricardo, Iporã, Augusto, Gabriela, Filipe, Arthur, Jéssica e aos demais que eu possa ter esquecido.

Agradeço ao amigo Maurício Melati pela parceria, indiatas, trabalhos em dupla e camaradagem firmada ao longo da graduação.

Agradeço ao amigo Pedro Ivo Villetti pela indiscutível amizade e ajuda ao longo da graduação, pelo estágio em educação ambiental, pelo estágio obrigatório, pela zoeira e por tudo também.

Agradeço ao governo federal pela bolsa no Ciência Sem Fronteiras que me permitiu estudar na Nova Zelândia em 2014, experiência inestimável para meu crescimento pessoal, acadêmico e profissional.

Agradeço a todos que, de alguma maneira ou em algum momento, me ajudaram a chegar aqui.

Agradeço à Luisa pela compreensão e ajuda ao longo da execução desse trabalho e, também, por todo o amor.

## RESUMO

As atividades industriais possuem alto potencial poluidor, gerando grandes quantidades de resíduos sólidos, emissões gasosas e efluentes líquidos. Dentre as atividades realizadas pelas indústrias de base, como o setor metalúrgico, destaca-se o forjamento. Durante o forjamento, é necessária a aplicação de um lubrificante sobre a peça, a fim de reduzir o atrito metal-metal, possibilitar a remoção da peça forjada do interior da matriz bem como arrefecer, proteger e prolongar a vida útil das matrizes. O lubrificante à base de grafite é o mais utilizado, sendo vastamente empregado nas forjarias industriais. Em uma metalúrgica produtora de autopeças, situada na cidade de Charqueadas – RS, opera uma forjaria que, historicamente, empregou um lubrificante de grafite em base óleo cujo efluente é de extrema dificuldade para tratar. Essa empresa, em 2015, alterou seu processo produtivo, substituindo, em uma de suas três prensas, o lubrificante grafitado à base de óleo por um similar à base de água; com perspectiva de, em curto prazo, substituir o lubrificante nas demais prensas. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar o efluente gerado a partir do uso do lubrificante base água e definir um tratamento que apresente boa eficiência. Amostras de efluentes foram coletadas e caracterizadas em relação aos parâmetros previstos na licença de operação (LO) - pH, sólidos suspensos, sulfetos, DQO, DBO, P, N, Al, B, Pb, Cu, Fe, Ni, Zn e óleos e graxas. Uma destas amostras foi também caracterizada em relação a tensão superficial e propriedades das partículas suspensas - distribuição do tamanho de partículas, potencial zeta e ângulo de contato - e submetidas a estudos de tratamento de efluentes por coagulação/floculação para a remoção dos sólidos suspensos. Os processos de sedimentação e flotação por ar dissolvido (FAD) foram avaliados para remoção da fase sólida. Os resultados demonstraram que o efluente de forjaria base água apresenta uma alta concentração de sólidos suspensos, basicamente partículas de grafite na faixa granulométrica de 1,9 a 13,6  $\mu\text{m}$ . O efluente apresenta ainda quantidades substanciais de óleos e graxas, nitrogênio, ferro, alumínio e boro. A carga orgânica é elevada, mas principalmente de natureza não biodegradável. O processo de tratamento do efluente deve iniciar pela remoção do material suspenso, que pode ser realizado por coagulação-floculação. A coagulação foi realizada empregando uma concentração de 360 mg Al/L na forma de PAC e 25 mg/L de polímero floculante (poliacrilamida catiônica). A separação dos flocos pode ser realizada tanto por sedimentação como por FAD, entretanto a alta concentração de sólidos exige deste último uma alta taxa de reciclo e uma pressão de saturação elevada. Assim, sugere-se que o tratamento seja realizado por sedimentação e complementado por uma etapa de filtração. O tratamento proposto apresentou eficiências de remoção superiores a 90% para os parâmetros exigidos pela LO, com exceção de boro e nitrogênio, cuja eficiência foi de 22,5% e 45,8%, respectivamente. Contudo, os parâmetros DBO, DQO, nitrogênio e boro ainda se apresentam acima dos limites da LO; de forma que operações complementares de tratamento são necessárias. O lodo gerado apresenta uma alta concentração de grafite, presume-se que acima de 97%. Esse material, após desidratado e compactado, apresenta potencial de aplicação em setores diversos. Conclui-se que há benefícios na substituição do lubrificante no que diz respeito a simplificação do processo de tratamento e a possibilidade de obtenção de um lodo rico em grafite.

**Palavras-chave:** forjaria, tratamento de efluentes, coagulação, floculação, grafite

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Exemplos de peças forjadas.....	13
<b>Figura 2.</b> Exemplos de peças forjadas pela empresa em Charqueadas.....	16
<b>Figura 3.</b> Utilização de lubrificante na prensa e efluente resultante.....	16
<b>Figura 4.</b> Fluxograma mostrando o tratamento atual.....	17
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica.....	19
<b>Figura 6.</b> Gráfico mostrando a interação elétrica resultante sobre dois coloides em função da distância entre eles.....	20
<b>Figura 7.</b> Diagrama de solubilidade de espécies do alumínio em água.....	22
<b>Figura 8.</b> Representação esquemática das etapas de um processo de coagulação-floculação por neutralização de cargas e formação de pontes.....	24
<b>Figura 9.</b> Esquema mostrando o caminho do efluente e o ponto de sua amostragem.....	28
<b>Figura 10.</b> Vaso saturador e célula de flotação utilizados nos ensaios.....	33
<b>Figura 11.</b> Amostra do efluente bruto do lubrificante base água usado nas demais etapas de caracterização.....	38
<b>Figura 12.</b> Valores de potencial zeta medidos na amostra para pH's de 2 a 10.....	40
<b>Figura 13.</b> Gota d'água sobre a superfície do cilindro de sólidos do efluente bruto e ângulo de contato estimado.....	41
<b>Figura 14.</b> Resultado da coagulação com diferentes dosagens de PAC.....	42
<b>Figura 15.</b> Resultado da floculação com diferentes dosagens de polímero.....	43
<b>Figura 16.</b> Resultado da floculação com diferentes dosagens de polímero.....	43
<b>Figura 17.</b> Análise da hidrofobicidade .....	45
<b>Figura 18.</b> Percentual de remoção de sólidos floculados em função da razão ar/sólidos.....	46
<b>Figura 19.</b> Resultado do processo de FAD .....	47
<b>Figura 20.</b> Volume de lodo sedimentado gerado por litro de efluente tratado no cone de Imhoff .....	48
<b>Figura 21.</b> Lodo gerado no tratamento do efluente estudado.....	49
<b>Figura 22.</b> Fluxograma mostrando o sistema de tratamento proposto.....	51

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Características gerais de lubrificantes empregados no processo de forjamento.....	15
<b>Tabela 2.</b> Equipamentos comumente empregados em processos de separação sólido-líquido.....	27
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros químicos analisados e técnica empregada para sua determinação.....	30
<b>Tabela 4.</b> Características do coagulante utilizado fornecidas pelo fabricante.....	31
<b>Tabela 5.</b> Características físico-químicas do lubrificante grafitado em base água utilizado no processo de forjamento.....	35
<b>Tabela 6.</b> Concentração média de poluentes no efluente bruto proveniente do processo de forjamento.....	36
<b>Tabela 7.</b> Carga mensal média de poluentes presentes no efluente bruto em kg/mês.....	37
<b>Tabela 8.</b> Concentração de poluentes na amostra de efluente bruto escolhida.....	38
<b>Tabela 9.</b> Distribuição granulométrica dos coloides presentes na amostra do efluente.....	39
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros do efluente bruto, tratado e eficiência de remoção do tratamento definido.....	44
<b>Tabela 11.</b> Teor de umidade do lodo gerado após filtração.....	48
<b>Tabela 12.</b> Determinação de perda ao fogo do lodo gerado no tratamento.....	49

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	10
2. Objetivos .....	12
2.1. Objetivos específicos .....	12
3. Revisão bibliográfica .....	13
3.1. Processo de forjamento .....	13
3.2. Lubrificantes no processo de forjamento .....	14
3.3. Geração e tratamento do efluente na empresa em estudo .....	15
3.4. Estabilidade de coloides e tratamento físico-químico de efluentes líquidos .....	17
3.4.1. A teoria da dupla camada elétrica (DCE) .....	18
3.4.2. Estabilidade de suspensões - Teoria DLVO e Teoria DLVO Estendida .....	19
3.5. Tratamento de efluentes por coagulação e floculação .....	21
3.6. Separação sólido-líquido.....	25
4. Metodologia.....	28
4.1. Amostragem.....	28
4.2. Caracterização das propriedades do efluente.....	29
4.2.1 Análises de parâmetros químicos.....	29
4.2.2 Análises de propriedades físicas .....	30
4.3. Estudos de coagulação-floculação .....	31
4.4. Hidrofobicidade e estudos de flotação .....	33
4.5. Caracterização do lodo gerado.....	34
5. Resultados e discussão .....	35
5.1. Características do efluente de forjaria oriundo de aplicação de lubrificante grafitado base água.....	35
5.2. Caracterização de uma amostra do efluente.....	37
5.3. Estudos de coagulação e floculação.....	41



5.4. Hidrofobicidade e flotação por ar dissolvido (FAD) .....	45
5.5. Análises do lodo gerado no tratamento.....	47
5.6. Proposta de tratamento em escala industrial .....	50
6. Conclusões .....	52
7. Sugestões para estudos futuros .....	54
8. Referências bibliográficas.....	55

## 1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais possuem um alto potencial poluidor, gerando grande quantidade de resíduos sólidos, emissões gasosas e efluentes líquidos. Sendo assim, atualmente, as empresas tem buscado melhorar seus processos produtivos, de modo a diminuir o impacto ambiental associado as suas atividades (SIMIÃO, 2011).

Indústrias de base, como as do setor metalúrgico, têm elevado potencial poluidor (RYBICKA, 1996). Dentre as atividades realizadas pelas indústrias desse setor, destaca-se o forjamento, onde o aço é processado em prensas sob altas temperaturas, resultando em sua conformação no formato desejado. Durante o forjamento, é necessária a aplicação de um lubrificante sobre a peça, a fim de reduzir o atrito metal-metal, possibilitar a remoção da peça forjada do interior da matriz bem como arrefecer, proteger e prolongar a vida útil das matrizes (SCHAEFFER, 2016).

Em operações de forjamento, o lubrificante à base de grafite, por possuir baixo custo, é o mais comum, sendo empregado em cerca de 80% das forjarias. Esses lubrificantes são, historicamente, produzidos em base óleo e, atualmente, em base água (BUCHNER, 2007). Após alguns ciclos no processo de conformação e forjamento, esses lubrificantes são descartados e se juntam à água de lavagem de máquinas, matrizes, pisos e demais águas residuais, gerando um efluente de considerável complexidade que precisa ser tratado a fim de que sejam atendidos os parâmetros de emissões estabelecidos pela legislação.

Em uma metalúrgica produtora de autopeças, situada na cidade de Charqueadas – RS, opera uma forjaria que, durante as duas últimas décadas, empregou lubrificantes grafitados em base óleo. O tratamento do efluente resultante sempre foi complexo, requerendo elevadas dosagens de reagentes. O processo se baseia na quebra da emulsão por meio da adição de grandes quantidades de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, seguido de neutralização com hidróxido de sódio, adição de polímero floculante e decantação. Além do elevado consumo e da grande periculosidade dos reagentes empregados, a eficiência do tratamento é baixa.

Em 2015, surgiu a possibilidade de uma alteração no processo: substituição do lubrificante grafitado à base de óleo por um similar à base de água. Essa mudança altera significativamente a composição do efluente da forjaria. Sabe-se, porém, que o efluente em questão consiste em uma

suspensão de partículas muito finas de grafite em água. Apresenta ainda surfactantes e outros componentes oriundos da formulação do lubrificante e das etapas de lavagens de equipamentos e instalações. Dada a ausência de bibliografia referente ao tratamento de efluentes semelhantes, desenvolveu-se o presente estudo.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar física e quimicamente um efluente real de uma forjaria industrial, operando com lubrificante base água, a fim de definir um procedimento de tratamento que seja eficaz e que possa ser empregado em escala real.

### **2.1. Os objetivos específicos foram**

- caracterizar o efluente no que se refere a parâmetros físicos e químicos;
- em escala de laboratório, definir os reagentes e a dosagem para o tratamento por coagulação/floculação;
- estudar a viabilidade de separação dos sólidos suspensos por sedimentação e flotação por ar dissolvido (FAD);
- propor um procedimento de tratamento do efluente em escala industrial;
- analisar e discutir questões referentes ao lodo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Processo de forjamento

O processo de forjamento é um dos métodos empregados para transformar um material no seu estado bruto (geralmente metais ou ligas metálicas obtidas por processo de fundição) em uma peça com as propriedades mecânicas desejadas, permitindo seu uso nas mais variadas aplicações. O processo de conformação do aço é feito pelo processamento em prensas. A gama de aplicação das peças forjadas é muito vasta, abrangendo desde utensílios de uso diário a componentes sofisticados usados nas indústrias automobilística, informática, aeroespacial, entre outras (Figura 1).



Figura 1 – Exemplos de peças forjadas (Fonte: [www.renite.com/metal-forging-hot-forming-lubricants](http://www.renite.com/metal-forging-hot-forming-lubricants)).

O processo de forjamento é vantajoso, pois melhora a resistência do metal, direcionando os seus grãos ao longo das linhas de tensão em potencial. Apresenta, também, vantagens econômicas, pois nenhuma parte do metal trabalhado é desperdiçada (HIRSCHVOGEL & DOMMELEM, 1992). Entretanto, envolve a geração de emissões gasosas, efluentes e resíduos diversos que apresentam riscos potenciais para a saúde dos trabalhadores e para o meio ambiente (ALMEIDA JUNIOR, 2007).

### 3.2. Lubrificantes no processo de forjamento

Devido à alta pressão e temperatura envolvidas no processo de forjamento, é necessário que se usem lubrificantes que permitam a fluidez do metal de forma que ocupe perfeitamente a matriz e que proteja as peças e as matrizes de corrosão, atrito e calor em excesso. Estudos de Lenhard Jr *et al.* (2006) mostram a importância da lubrificação no processo de forjamento a quente, evitando que ocorra um aumento excessivo da temperatura, o que pode danificar o molde da prensa e/ou alterar as propriedades físicas da peça forjada.

Os lubrificantes usados em forjarias dividem-se em três grupos (CAPORALLI, 2003; POLOZINE e SCHAEFFER, 2005; ROSOCHOWSKA *et al.*, 2003; SHENOY, 2013):

➤ Lubrificantes contendo grafite (subdivididos em base óleo e base água): são os mais comumente usados. Seu componente básico é o grafite, um mineral não-metálico capaz de promover as funções requeridas de um lubrificante.

➤ Lubrificantes sintéticos: são produtos à base de sais que, por não contarem com grafite em sua formulação, são aplicados apenas no forjamento de peças de baixa complexidade e de menores dimensões. Apresentam vantagens em relação aos lubrificantes grafitados no que se refere à limpeza de máquinas e peças e na complexidade do efluente gerado.

➤ Lubrificantes contendo dissulfeto de molibdênio, nitreto de boro, vidro e outras substâncias: são aplicados em forjados de peças de titânio e outras ligas específicas das indústrias aeroespacial, de defesa e nuclear.

No que se refere aos lubrificantes grafitados, os fatores que determinam sua qualidade são a pureza, tamanho de partícula e a presença de aditivos. Os lubrificantes grafitados, tanto em base óleo quanto em base água, estão entre os mais populares do mundo devido ao baixo custo (SHENOY, 2013). Em geral, sua aplicação sobre a peça é feita em “sprays” segundos antes da prensagem para sua conformação. Após alguns ciclos, o lubrificante precisa ser descartado, gerando um efluente que precisa ser tratado.

A Tabela 1 apresenta as vantagens e desvantagens associadas ao uso de cada tipo de lubrificante empregado em operações de forjaria.

*Tabela 1 – Características gerais de lubrificantes empregados no processo de forjamento. Fonte: <http://forgingmagazine.com/forming/lubricant-choices-and-forging-cost>*

Tipo de lubrificante	Vantagens	Desvantagens
Óleo de máquina	Mais barato	Menor vida útil da matriz Suja a matriz e a prensa Altamente poluidor
Água + serragem	Mais econômico Menos agressivo ambientalmente	Perigo de explosão devido a rápidas mudanças de fase Serve apenas para operações de forja mais simples
Molibdênio, vidro, nitrato de boro, entre outros	Aplicados na forja com ligas específicas e em indústrias de ponta	Custo elevado
Grafite em base óleo	Aumenta a vida útil da matriz Aplicável em uma vasta gama de operações de forjaria	Gera efluentes altamente poluidores e de difícil tratamento Emissão de pequena quantidade de fumaça
Grafite em base água	Aumenta a vida útil da matriz Não gera fumaça Menos agressivo ambientalmente Fácil diluição em água	Partículas de grafite podem ser emitidas, podendo danificar sistemas elétricos ou se acumular no chão de fábrica

### 3.3. Geração e tratamento do efluente na empresa em estudo

A empresa parceira no estudo, situada no município de Charqueadas, Rio Grande do Sul, transforma mecanicamente o aço através de forjamento a morno. O processo é caracterizado pelo aquecimento de tarugos de aço a 900°C seguido de sua conformação mecânica no formato da matriz pré-estabelecida. A empresa possui três prensas em operação. A Figura 2 mostra exemplos das peças produzidas.

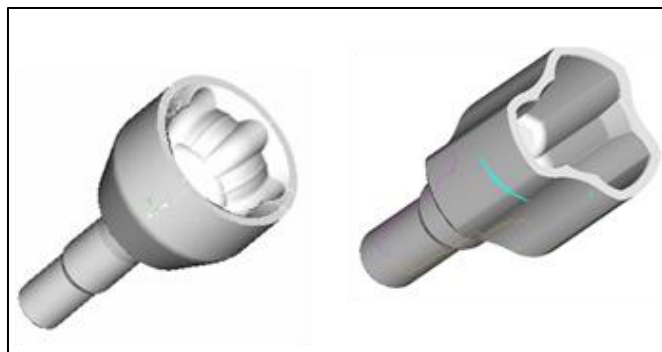


Figura 2 – Exemplos de peças forjadas pela empresa em Charqueadas (Fonte: empresa fabricante).

O processo de lubrificação nas prensas é feito na forma de “sprays” sobre as peças antes de sua moldagem, conforme descrito anteriormente. Após um determinado número de ciclos de aplicação, o lubrificante é descartado e se mistura com águas de lavagem de prensas, matrizes, peças e pisos da forjaria, seguindo, então, para uma estação de tratamento de efluentes. A Figura 3a mostra o tanque onde o lubrificante é preparado e de onde é distribuído; a Figura 3b a prensa onde é feita a forja e a Figura 3c o aspecto do efluente gerado.



a) Tanque de lubrificante



b) Prensa de forjamento



c) Efluente gerado

Figura 3 – Utilização de lubrificante na prensa e efluente resultante.

Nas últimas duas décadas, a Empresa vem utilizando lubrificante grafitado em base óleo. O efluente gerado a partir desse lubrificante oleoso apresenta elevados níveis de DQO e metais, requerendo um tratamento agressivo com grandes quantidades de produtos químicos perigosos, como o peróxido de hidrogênio e o ácido sulfúrico.

A primeira etapa do processo é um tratamento físico-químico composto por etapas de quebra de emulsão, floculação e sedimentação. Após essas etapas, o efluente segue para tratamento biológico em lagoas aeradas, sendo posteriormente descartado no Rio Jacuí. A Figura 4 ilustra um esquema desse sistema de tratamento.



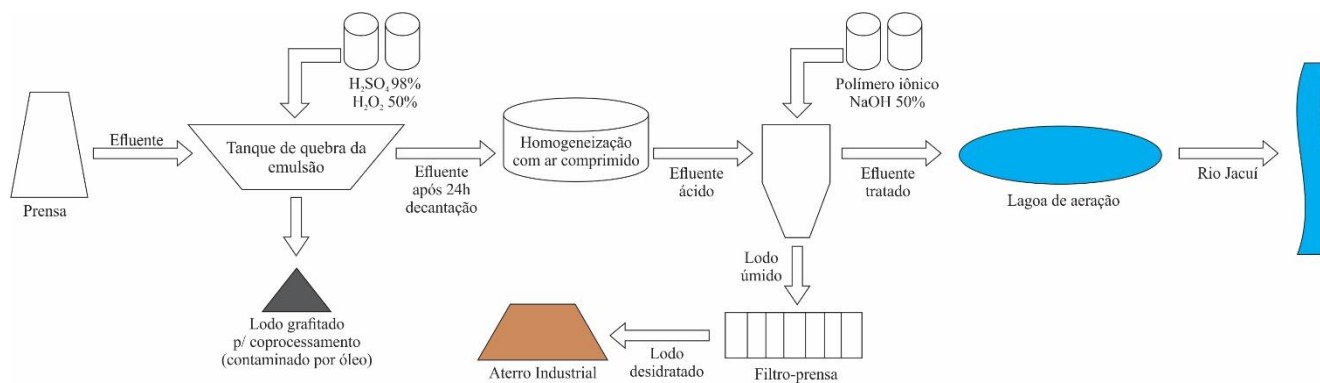


Figura 4 – Fluxograma mostrando o tratamento atual.

A etapa de quebra de emulsão gera um lodo grafitado que é encaminhado para coprocessamento. A etapa de decantação gera um lodo úmido que é desidratado por um filtro prensa e encaminhado para um aterro de resíduos industriais perigosos. Entretanto, recentemente, uma das prensas passou a operar com lubrificante grafitado em base água. A Empresa planeja substituir o lubrificante oleoso pelo lubrificante em base água em todas as três prensas.

Dessa maneira, o foco desse estudo é a caracterização e a proposição de uma rota de tratamento para o efluente oriundo da prensa que está operando com lubrificante em base água de modo que, quando as demais prensas estejam trabalhando com este lubrificante, já se tenha uma caracterização do efluente esperado e se conheça os parâmetros de processo ideais para seu tratamento. Neste contexto, é importante o conhecimento de questões relacionadas a efluentes que apresentam sólidos em suspensões estáveis, assunto que será seguir tratado.

### 3.4. Estabilidade de coloides

Os tratamentos ditos como “físico-químicos” geralmente visam à remoção de impurezas na forma coloidal do efluente. O mecanismo envolve a adição de substâncias químicas com a finalidade de agregar as partículas em suspensão, formando unidades de maior tamanho que são passíveis de remoção via sedimentação, flotação ou filtração (CHEREMISINOFF, 2002). Conceitos referentes a estabilidade e desestabilização de suspensões coloidais e tratamento físico-químico de efluentes por coagulação/floculação serão a seguir revisados.

### 3.4.1. A teoria da dupla camada elétrica (DCE)

Em meio aquoso, as partículas coloidais podem ter sua carga superficial determinada por (KITCHENER, 1978):

- a. Ionização de grupos superficiais. Exemplos: óxidos e hidróxidos;
- b. Ausências (ou substituições) de átomos na estrutura cristalina do sólido. Exemplos: Argilas Fe/Al/Mg;
- c. Adsorção específica de íons. Exemplo: íons determinadores de carga e íons adsorvidos quimicamente;
- d. Solubilização diferenciada entre cátions e ânions. Exemplo: AgI, CaCO<sub>3</sub>, etc.

As partículas coloidais possuem carga e, sendo assim, atraem uma grande quantidade dos íons de carga oposta presentes na solução, os contra-íons. Na maioria dos efluentes líquidos, os sólidos suspensos apresentam carga negativa. Como esses sólidos são extremamente pequenos, somente um número limitado de íons positivos é adsorvido ao seu redor, formando uma camada ao longo da superfície do coloide, denominada Camada de Stern. Íons positivos adicionais tentam se aproximar do coloide mas são repelidos pela Camada de Stern e pelos outros íons positivos tentando se aproximar do coloide. Esse processo dá origem a um equilíbrio dinâmico e a uma camada difusa de contra-íons cuja concentração diminui conforme a distância em relação ao coloide aumenta. Similarmente, surge uma carência de íons negativos, chamados co-íons, já que estes são repelidos pela partícula negativamente carregada. A concentração desses íons negativos aumenta com a distância do coloide, conforme as forças repulsivas diminuem (ADAMSON, 1990).

Definem-se, ainda, dentro da Camada de Stern, o Plano Interno de Helmholtz (PIH) e Plano Externo de Helmholtz (PEH). No PIH ocorre a adsorção específica de íons pelo mecanismo químico. A adsorção de co-íons, íons com a mesma carga da superfície, promove um aumento do potencial na dupla camada elétrica. A adsorção de contra-íons, geralmente mais comum, promove um decréscimo do potencial elétrico ou até mesmo reversão da carga da partícula. No PEH se adsorvem os íons pelo mecanismo físico ou eletrostático que, no máximo, promovem a neutralização do potencial do coloide (LYKLEMA, 1978).

Esse conjunto de camadas (camada de Stern e camada difusa) resulta na denominada dupla camada elétrica (DCE), conforme apresentado na Figura 5. A espessura da camada depende da

concentração de íons em solução. Soluções mais concentradas possuem mais íons para neutralizar a carga da partícula, resultando em uma dupla camada mais fina; soluções de menor concentração iônica tem menor número de íons positivos, resultando em uma dupla camada mais espessa.

Como não é possível determinar o potencial elétrico da partícula, na prática mede-se o potencial no plano de cisalhamento entre uma partícula em movimento e o líquido circundante. O potencial nesse plano é definido como potencial zeta. A localização do plano de cisalhamento dentro da DCE tem sido adotada como muito próxima à Camada de Stern. O potencial zeta é uma ferramenta eficiente para o controle da coagulação pois alterações no potencial zeta correspondem a mudanças na força de repulsão entre os colóides (HUNTER, 1981).

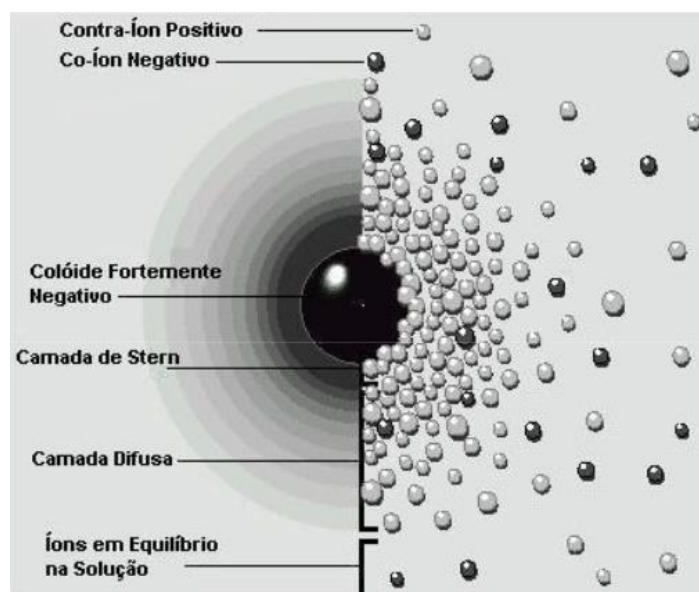


Figura 5 – Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica (Fonte: RAVINA, 1993).

### 3.4.2. Estabilidade de suspensões - Teoria DLVO e Teoria DLVO Estendida

A teoria DLVO aborda a interação entre as partículas. Seu nome vem das iniciais dos nomes dos cientistas que desenvolveram o modelo (Dejarguin, Landau, Verwery e Overbeek). A teoria descreve a interação entre partículas baseada na resultante das contribuições das forças eletrostáticas de repulsão (DCE) e de atração (van der Waals), explicando, por meio disso, porque alguns colóides se agregam, decantando, enquanto outros permanecem em suspensão. Para que uma suspensão coloidal seja estável, de acordo com a teoria DLVO, é preciso que as forças repulsivas geradas pela camada difusa sejam maiores que as de atração de van der Waals (ADAMSON, 1990).

As forças de van der Waals são resultantes da interação entre os dipolos das moléculas individuais de cada coloide. Cada uma das moléculas de um coloide é atraída pelas moléculas de outro coloide através de interações entre seus dipolos elétricos. A soma total dessas forças corresponde à força de atração de van der Waals.

Para distâncias maiores entre as partículas, predominam as forças repulsivas. Conforme a distância entre as partículas diminui, tanto as forças atrativas de van der Waals como as repulsivas da camada difusa aumentam. Porém, quando as partículas estão suficientemente próximas, as forças atrativas passam a predominar sobre as repulsivas, fazendo com que as colisões naturais entre coloides decorrentes do movimento Browniano sejam o suficiente para promover a agregação dos coloides em unidades maiores. Essas variações das forças com a distância entre as partículas são apresentadas graficamente na Figura 6. Quando a barreira energética decorrente da dupla camada elétrica é superada, se dá o processo de coagulação (RAVINA, 1993).

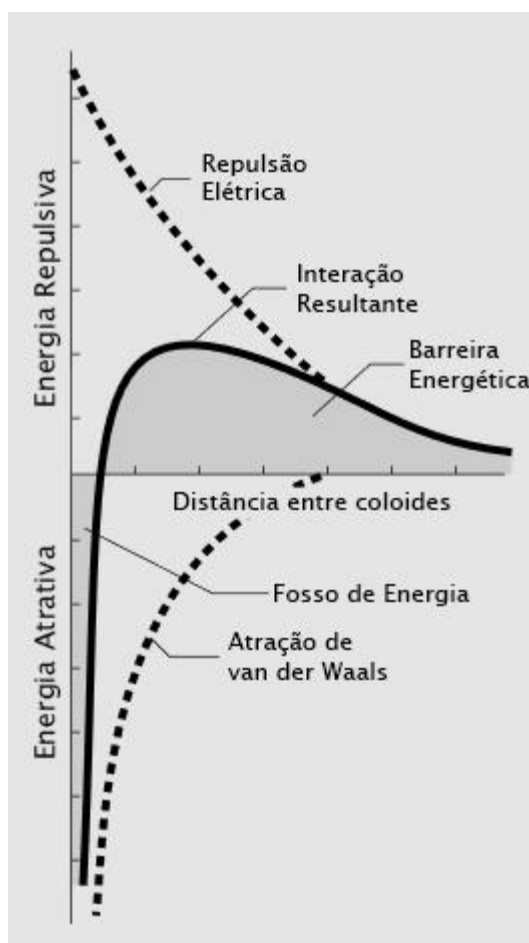


Figura 6 – Gráfico mostrando a interação elétrica resultante sobre dois coloides em função da distância entre eles (Fonte: RAVINA, 1993).

Experimentos baseados na teoria DLVO clássica conseguiram explicar muitos dos fenômenos de interação partícula-partícula e partícula-soluto. Porém, também evidenciaram a possibilidade de existência de forças adicionais, de hidratação (repulsiva) e hidrofóbica (atrativa), não previstas na teoria clássica. A inclusão da energia referente a essas forças, denominadas forças estruturais (uma referência à estrutura das moléculas de água na superfície das partículas), resulta na teoria DLVO estendida (LINS, 2000).

A origem das forças estruturais ainda não é bem compreendida, porém a explicação corrente supõe que a presença de uma superfície deve alterar a natureza do fluido na região próxima a essa superfície. Essas forças surgem do ordenamento das moléculas do líquido quando estão confinadas entre duas superfícies, podendo ser atrativas ou repulsivas. Em meio aquoso, a interação entre superfícies hidrofílicas é repulsiva, e sua intensidade depende do grau de hidratação das superfícies. Entre superfícies hidrofóbicas, como é o caso das partículas de grafite, a interação é atrativa e sua intensidade depende da hidrofobicidade das superfícies.

### **3.5. Tratamento de efluentes por coagulação e floculação**

O objetivo das etapas de coagulação e floculação é aglomerar as partículas coloidais em suspensão no efluente, finas e leves demais para remoção por sedimentação gravitacional natural (BRATBY, 2006).

Os termos coagulação e floculação são muitas vezes usados de maneira intercambiável e ambígua; porém são, na verdade, dois processos distintos que tem a mesma finalidade, a de agregar partículas em suspensão possibilitando a sua remoção por processos como a sedimentação e a flotação. Neste trabalho, serão usadas as definições de RAVINA (1993) e METCALF & EDDY (2003), descritas a seguir.

Coagulação é o processo de eliminação da barreira energética descrita pela teoria DLVO. Com a barreira eliminada, as partículas deixam de se repelir, ficando mais suscetíveis à agregação quando colidem. Esse processo também pode ser chamado de desestabilização coloidal. Um coagulante é uma espécie química adicionada para desencadear esse processo. A regra de Schulze-Hardy afirma que os coloides são coagulados com maior eficiência por íons de carga oposta e número de carga mais elevado. Ela relaciona a eficácia relativa de coagulação de íons monovalentes, bivalentes e trivalentes, estabelecendo uma relação de 1:100:1000,

respectivamente. Ou seja, um íon trivalente será aproximadamente 1000 vezes mais eficiente ou mais eficaz na desestabilização de um colóide do que um monovalente (ENGELHARDT, 2010).

Assim, empregam-se geralmente na prática sais de íons metálicos trivalentes. Exemplos de substâncias coagulantes são o sulfato de alumínio, cloreto férrico e o poli-alumínio cloreto. Sua preferência se deve tanto a seus bons resultados quanto a sua disponibilidade e preço relativamente baixo. Coagulantes férricos são usados em uma faixa de pH mais ampla, de 4,0 a 11,0. Para coagulantes à base de sais de alumínio, a faixa de ação está entre os pH's 5,5 e 8,0 (BRATBY, 2006; ENGELHARDT, 2010). Um diagrama relacionando a solubilidade de espécies de alumínio em função do pH é apresentado na Figura 7.

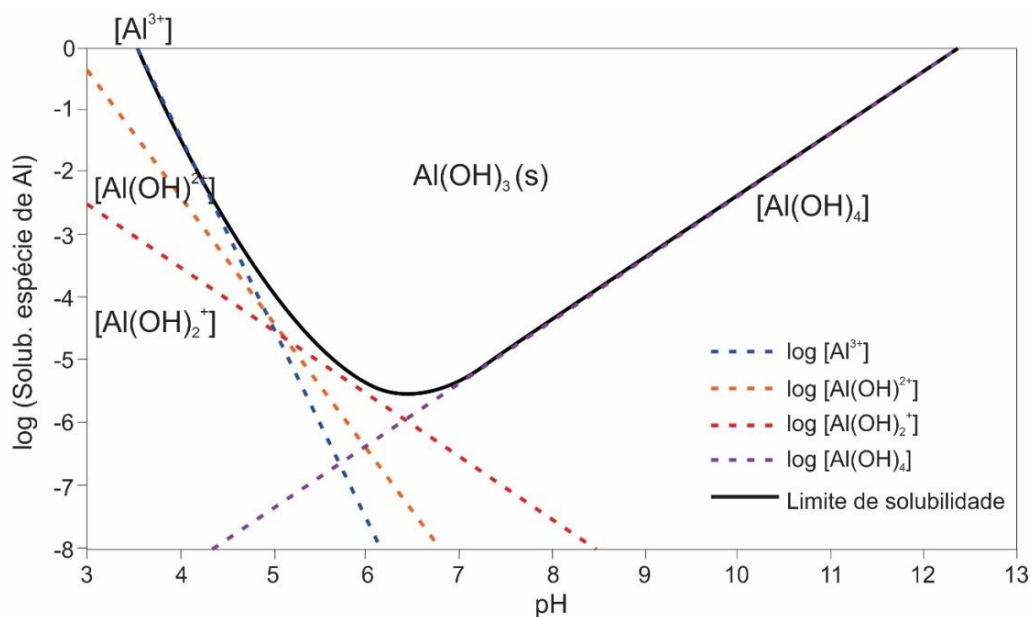


Figura 7 – Diagrama de solubilidade de espécies do alumínio em água. (Fonte: HOLT, 2002).

Floculação se refere ao processo de crescimento de partículas decorrente das colisões entre colóides desestabilizados e coágulos, resultando na formação de unidades ainda maiores denominadas flocos. Um floculante é uma substância adicionada ao efluente, geralmente após uma etapa de coagulação, com a finalidade de incrementar e acelerar o processo de agregação e crescimento de partículas. Polímeros orgânicos de alto peso molecular são as substâncias mais comumente empregadas como agentes floculantes.

Assim, os processos de coagulação-floculação podem ser causados por quatro processos: (a) compressão da DCE; (b) neutralização das cargas elétricas; (c) aprisionamento ou varredura; e (d) formação de pontes, os quais serão detalhados a seguir (RAVINA, 1993):

*a) Compressão da dupla camada elétrica*

Esse processo envolve a adição de grandes quantidades de um eletrólito que não se adsorve aos coloides. Isso aumenta a concentração iônica do efluente e comprime a dupla camada ao redor do coloide. A teoria DLVO afirma que isso reduz a barreira de energia repulsiva, porém não neutraliza a carga do coloide. Em geral, essa não é uma técnica de coagulação muito prática, mas torna-se viável quando há disponibilidade de linhas de efluentes com íons de dupla ou tripla valência.

*b) Neutralização de cargas*

Coagulantes inorgânicos como certos sais metálicos agem por meio da neutralização das cargas coloidais. Esse processo envolve a adsorção de íons de carga positiva na superfície do coloide, neutralizando sua carga negativa e reduzindo a barreira energética, resultando em uma carga total próxima a zero. Sozinha, entretanto, a neutralização não produz flocos significativos, porém aumenta a eficiência de outros processos de coagulação-floculação quando realizada previamente a eles. Exemplos são íons  $H^+$ ,  $OH^-$  e outros íons determinantes de potencial. A neutralização de cargas é controlada através de medições do potencial zeta. Esse controle é importante, pois dosagens excessivamente altas do íon determinante de potencial podem reverter a carga dos coloides e colocá-los em dispersão novamente.

*c) Aprisionamento ou varredura de coloides*

Esse tipo de remoção de sólidos por coagulação requer a dosagem de quantidades elevadas de sais de ferro ou alumínio, que precipitam na forma de hidróxidos metálicos. Parte das cargas podem ser neutralizadas mas, como a quantidade dosada é muito maior que a necessária para isso, a vasta maioria dos sólidos é varrida da água ao ser aprisionada na matriz de hidróxidos metálicos que precipita.

*d) Formação de pontes*

É o processo no qual o reagente forma “pontes” entre as partículas. Este mecanismo é bem estabelecido em sistemas que empregam polímeros não iônicos, mas também é aplicado a sistemas

onde as partículas e polímeros apresentam cargas. Os estágios envolvidos no mecanismos de pontes são: difusão do polímero na suspensão, adsorção na interface sólido-líquido, compressão do polímero adsorvido na interface e colisão entre as partículas e a formação de pontes.

Uma técnica comumente empregada é adicionar inicialmente uma dose de coagulante inorgânico metálico que neutraliza suas cargas e promove o efeito de aprisionamento na rede de hidróxidos metálicos. Em seguida, adiciona-se uma quantidade de polímeros orgânicos de alto peso molecular, iônico ou não, que agrupa as partículas coaguladas em flocos de mais rápida sedimentação (RAVINA, 1993).

A Figura 8 apresenta esquematicamente as etapas envolvidas na desestabilização de sistemas coloidais por coagulação-floculação.

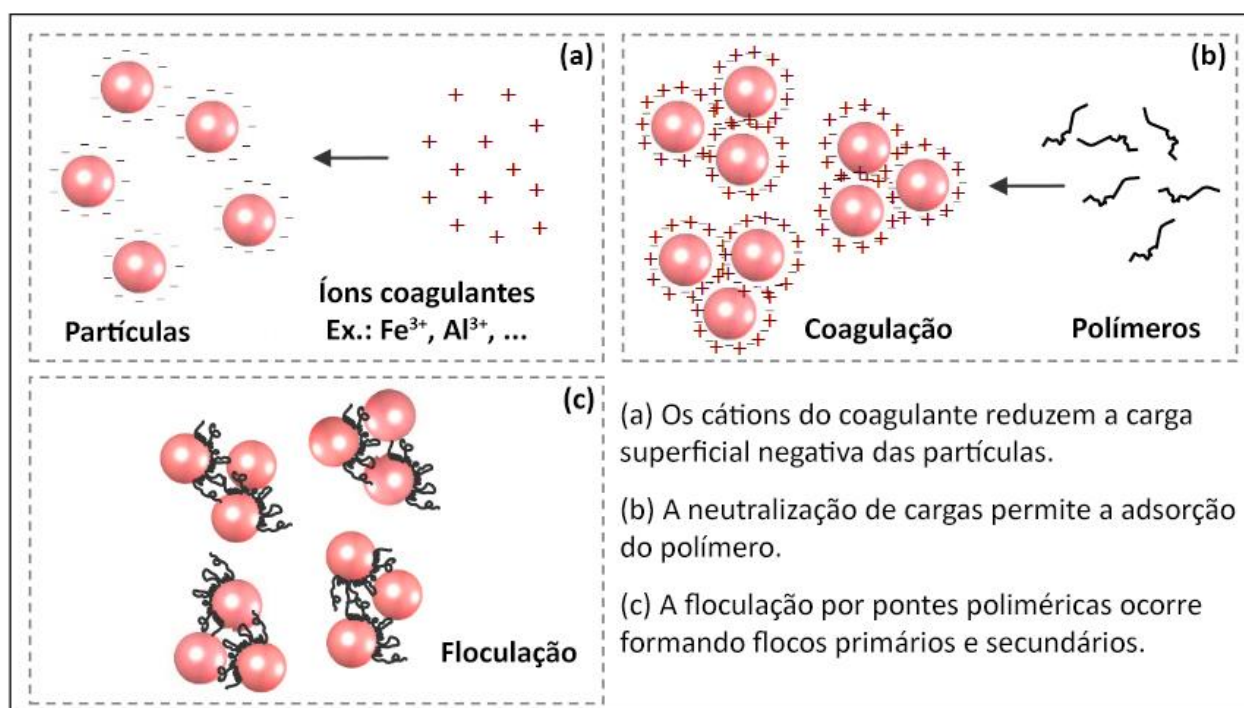


Figura 8 – Representação esquemática das etapas de um processo de coagulação-floculação por neutralização de cargas e formação de pontes (Fonte: OLIVEIRA, 2011).

Processos de coagulação-floculação são também sensíveis a diversas variáveis, tais como o tipo e a dosagem do coagulante, o pH do efluente, natureza e concentração dos poluentes em suspensão, temperatura, entre outros.



Os agregados coagulados-floculados tendem a sedimentar em regimes que podem ser caracterizados como: sedimentação discreta, floculenta e zonal METCALF & EDDY (2003).

*a) Sedimentação discreta*

Em suspensões com baixas concentrações de sólidos, as partículas sedimentam individualmente sem agregação entre si. De maneira prática, a velocidade de sedimentação dos flocos pode ser determinada pela relação entre o descolamento vertical da partícula e o tempo necessário para que percorra essa distância em ensaios de proveta.

*b) Sedimentação floculenta*

Ocorre quando os sólidos interagem entre si, agregando-se em unidades maiores e mais pesadas, gerando um aumento gradual de sua velocidade de decantação. Esse processo é acelerado conforme a concentração de partículas suspensas aumenta, porém, a partir de certa concentração de partículas suspensas no fluido, a sedimentação desacelera, se tornando zonal.

*c) Sedimentação zonal*

A sedimentação zonal ocorre quando as partículas sedimentam como uma massa única, principalmente quando ocorre uma elevada concentração de sólidos suspensos, na qual se percebe uma evidente interface de separação entre a fase sólida e a líquida.

### **3.6. Separação sólido-líquido**

Com os sólidos suspensos devidamente coagulados/floculados, a etapa seguinte em um tratamento físico-químico é a separação sólido-líquido, que tem por objetivo remover os sólidos agregados. Os processos de separação sólido-líquido mais comuns no tratamento de efluentes são a sedimentação, a flotação e a filtração.

*a) Sedimentação*

A sedimentação ou decantação é um processo unitário que emprega a força gravitacional na remoção de sólidos através da deposição destes no fundo de um tanque ou bacia de contenção. É a técnica geralmente empregada nos sistemas primários de tratamento de efluentes industriais, por apresentar grande facilidade operacional e não demandar elevados insumos químicos e energéticos (SOLARI, 1981).

Alguns equipamentos empregados na sedimentação são:

- Lagoas de sedimentação;
- Decantadores circulares;
- Decantadores de lamelas;

#### *b) Flotação*

A flotação consiste no insuflamento de ar ou de água com ar dissolvido em sentido ascendente em um líquido com o intuito de fazer com que os sólidos presentes sejam capturados pelas bolhas de ar e ascendam até a interface do efluente com o ar, onde serão posteriormente removidos. Em tratamento de efluentes, apresenta vantagens com relação à sedimentação, sendo um processo de concentração de sólidos mais rápido que a sedimentação, ocupando menor área útil e gerando um lodo com menor teor de água

Neste trabalho empregou-se a flotação por ar dissolvido. Contudo, processos de flotação emergentes poderiam também ser considerados como (RUBIO et al, 2002):

- Flotação com restritores de fluxo;
- Flotação em coluna;
- Flotação centrífuga;
- Flotação a jato; e
- Flotação por ar cavitado.

#### *c) Filtração*

Filtração é um processo de separação de um material sólido do líquido no qual este está inserido por meio da passagem do último por algum material poroso, que retém os sólidos e permite a passagem do líquido. O filtro pode ser de papel, tecido, algodão, areia, ou outro material poroso. É um processo amplamente empregado no tratamento de águas e efluentes (CHEREMISINOFF, 2002).

Os sistemas de filtros mais empregados são:

- Filtro prensa de placas e quadros;
- Filtro a vácuo.

A Tabela 2 apresenta uma breve comparação entre os equipamentos mais comumente empregados industrialmente na separação sólido-líquido de efluentes.

*Tabela 2 – Alguns equipamentos empregados em processos de separação sólido-líquido.*

Equipamento	Características gerais	Imagem
Decantador	<p>Fácil operação</p> <p>Reduzido consumo energético</p> <p>Requer grandes áreas</p> <p>Processo lento</p> <p>Operação em batelada ou contínua</p>	
Flotador (FAD)	<p>Operação mais complexa</p> <p>Consumo de energia significativo</p> <p>Ocupa áreas menores</p> <p>Processo rápido</p> <p>Operação em batelada ou contínua</p>	
Filtro-prensa	<p>Operação mais complexa</p> <p>Consumo de energia significativo</p> <p>Estrutura mais compacta</p> <p>Processo rápido</p> <p>Opera somente em batelada</p>	
Filtro a vácuo	<p>Operação mais complexa</p> <p>Consumo de energia significativo</p> <p>Estrutura mais compacta</p> <p>Processo rápido</p> <p>Operação em batelada ou contínua</p>	

## 4. METODOLOGIA

A seguir serão mostrados os procedimentos realizados para coleta de amostras do efluente, bem como os métodos e equipamentos empregados para determinação das características físicas e químicas do efluente. Também serão expostas as metodologias aplicadas para definição de uma rota de tratamento para o efluente, seguida pela caracterização do lodo gerado após o tratamento.

### 4.1. Amostragem

Na Figura 9 pode ser visto o ponto de coleta do efluente. Duas prensas da forjaria trabalham com lubrificante base óleo e uma com lubrificante base água. As amostras do efluente foram coletadas na saída da prensa que opera com lubrificante base água, de modo a se obter amostras com o mínimo possível de contaminação com óleos hidráulicos e outras substâncias não relacionadas à operação da prensa. A coleta de amostras seguiu a NBR 9898:1987.

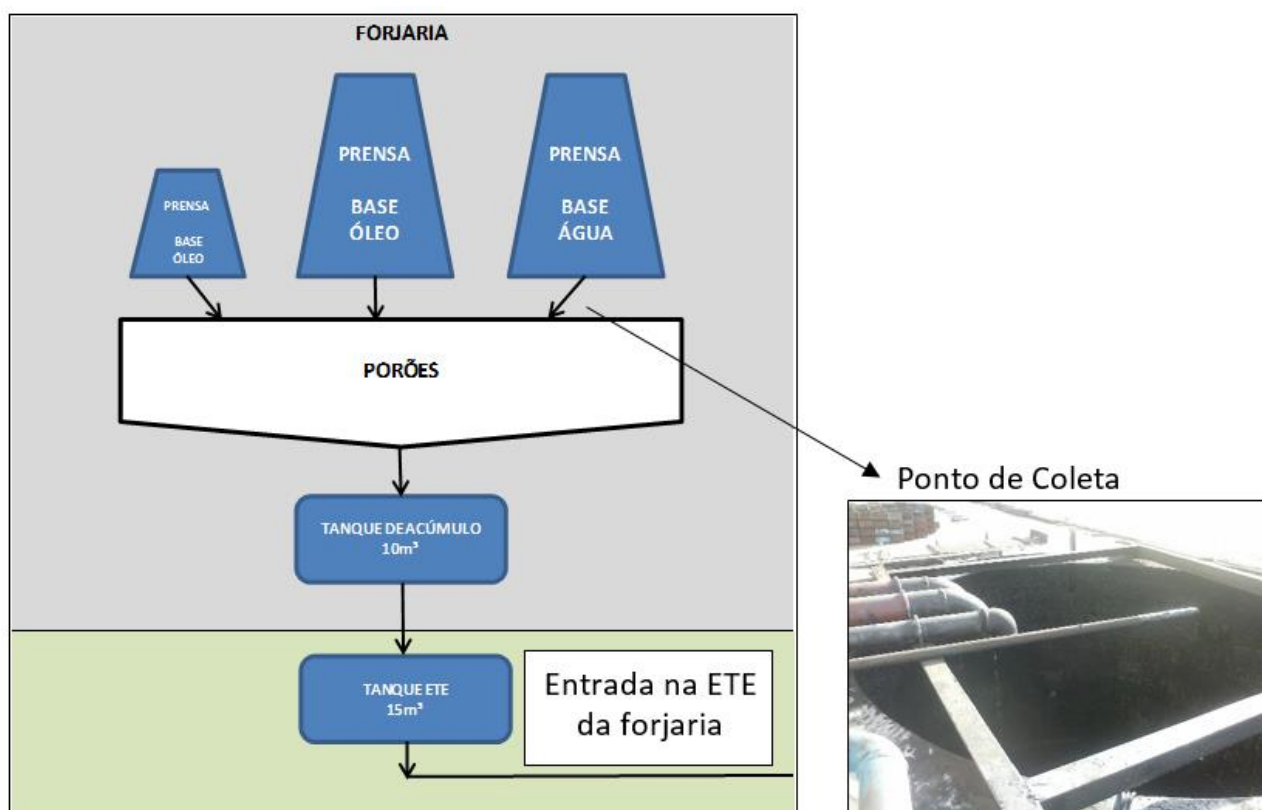


Figura 9 – Esquema mostrando o caminho do efluente e o ponto de sua amostragem.

## **4.2. Caracterização das propriedades do efluente**

As amostras para caracterização das concentrações médias do efluente base água foram coletadas por amostragem do tipo composta, realizada aleatoriamente durante os três turnos de produção, totalizando 5 litros de efluente. Três amostras do efluente base água foram caracterizadas quimicamente, conforme mostrado a seguir. Dessas três amostras, uma foi selecionada para que se caracterizassem também a tensão superficial e algumas propriedades das partículas como distribuição granulométrica, potencial zeta e hidrofobicidade. A amostra escolhida foi selecionada por não apresentar contaminações por óleo visíveis, estando mais próxima do cenário futuro onde todas as prensas da empresa operarão com o lubrificante em base água. A amostra de efluente estudada foi gerada no dia 23 de fevereiro de 2016 e apresentava uma cor cinza escura, sem contaminações por óleo visíveis.

### **4.2.1 Análises de parâmetros químicos**

As concentrações médias de poluentes no efluente foram obtidas através das análises de pH, DBO<sub>5</sub>, DQO, fósforo total, nitrogênio total Kjeldahl, sólidos suspensos, sulfetos, alumínio, boro, chumbo, cobre, ferro, níquel, zinco, óleos e graxas. Os parâmetros escolhidos para análise foram aqueles cujo controle e monitoramento são exigidos pela LO da empresa. As análises seguiram as metodologias descritas no Standard Methods for Water and Wastewater Analysis (SMWW) (APHA, 2012). Os parâmetros analisados e as técnicas específicas empregadas para cada um deles estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros químicos analisados e técnica empregada para sua determinação.

Parâmetro	Técnica
pH	pHmetro de bancada marca PHTEK, modelo PHS-3E
DBO <sub>5</sub>	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 5210-B
DQO	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 5220-B
Fósforo Total	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 4500-P-D
Nitrogênio Total Kjeldahl	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 4500 N org B/C
Sólidos Suspensos	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 2540 D/E
Sulfetos	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 4500-2-D
Alumínio	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Boro	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Chumbo	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Cobre	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Ferro	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Níquel	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Zinco	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Óleos e graxas	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 5520-D/F

#### 4.2.2 Análises de propriedades físico-químicas

##### a) Tensão superficial

A tensão superficial do efluente bruto foi medida pelo método de desprendimento do anel de DuNouy com um tensiômetro marca *Kruss*®, modelo *8451*, de acordo com as instruções do fabricante.

##### b) Potencial zeta

O potencial zeta do efluente foi medido com o equipamento *Zetasizer NanoZS (red badge)*, modelo *ZEN3600 - Malvern*®. As medições de potencial zeta foram feitas seguindo a metodologia sugerida pelo fabricante do aparelho, diluindo amostras do efluente de concentração de sólidos totais conhecidas em uma solução de KNO<sub>3</sub> com concentração de 10<sup>-3</sup> M. Essa solução teve seu potencial zeta medido nas faixas de pH de 2 a 10, com o pH ajustado com a adição de soluções HNO<sub>3</sub> e KOH.

### c) Distribuição granulométrica

Os diâmetros médios das partículas em suspensão no efluente foram medidos pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS, com o analisador de partículas *Cilas Particle Size Analyser 1180*.

### d) Ângulo de contato

Para a medição do ângulo de contato, uma amostra do efluente bruto foi filtrada, e os sólidos retidos no filtro foram secos em estufa a 60°C para remoção de umidade. A seguir o material seco foi destorroado e passado em abertura de peneira de 149 µm, ficando com o aspecto de um pó. Esse pó foi então submetido à pressão de 100 MPa, em uma prensa do Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) da UFRGS, o que transformou o pó em um cilindro compacto e liso. A seguir, para a medição do ângulo de contato, empregou-se a técnica da gota séssil: uma gota d'água foi colocada sobre o topo do cilindro e, então, fotografou-se a interface gota-cilindro com uma câmera fotográfica digital *Sony*, modelo *NEX-3*. As imagens foram analisadas no software *CorelDRAW X7*, onde se mediu o ângulo de contato aproximado.

## 4.3. Estudos de coagulação-floculação

A amostra de efluente enviada pela empresa foi submetida a tratamentos físico-químicos. O agente coagulante escolhido para o tratamento foi o Aguafloc P BR, fornecido pela Quimisa S/A, um coagulante à base de poli-alumínio cloreto (PAC). As informações do fabricante referentes às características do produto são expostas a seguir, na Tabela 4.

*Tabela 4 – Características do coagulante utilizado fornecidas pelo fabricante.*

<u>Parâmetros</u>	<u>Especificações</u>
Aspecto	Líquido amarelo a castanho
pH	3,0 – 5,0
Teor médio de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14 – 20
Teor médio de Al (g/L)	90

A escolha do PAC para o tratamento foi baseada no fato de que esse tipo de agente coagulante funciona em uma faixa de pH maior que outros sais de alumínio, como o sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), além de ser menos ácido que coagulantes semelhantes à base de ferro,

demandando quantidades menores de produtos alcalinos para o ajuste do pH pós-tratamento. Outra vantagem do PAC, quando comparado com o sulfato de alumínio, é a ausência de sulfato residual no efluente tratado; pois quantidades muito elevadas de sulfato em águas residuais podem resultar na formação de ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), associado a problemas de odor e de corrosão (GEBBIE, 2001).

Optou-se por adicionar uma etapa de floculação após a de coagulação de modo que se aumentasse o tamanho dos flocos gerados bem como a velocidade de sedimentação destes. O polímero escolhido para essa etapa foi um de carga catiônica, o Nalco 9909, fornecido pela Nalco Water, por ter apresentado formação de flocos mais apreciável que polímeros similares de carga aniônica. Supõe-se que isso seja devido à considerável carga negativa das partículas (especialmente na faixa de pH 9-10, natural do efluente), que talvez não seja completamente neutralizada após a dosagem de PAC.

Os estudos de coagulação-floculação foram realizados na seguinte sequência:

- alíquotas de 500 mL do efluente foram colocadas em béqueres de 600 mL, sob agitação de 400 rpm em um agitador magnético marca Fisatom, modelo 752;
- medição do pH;
- adição de Aguafloc P BR (PAC), com 90 mg Al/L;
- ajuste do pH para 6,5 com NaOH 50%;
- adição de polímero floculante catiônico a partir de uma solução de 1 g/L;
- após 5 segundos, redução da agitação para 100 rpm e agitação por mais 20 segundos;
- término da agitação e repouso por 10 min para sedimentação dos flocos;
- filtração do efluente para a remoção dos flocos em papel filtro qualitativo comum.

O ajuste do pH para 6,5 após a adição do PAC se faz necessário, pois é nesse pH que a maior parte do alumínio presente na solução se precipita (vide o diagrama de espécies do alumínio, Figura 7), capturando ainda mais sólidos através do efeito de varredura de coloides e removendo o alumínio residual do efluente. As variáveis analisadas nesta etapa foram fundamentalmente a concentração de PAC e do floculante catiônico.

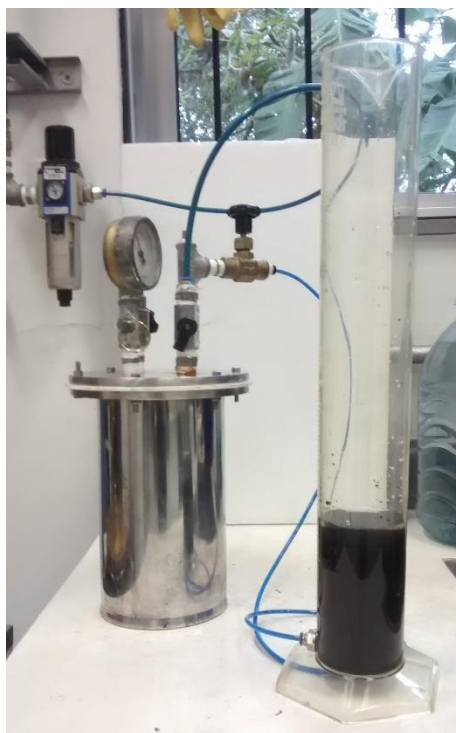


A eficiência de tratamento foi determinada comparando-se os parâmetros de qualidade da água previstos na LO, antes e depois do tratamento. O volume de lodo gerado foi medido de acordo com a NBR 10561:1988.

#### 4.4. Hidrofobicidade e Estudos de Flotação

A hidrofobicidade das partículas no efluente foi medida qualitativamente pelo método de partição líquido-líquido. O procedimento consistiu em adicionar partes iguais de efluente e hexano em um funil de separação. O método foi aplicado para o efluente bruto e após a adição dos reagentes PAC e polímero catiônico nas condições otimizadas. A transferência, ou não, das partículas da fase aquosa (efluente) para a fase orgânica foi realizada de forma visual.

Estudou-se também a viabilidade da remoção dos sólidos coagulados por meio de flotação por ar dissolvido. Os estudos de flotação foram conduzidos em uma célula de flotação de acrílico de 1 L, com um vaso saturador com volume de 1 L (Figura 10). Foi utilizada água da torneira saturada com ar atmosférico a uma pressão constante de 390 kPa durante 30 minutos. Variou-se o volume de água injetada no sistema (simulando a taxa de reciclo) e, por consequência, a razão ar/sólidos do sistema a fim de se verificar em quais condições a flotação dos sólidos era mais viável.



*Figura 10 – Vaso saturador e célula de flotação utilizados nos ensaios.*

Para determinação da razão ar/sólidos de cada ensaio, considerou-se a concentração de sólidos suspensos presente na amostra de efluente e, para obtenção da massa de ar dissolvida injetada em cada ensaio, partiu-se do valor teórico fornecido pela Lei de Henry, em função da pressão de saturação e temperatura (390 kPa e 20°C), sujeito a um fator de correção de 0,8, referente a eficiência do saturador. A determinação do total de sólidos recuperados pela flotação foi feita visualmente, medindo-se os volumes flotados e não-flotados na célula de flotação, decorridos 30 minutos da injeção da água com ar dissolvido.

#### **4.5. Caracterização do lodo gerado**

O lodo gerado no tratamento foi analisado em relação ao volume sedimentado, massa, teor de umidade e perda ao fogo.

Essas medidas foram realizadas com os seguintes equipamentos e metodologias:

- Volume sedimentado – realizado no Cone de Ihmoff, conforme NBR 10561:1988;
- Umidade – análise gravimétrica, realizada em estufa a 60°C até peso constante;
- Perda ao fogo – em forno mufla, de acordo com NBR 8289:1983.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Características do efluente de forjaria oriundo de aplicação de lubrificante grafitado base água

Algumas das características físico-químicas do lubrificante base água estão apresentadas na Tabela 5. De acordo com o fabricante, as partículas de grafite tem diâmetro médio de 4  $\mu\text{m}$ . Partículas com granulometria tão baixa não são removidas da água sem a aplicação prévia de agentes coagulantes/floculantes.

*Tabela 5 – Características físico-químicas do lubrificante grafitado em base água utilizado no processo de forjamento. Fonte: empresa fabricante do lubrificante.*

Parâmetro	Característica
Cor	Líquido cinza escuro
Aparência	Fluido homogêneo
Teor de grafite	$\geq 10\%$
pH da emulsão	$\geq 10$
Densidade à 20°C	1,1 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidade cSt à 40°C.	1500 mPa.s
Tamanho médio das partículas	4 $\mu\text{m}$

O lubrificante passa por uma diluição em água de 1:2. Após essa diluição, o lubrificante vai para os tanques de armazenagem das prensas. A seguir, essa emulsão lubrificante é lançada na forma de spray sobre as peças, segundos antes de sua conformação. Após esse processo, o lubrificante é descartado e vai para tanques de acúmulo onde é misturado com águas de lavagem da forjaria até atingir um determinado volume, sendo então encaminhado à estação de tratamento de efluentes.

A Tabela 6 apresenta as concentrações dos poluentes de três amostras do efluente de forjaria base água. Observa-se uma grande variabilidade dos parâmetros medidos entre as amostras, resultante da mistura do lubrificante usado com águas de lavagem da prensa, peças, matrizes e o piso da forjaria, além de fontes de contaminação imprevisíveis, como vazamentos de óleos hidráulicos. O volume de água empregado nessas atividades varia, o que acarreta nas oscilações na composição do efluente estudado.

Tabela 6 – Concentração média de poluentes no efluente bruto proveniente do processo de forjamento.

Parâmetro	Amostra 1 02/09/15	Amostra 2 16/09/15	Amostra 3 23/02/16	Média	CONSEMA nº 128/2006
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	9100	2090	6120	5770	≤ 110
DQO (mg/L)	24650	5660	16583	15631	≤ 330
Fósforo total (mg/L)	27,85	3,35	2	11,07	≤ 3,0
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	1292	1166	295	918	≤ 10
Sólidos suspensos (mg/L)	3080	550	7870	3833	≤ 125
Sulfetos (mg/L)	0,82	3,20	< LQ*	2,01	≤ 0,2
Alumínio (mg/L)	33,40	33,65	163,10	76,72	≤ 10
Boro (mg/L)	248,45	17,05	50,60	105,37	≤ 5,0
Chumbo (mg/L)	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*	≤ 0,2
Cobre (mg/L)	2,70	0,15	1,25	1,37	≤ 0,5
Ferro (mg/L)	115,6	62,75	37,10	71,82	≤ 10
Níquel (mg/L)	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*	≤ 1,0
Zinco (mg/L)	0,80	1,20	1,35	1,12	≤ 2,0
Óleos e graxas (mg/L)	160	312	300	257	≤ 10
pH	10,17	8,11	9,66	9,31	6,0 – 9,0

\* Valor medido ficou abaixo do limite de quantificação da técnica aplicada.

Dos parâmetros mostrados na tabela acima, os únicos valores que não estão acima do permitido pela Resolução CONSEMA N° 128/2006 são os referentes à concentração de níquel e chumbo. Outros parâmetros mais relevantes são: sólidos suspensos, boro, ferro, alumínio e óleos e graxas, pois apresentam concentrações muito acima de seus limites, comprometendo a qualidade e a segurança da água dos corpos receptores. Outros parâmetros críticos são a DBO, DQO e nitrogênio, pois são associados à depleção do oxigênio dissolvido e eutrofização dos corpos receptores e se encontram muitas vezes acima dos limites estabelecidos.

O valor de 0,37 da razão DBO/DQO é considerado baixo, indicando que uma parcela significativa da matéria não é biodegradável (no caso, o grafite). Esses dados corroboram com a necessidade de uma etapa inicial físico-química, para remoção dos sólidos suspensos, metais de transição e de parte da carga orgânica (fração suspensa).

Segundo dados da empresa, a vazão diária média de efluente gerado é de 3,6 m<sup>3</sup>/dia, com uma média mensal de 105 m<sup>3</sup>, considerando flutuações na produção. A partir daí, calculou-se a carga mensal de poluentes presentes no efluente. Esses valores são apresentados abaixo, na Tabela 7.

*Tabela 7 – Carga mensal média de poluentes presentes no efluente bruto em kg/mês.*

Parâmetro	Média (kg/mês)
DBO <sub>5</sub>	605,8
DQO	1641,26
Fósforo total	1,16
Nitrogênio total Kjeldahl	96,39
Sólidos suspensos	402,46
Sulfetos	0,21
Alumínio	8,06
Boro	11,06
Chumbo	*
Cobre	0,14
Ferro	7,54
Níquel	*
Zinco	0,12
Óleos e graxas	27,0

*\* Esses elementos não foram detectados nas análises realizadas com a amostra de efluente.*

## **5.2. Caracterização de uma amostra do efluente**

A Figura 11 mostra o aspecto visual da amostra 3 da Tabela 6 (coletada no dia 23 de fevereiro de 2016), selecionada para a caracterização e estudos de tratamento de efluentes. A Tabela 8 apresenta as concentrações de poluentes de interesse presentes na amostra selecionada.



*Figura 11 – Amostra do efluente bruto do lubrificante base água usado nas demais etapas de caracterização.*

*Tabela 8 – Concentração de poluentes na amostra de efluente bruto escolhida.*

Parâmetro	Amostra 23/02/16
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	6120
DQO (mg/L)	16583
Fósforo total (mg/L)	2
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	295
Sólidos suspensos (mg/L)	7870
Sulfetos (mg/L)	< LQ*
Alumínio (mg/L)	163,1
Boro (mg/L)	50,6
Chumbo (mg/L)	< LQ*
Cobre (mg/L)	1,25
Ferro (mg/L)	37,1
Níquel (mg/L)	< LQ*
Zinco (mg/L)	1,35
Óleos e graxas (mg/L)	300
pH	9,66
Tensão superficial (mN/m)	59,7

\* Valor medido ficou abaixo do limite de quantificação da técnica aplicada.

Essa amostra de efluente foi escolhida para o resto do processo de caracterização pois apresentou valores de DBO, DQO, boro, entre outros, mais próximos da média do efluente base água mostrada na Tabela 6.

Tipicamente, o efluente apresenta um pH alcalino, uma alta carga de sólidos suspensos, carga orgânica (porém com uma relação DBO/DQO reduzida) e diversos metais tóxicos presentes. Há também a presença de nitrogênio, óleos e graxas e do elemento boro. A tensão superficial medida para essa amostra do efluente bruto foi de 59,7 mN/m, o que mostra a presença de agentes tensoativos.

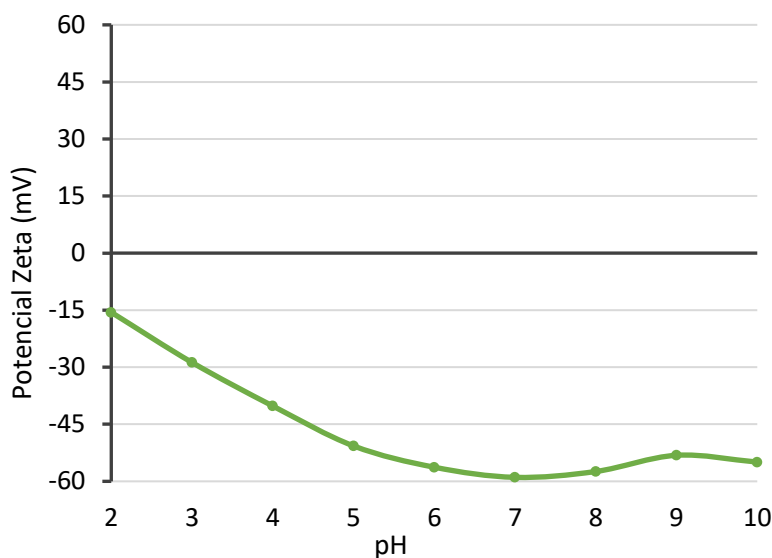
As características do efluente, principalmente devido à alta concentração de sólidos suspensos, nesta amostra de 7870 mg/L, justificam um processo específico para a remoção dos mesmos. Uma alternativa seria sua remoção por processos físicos como a microfiltração. Porém, a frequente presença de óleos oriundos de purgas do maquinário ou de fontes imprevisíveis como vazamentos, coloca em risco a utilização dessa técnica, pois a presença de óleo provocaria a colmatação da membrana, diminuindo drasticamente a eficiência do processo. As alternativas seriam, a sedimentação ou flotação. Contudo, as partículas suspensas são muito finas e sua separação não é viável sem a adição de reagentes coagulantes e floculantes. Neste contexto, é importante caracterizar as propriedades dos particulados, o que neste trabalho foi feito em termos de distribuição granulométrica, propriedades eletrocinéticas e hidrofobicidade.

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise granulométrica. Pode-se observar que 80% das partículas possuem tamanho na faixa granulométrica compreendida entre 1,9 e 13,6  $\mu\text{m}$ . O  $D_{50}$  (diâmetro onde 50% das partículas passam) foi determinada em 5,9  $\mu\text{m}$  e  $D_{\text{médio}}$  (pela difração de Fraunhofer) da ordem de 7,0  $\mu\text{m}$ , o que está de acordo com a granulometria das partículas de grafite presentes no lubrificante conforme dados fornecidos pelo fabricante (Tabela 5).

*Tabela 9 – Distribuição granulométrica dos coloides presentes na amostra do efluente.*

<u>Diâmetro</u>	<u>Amostra 23/02</u>
$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	1,9
$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	5,9
$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	13,6
$D_{\text{médio}}$ ( $\mu\text{m}$ )	7,0

A Figura 12 mostra o potencial zeta das partículas de grafite em função do pH. Pode-se observar que as partículas são eletronegativas na faixa de pH medida, que variou de 2 a 10. O potencial zeta das partículas variou de -15 mV a -60 mV e ficaram mais eletronegativas conforme a alcalinidade do efluente aumentava.

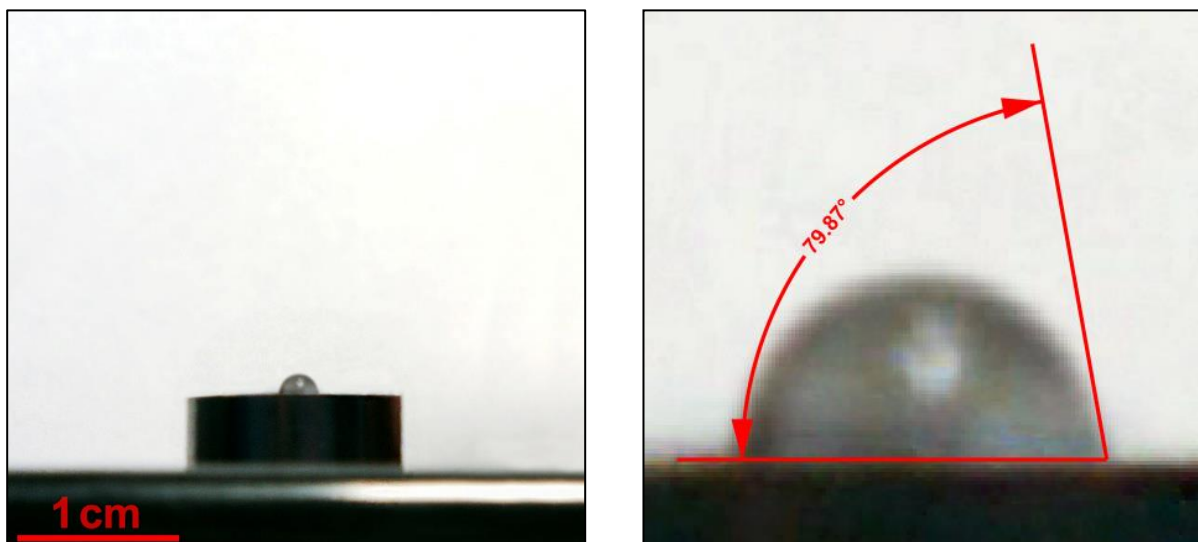


*Figura 12 – Valores de potencial zeta medidos na amostra para pH's de 2 a 10.*

Esse comportamento eletrocinético é muito semelhante ao do grafite puro (WAKAMATSU, 1991), o que corrobora a hipótese de que os sólidos suspensos do efluente são compostos majoritariamente por partículas de grafite.

A hidrofobicidade das partículas do efluente bruto foi determinada com a análise do ângulo de contato, seguindo a metodologia explicada no item 4.2.2. A Figura 13 mostra o cilindro gerado após compressão dos sólidos filtrados do efluente bruto com a gota d'água e o resultado da análise de ângulo de contato.





*Figura 13 – Gota d'água sobre a superfície do cilindro de sólidos do efluente bruto e ângulo de contato estimado.*

O ângulo de contato aproximado foi de  $79,87^\circ$ , condizente com o ângulo de contato do grafite puro. Wakamatsu (1991) encontrou valores de ângulo de contato estacionário muito próximos a  $80^\circ$  para o grafite e a água. Eissler (1962) registrou valores de  $86,6^\circ$  e  $67,7^\circ$  para os ângulos de contato de avanço e recuo do grafite, respectivamente, mostrando que o valor obtido no presente trabalho é compatível com o da literatura.

O grafite é considerado um mineral naturalmente hidrofóbico. Contudo, é possível que as substâncias que alteram a hidrofobicidade natural do grafite possam estar presentes no meio aquoso, pois é importante, no processo de forjamento, que as partículas de grafites estejam em suspensão no lubrificante. Cabe ainda observar, que segundo Alghunaim (2016), a técnica de compressão de pós para análise de ângulo de contato pode danificar os grãos, influenciando os resultados obtidos.

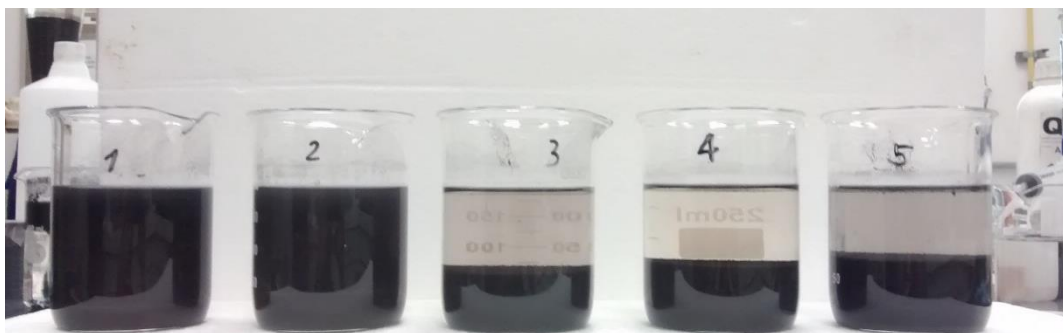
### **5.3. Estudos de coagulação e floculação**

Estudos preliminares demonstraram que as partículas suspensas do efluente não sedimentam e não flutam (nem mesmo com a adição de microbolhas) naturalmente. Apresentam-se como um suspensão estável. Necessitam, assim, da adição de agentes coagulantes para a desestabilização da suspensão.

O valor observado de potencial zeta explica a estabilidade da suspensão, principalmente em pH neutro, decorrente da repulsão eletrostática. A carga negativa das partículas justifica a escolha de coagulantes baseado em sais de cátions trivalentes e polímeros catiônicos. Neste estudo, optou-se pelo uso do poli-alumínio cloreto como coagulante e de um polímero floculante de carga catiônica.

Foram realizados testes de coagulação do efluente com cinco dosagens diferentes de Aguafloc P BR (PAC): 1, 2, 3, 4 e 5 mL de PAC (com 90 g Al/L) por litro de efluente, correspondendo a uma dosagem de 90, 180, 270, 360 e 450 mg de Al por L de amostra.

A Figura 14 mostra o resultado do processo de coagulação com as diferentes quantidades de PAC. O período de decantação após a adição do coagulante foi de 30 minutos.

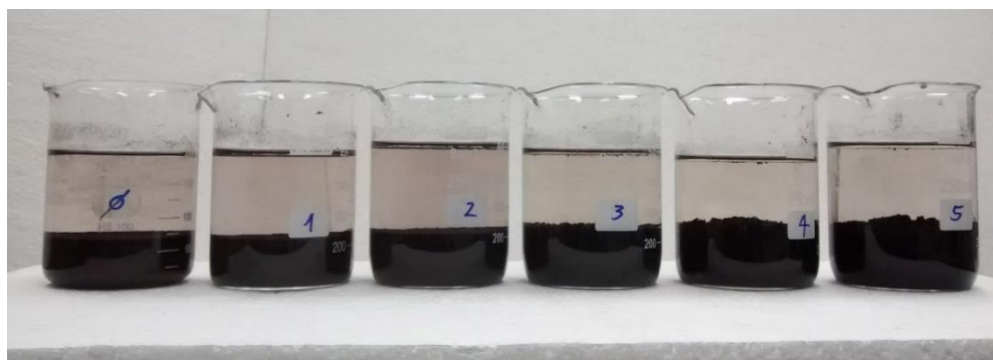


*Figura 14 – Resultado da coagulação com diferentes dosagens de PAC.*

As dosagens de 90 e 180 mg Al/L não foram suficientes para a formação apreciável de coágulos. Com doses a partir de 270 mg Al/L, já ocorre uma visível remoção de sólidos suspensos. A dosagem escolhida em definitivo foi a de 360 mg Al/L por ter apresentado uma melhor clarificação do efluente. Nesta dosagem, após a adição de PAC, o pH do efluente caiu de 9,6 para 4,5. Em seguida, o pH foi elevado a aproximadamente 6,5, de modo a se obter a máxima precipitação de alumínio, de acordo com o que mostra o diagrama de espécies (Figura 7).

A adição de polímeros floculantes é usada em muitos tratamentos físico-químicos pois agrega os coágulos já existentes, acelerando o processo de decantação. Aplicou-se um polímero catiônico, com concentração de 1 g/L (1000 ppm). A determinação da dosagem ótima foi feita de maneira semelhante à de PAC. As dosagens de floculante testadas foram de 10, 20, 30, 40 e 50 mg de polímero por litro de efluente já tratado com 360 mg Al/L e pH ajustado para 6,5. A Figura 15

mostra os resultados do processo de floculação com as diferentes dosagens de polímero e uma amostra sem polímero, apenas com PAC, com tempo de decantação de uma hora.



*Figura 15 – Resultado da floculação com diferentes dosagens de polímero.*

Observou-se que, a partir da dosagem de 30 mg/L, a floculação e subsequente decantação foi muito mais rápida e eficiente. A partir disso, realizou-se um novo teste com 25 mg/L do mesmo floculante, a fim de se verificar se uma dosagem intermediária também produziria flocos apreciáveis. A Figura 16 mostra os flocos formados com as dosagens de 20, 25 e 30 mg/L de floculante, com um tempo de decantação de cinco minutos.



*a) 20 mg/L de polímero.*

*b) 25 mg/L de polímero.*

*c) 30 mg/L de polímero.*

*Figura 16 – Resultado da floculação com diferentes dosagens de polímero.*

Concluiu-se que com 25 mg/L de polímero o floco formado já foi suficientemente pesado, ocasionando uma taxa de decantação muito semelhante à das dosagens maiores. Dessa maneira, a dosagem definitiva escolhida foi de 25 mg/L de polímero catiônico para floculação de 1 L de efluente. Logo após a adição do polímero e encerramento da agitação, observou-se um regime de

sedimentação flocculento que, em seguida, adquiriu características de um regime de sedimentação zonal (METCALF & EDDY, 2003).

O efluente tratado seguindo o roteiro definido acima foi filtrado e analisado quimicamente para determinação dos parâmetros de qualidade da água. Os resultados, juntamente com os valores do efluente bruto, a eficiência de remoção e os padrões a serem atendidos na LO, estão listados na Tabela 10.

*Tabela 10 – Parâmetros do efluente bruto, tratado e eficiência de remoção do tratamento definido.*

Parâmetro	Bruto	Tratado	Padrão LO	Eficiência (%)
DBO (mg/L)	6120	610	<= 110	90,0
DQO (mg/L)	16583	1650	<= 330	90,1
Fósforo total (mg/L)	2	< LQ	<= 3,0	100*
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	295	160	<= 10	45,8
Sólidos Suspensos (mg/L)	7870	12	<= 125	99,8
Sulfetos (mg/L)	< LQ	< LQ	-	100*
Alumínio (mg/L)	163,1	0,188	-	99,9
Boro (mg/L)	50,6	39,2	<= 5,0	22,5
Chumbo (mg/L)	< LQ	0,102	-	***
Cobre (mg/L)	1,25	0,093	<= 0,5	92,6
Ferro (mg/L)	37,1	< LQ	<= 10	100*
Níquel (mg/L)	< LQ	0,017	<= 1,0	**
Zinco (mg/L)	1,35	< LQ	<= 2,0	100*
Óleos e graxas (mg/L)	300	< LQ	<= 10	100*
pH	9,63	6,40	6,0 – 9,0	-

\* Valor medido ficou abaixo do limite de quantificação da técnica aplicada.

\*\* Valor ligeiramente maior do que no efluente bruto, porém ainda considerado baixo, estando inclusive abaixo do limite estabelecido pela FEPAM na LO da empresa.

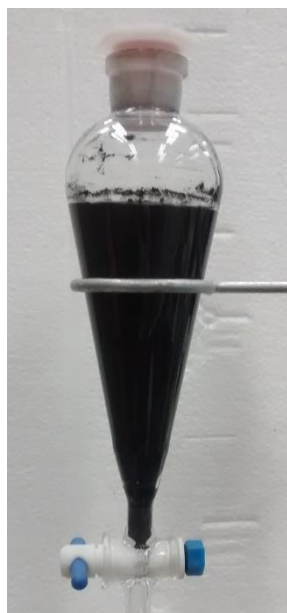
\*\*\* A LO não estabelece parâmetro para o lançamento de Pb, porém o teor final no efluente é menor que o limite estabelecido pela Resolução CONSEMA nº 128/2006.

De modo geral, o tratamento apresentou uma elevada eficiência. Todavia, percebe-se que os parâmetros DQO, DBO<sub>5</sub>, nitrogênio e boro ainda não estão nos níveis exigidos pela LO da empresa. Uma segunda etapa de tratamento é necessária. Processos biológicos, como a lagoa

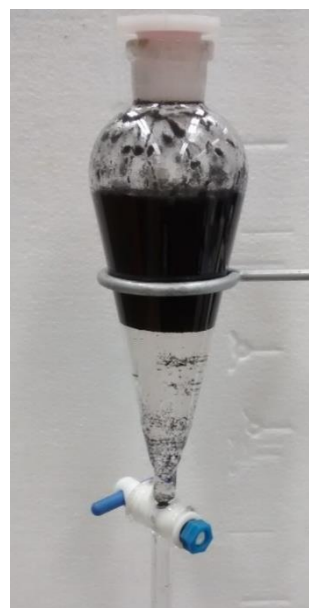
aerada já existente na empresa, poderiam auxiliar na remoção de DBO, parte da DQO e do nitrogênio.

#### 5.4. Hidrofobicidade e flotação por ar dissolvido

A hidrofobicidade das partículas do efluente bruto e tratado foi medida qualitativamente através da mistura de partes iguais de efluente e hexano em um funil de separação, conforme mostrado nas figuras a seguir. A Figura 17a mostra o resultado da mistura para o efluente bruto. Percebe-se que parte dos sólidos se mostrou hidrofóbica, ficando dissolvida na camada superior de hexano, enquanto que outra parte apresentou comportamento hidrofílico, ficando suspensa na água do efluente, parte inferior do funil. O mesmo ensaio foi realizado após a adição dos reagentes PAC e polímero catiônico nas condições otimizadas. Conforme mostrado na Figura 17b, os sólidos do efluente, agora floculados, apresentam comportamento hidrofóbico, se concentrando totalmente na fase apolar, composta pelo hexano.



a) Efluente bruto.



b) Efluente após coagulação-floculação.

Figura 17 – Análise da hidrofobicidade.

Esse resultado era esperado uma vez que o objetivo de um processo de coagulação-floculação é a precipitação dos sólidos em suspensão. Uma consequência desse processo é o aumento da hidrofobicidade dos colóides, o que possibilita que eles saiam de suspensão e se agreguem, formando coágulos e flocos. Com o aumento da hidrofobicidade observado nos sólidos

resultante do tratamento desenvolvido, passa a ser possível um estudo de remoção dos sólidos por flotação.

Amostras de 350 mL de efluente foram tratadas de acordo com o método desenvolvido e, a seguir, submetidas à flotação por ar dissolvido em água que foi submetida a uma pressão de saturação de 390 kPa durante 30 minutos. Variou-se o volume de água com ar dissolvido injetado nas seguintes proporções do volume inicial do efluente: 25, 50, 75 e 100%.

Com base no valor teórico, pela Lei de Henry, da massa de ar dissolvida por litro de água em função da pressão do saturador e da temperatura (20°C) e no valor do parâmetro de sólidos suspensos do efluente, calculou-se as razões ar/sólidos em cada cenário. A Figura 18 mostra um gráfico que relaciona o percentual de sólidos removidos com a razão ar/sólidos em cada um dos quatro ensaios de flotação.

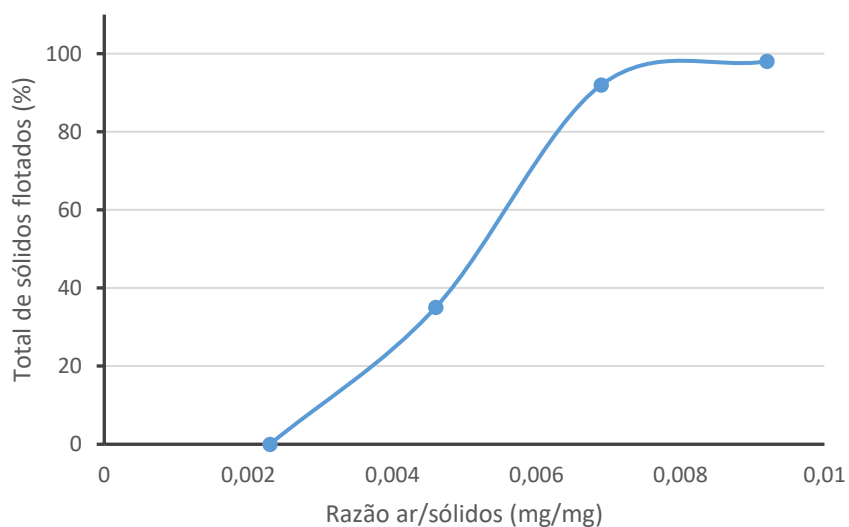


Figura 18 – Percentual de remoção de sólidos flocoados em função da razão ar/sólidos.

Esses resultados indicam que a flotação do efluente tratado é uma alternativa possível para a remoção dos sólidos após tratamento (Figura 19). Porém, a elevada quantidade de sólidos no efluente faz com que seja necessária uma taxa de recirculação acima de 75%, o que não é usual no processo de FAD, cujo índice raramente ultrapassa 50% (SOLARI, 1981). O aumento da pressão de saturação também pode ser uma alternativa para aumentar a massa de ar injetadas contudo as

pressões usuais de saturação não ultrapassam 490 kPa. Ambas opções, alta taxa de recirculação e altas pressões de saturação, envolvem gastos de energia significativos.

Essa dificuldade é decorrente da alta quantidade de sólidos sedimentáveis que, nesta amostra, chegou a aproximadamente 17,1 g/L, conforme será mostrado a seguir.



*Figura 19 – Resultado do processo de FAD.*

### **5.5. Análises do lodo gerado no tratamento**

Algumas considerações sobre o lodo gerado também merecem ser discutidas. Após a desestabilização com 360 mg Al/L e de 25 mg/L de polímero, mediu-se o volume sedimentado no Cone de Imhoff (Figura 20). A simples sedimentação por 1 hora gerou 450 mL de lodo por litro de efluente tratado (55% do volume de efluente clarificado) e quando o período é prolongado para 24 horas, o volume passa para 400 mL (60% do volume de efluente clarificado).

O tratamento definido gerou uma massa de 17,1 g de lodo por litro de efluente tratado (1,7% m/V). Decorridas 24 horas de sedimentação, a relação entre sólidos e o volume total no teste de sedimentação foi de aproximadamente 4% m/V.



*Figura 20 – Volume de lodo sedimentado gerado por litro de efluente tratado no cone de Imhoff.*

Como se pode ver, o lodo gerado contém elevada quantidade de água, o que dificulta e encarece sua disposição. Assim, uma etapa de filtração é fundamental. A empresa conta com um filtro-prensa, equipamento capaz de promover um desaguamento apreciável do lodo gerado. Uma estimativa do teor de umidade, ou de sólidos, após processo de filtração é apresentada na Tabela 11. Após o processo de filtração, o teor de sólidos chegou a aproximadamente 10,7% (m/m), análise realizada em triplicata.

*Tabela 11 – Teor de umidade do lodo gerado após filtração.*

Amostra	Teor de umidade (%)	Concentração de sólidos (%)
1	90,0	10,0
2	88,9	11,1
3	88,8	11,2
Média	89,2	10,8



A Figura 21a mostra o lodo gerado no processo de tratamento definido logo após passar por processo de filtração e a Figura 21b mostra o lodo após secagem em estufa a 60°C e destorroamento.



a) Lodo gerado logo após filtração.



b) Lodo gerado após secagem a 60°C e destorroamento.

Figura 21 – Lodo gerado no tratamento do efluente estudado.

O lodo gerado também foi submetido à análise de perda ao fogo. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados estão abaixo, na Tabela 12.

Tabela 12 – Determinação de perda ao fogo do lodo gerado no tratamento.

Amostra	Perda ao fogo (%)
1	97,9
2	97,7
3	96,4
Média	97,3

Percebe-se que a perda ao fogo é muito expressiva. Presume-se que esse material seja composto quase que totalmente por grafite, o que abre um leque de possibilidades para sua reutilização, como na produção de eletrodos de grafite, aplicação como lubrificante seco ou mesmo reintegração ao processo de forjamento.

O lodo seco e com granulometria abaixo de 149  $\mu\text{m}$  apresentou massa específica de 0,36  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Após o processo de prensagem a 100 MPa aplicado para produção dos discos de lodo usados nas análises de ângulo de contato, a massa específica do lodo passou para 1,78  $\text{g}/\text{cm}^3$ , dentro da faixa de 1,65 – 1,85  $\text{g}/\text{cm}^3$ , usual para blocos de grafite vendidos comercialmente (TENNRY

CARBON, 2016; RAY CARBON, 2016). Esse aumento de quase 500% na massa específica do material sugere que a compactação do lodo pode configurar uma alternativa para diminuição de custos referentes a armazenamento e transporte desse material.

Dentro da escala de produção e volume de efluente gerado (105 m<sup>3</sup>/mês), estima-se uma produção de grafite em torno de 1795,5 kg/mês, correspondente a um volume compactado de aproximadamente 1 m<sup>3</sup>/mês. Com essa quantidade de grafite, pode-se produzir cerca de 1000 blocos de grafite com dimensões 20 cm por 10 cm por 5 cm cujo valor de mercado varia entre R\$ 50,00 a R\$ 180,00, dependendo do grau de pureza do grafite. Considerando-se um valor unitário médio de R\$ 100,00, estima-se um retorno de R\$ 100.000,00 ao mês na venda deste produto. Contudo, vale ressaltar, que ainda não está plenamente caracterizado o grau de pureza e a aceitação no mercado do grafite produzido, sendo importante a continuidade do estudo nesse sentido.

#### **5.6. Proposta de tratamento em escala industrial**

Na operação da forjaria com lubrificante em base água, a operação da estação de tratamento de efluentes pode ser simplificada. Sugere-se o recebimento do efluente em um tanque de equalização. O efluente seria então conduzido a um tanque para operação em batelada onde as operações de coagulação-floculação e sedimentação seriam conduzidas em sequência. Em virtude do baixo volume, um período de sedimentação poderia ser de um dia para outro, quando o clarificado seguiria para o tratamento biológico, juntamente com o clarificado do filtro prensa. O lodo recuperado no filtro-prensa passaria por operações de secagem (leito de secagem) e compressão. Por motivos de segurança, recomenda-se uma bacia de emergência para recebimento de variações atípicas do efluente e operações de tratamento malsucedidas. A Figura 22 ilustra, de forma esquemática, o sistema de tratamento proposto.

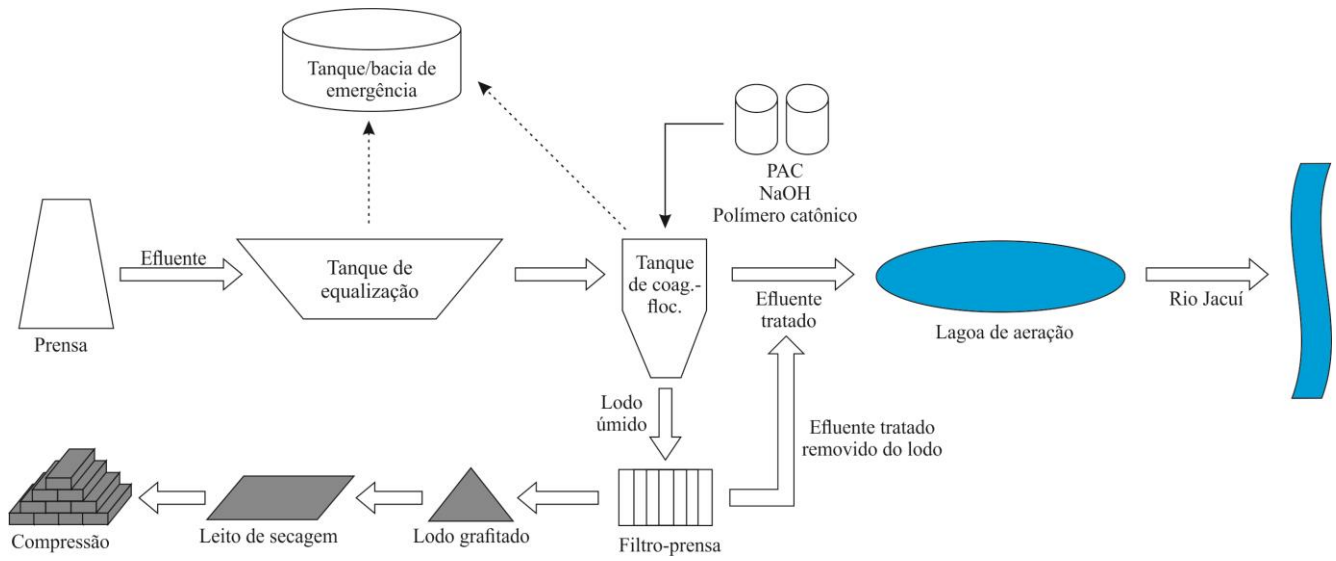


Figura 22 – Fluxograma mostrando o sistema de tratamento proposto.

## 6. CONCLUSÕES

- O efluente de forjaria base água apresenta uma alta concentração de sólidos suspensos (7870 mg/L), basicamente partículas de grafite na faixa granulométrica de 1,9 a 13,6  $\mu\text{m}$ . O efluente apresenta ainda quantidades substanciais de óleos e graxas (300 mg/L), nitrogênio (295 mg/L), ferro (37,1 mg/L), alumínio (163,1 mg/L) e boro (50,6 mg/L). A carga orgânica é elevada, mas principalmente de natureza não biodegradável (DQO 16583 mg/L e DBO 6120 mg/L). Não atende, em todos esses quesitos, os valores de emissão previstos na licença de operação.
- O processo de tratamento do efluente deve iniciar pela remoção do material suspenso, que pode ser realizado por coagulação-floculação. A coagulação foi realizada com sucesso empregando uma concentração de 360 mg Al/L na forma de PAC, ajuste do pH para 6,5 e adição de 25 mg/L de polímero floculante (poliacrilamida catiônica). Os agregados sedimentam inicialmente em regime floculento (estágio inicial) mas com predomínio de regime zonal.
- O processo de sedimentação permite a clarificação de 60% do volume do efluente, sendo que os demais 40% correspondem ao material sólido espessado no período de estudo de 24 horas. A aplicação do processo de flotação também obteve sucesso, devido a hidrofobicidade do sistema partícula/coagulante/ polímero. Contudo, o processo de flotação por ar dissolvido apresentou restrições devido a elevada concentração de sólidos suspensos, exigindo altas taxas de recirculação e/ou altas pressões de saturação para proporcionar uma relação ar/sólidos suficiente para a flotação propriamente dita dos sólidos.
- Sugere-se que o tratamento do efluente possa ser simplificado e operado em batelada. Após equalização, um tanque seria suficiente para a adição e mistura de reagentes e separação sólido-líquido por sedimentação. O processo deve ser complementado por uma etapa de filtração, onde sugere-se um filtro prensa de placas e quadros.
- O tratamento proposto apresenta eficiências de remoção superiores a 90% para os parâmetros exigidos pela LO, com exceção de boro e nitrogênio, cuja eficiência foi de 22,5% e 45,8%, respectivamente. Contudo, os parâmetros DBO, DQO, nitrogênio e boro, com valores de 1650 mg/L, 610 mg/L, 160 mg/L e 39,2 mg/L, respectivamente, no efluente pós-tratamento ainda se apresentam acima dos limites da LO da empresa, sendo necessário etapas complementares.

- O lodo gerado apresenta uma alta concentração de grafite, presume-se que acima de 97%. Esse material, após desidratado e compactado, apresenta potencial de aplicação em setores diversos.
- Por fim, o estudo também demonstra os benefícios da substituição do lubrificante oleoso pelo em base água, os quais: simplificação do processo de tratamento, possibilidade de obtenção de um lodo rico em grafite e isento de contaminações por óleos.

## **7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS**

- Estudos sobre a toxicidade do efluente tratado pela rota definida nesse trabalho.
- Estudar opções de etapas complementares a estudada neste trabalho com o intuito de atender a todos os parâmetros de lançamento exigidos na LO.
- Em termos acadêmicos, estudar técnicas alternativas de flotação para a obtenção de lodos com menor teor de água.
- Determinação da composição química do lodo grafitado gerado e o teor de pureza exigido pelo mercado.
- Classificação do lodo gerado pelo tratamento do efluente dentro da NBR 10004:2004.
- Análise econômica do processo de tratamento antes e após a substituição do lubrificante base óleo pelo lubrificante base água.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT **NBR 8289**: Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1983.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT **NBR 9898**: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT **NBR 10004**: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT **NBR 10561**: Águas - Determinação de resíduo sedimentável (sólidos sedimentáveis) - Método do cone de Imhoff. Rio de Janeiro, 1988.

ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5 ed. New York: John Wiley Sons, Inc. 1990. 777p.

ALGHUNAIM, A., KIRDPONPATTARA, S., NEWBY, B. Z. **Techniques for determining contact angle and wettability of powders**. Powder Technology, Vol 287, pág. 201-215, 2016.

ALMEIDA JR., A. R., FONTES, F. M., ALARCON, C. U., SILVA, F. M. P., PIRES, I. C. G., CEZARINO, K. M. S., MARTILHO, M. C., XAVIER, T. M. R., MELO, T. F. **Gestão dos problemas ambientais ou gestão da imagem ambiental**, OLAM Ciência & Tecnologia, v. 7, n. 1, p. 506-520, maio 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), **Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 22nd ed. Washington, 2012.

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation in water and wastewater treatment**. 2ª edição, IWA Publishing, 2006. 354p.

BUCHNER, B., MADERTHONER, G., BUCHMAYR, B. **Characterisation of different lubricants concerning the friction coefficient in forging of AA2618**. Journal of Materials Processing Technology, University of Leoben, Department of Product Engineering, Franz-Josef-Strasse 18, A-8700 Leoben, Áustria, Junho 2007.

CAPORALLI, A. F. **Sistema Especialista para o Forjamento a Quente de Precisão**. Campinas – SP, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2003, 124 p. Tese (Doutorado).

Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA). **Resolução CONSEMA 128/2006**. Fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos no Estado do Rio Grande do Sul. Secretaria Estadual do Meio Ambiente, 2006.

CHEREMISINOFF, P. N. **Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies**. Butterworth-Heinemann, Woburn, Massachusetts, 2002.

EISSLER, R. L., VAN HOLDE, K. E. **Wettability of coal, graphite and naphthalene as measured by contact angles**. Illinois State Geological Survey, Urbana, Circular 333, 1962.

ENGELHARDT, T. L. **Coagulation, Flocculation and Clarification of Drinking Water**. Sustainable Sanitation and Water Management, Hach Company, 2010. Disponível em: <[http://www.sswm.info/sites/default/files/reference\\_attachments/ENGELHARDT%202010%20Coagulation%20Flocculation%20and%20Clarification.pdf](http://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/ENGELHARDT%202010%20Coagulation%20Flocculation%20and%20Clarification.pdf)>

GEBBIE, P. **Using polyaluminium coagulants in water treatment**. 64th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, 2001.

HIRSCHVOGEL, M., DOMMELEN, H.V. **Some applications of cold and warm forging**. Em: Journal of Materials Processing Technology, 1992. V.35,p.343-356.

HOLT, P. K. **Electrocoagulation: Unravelling and Synthesising the Mechanisms behind a Water Treatment Process**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade de Sidney, Departamento de Engenharia Química, 2002.

HUNTER, R. J. **Zeta Potential in Colloid Science**. London: Academic Press, 1981. 386p.

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

LENHARD JR., A. L., DAMASIO, S. F., MILKE, A. R., SCHAEFFER, L. **Method to Estimate Workpiece-Die Heat Transfer Coefficient on Precision Warm Forging Process**. Em: 4th JSTP International Seminar on Precision Forging, Nara, Japan, Mar. 2006: p. 93-98.

LINS, F. F., ADAMIAN, R. **Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais**. Série Tecnologia Mineral, CETEM, Rio de Janeiro, n. 78, 2000.

LYKLEMA, J. **Surface chemistry of colloids in connection with stability**. The Scientific Basis of Flocculation. Sijthoff & Noordhoff, Holanda, 1978.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: Treatment and reuse**. McGraw Hill, 1819 pp. 2003.

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

POLOZINE, A., SCHAEFFER, L. **Exact and approximate methods for determining the thermal parameters of the forging process**. Journal of Materials Processing Technology, [Atlanta GA], dez. 2005, Elsevier, n. 170, p. 611-615.

RAVINA, L. **Everything you want to know about Coagulation and Flocculation**. Stauton: Zeta-Meter Inc. 1993.



RAY CARBON GROUP LIMITED. **Graphite Blocks – ISO Pressure**. Disponível em: <<http://www.raycarbon.com/product/specialty-graphite-blocks---iso-pressure/>>. Acesso em 17 jun. 2016.

ROSOCHOWSKA, M., BALEN DRA, R., CHODNIKIEWICZ, K. **Measurements of thermal contact conductance**. Journal of Materials Processing Technology, [Atlanta GA], abr. 2003, Elsevier, n. 135, p. 204–210.

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

RYBICKA, E. H. **Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland**. Applied Geochemistry, Volume 11, Issues 1–2, January–March 1996, Pages 3-9, ISSN 0883-2927, [http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00083-6](http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927(95)00083-6). (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0883292795000836>)

SCHAEFFER, L. **Considerações sobre o processo de forjamento a frio**. Forge Brasil, 2016. Disponível em: <<http://www.revistaforge.com.br/artigo-tecnico/consideracoes-sobre-o-processo-de-forjamento-a-frio/3027>>. Acesso em: 6 maio 2016.

SHENOY, S. P. **Lubricant Choices and Forging Cost**. Forging Magazine, 2013. Disponível em: <<http://forgingmagazine.com/forming/lubricant-choices-and-forging-cost>>. Acesso em: 5 abr. 2016.

SIMIÃO, J. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais em uma empresa de Usinagem sobre o enfoque da Produção Mais Limpa**. 2011, 169 p., Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). São Carlos, 2011.

SOLARI, J. A. S. **Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação a ar dissolvido**. Engenharia Sanitária, Rio de Janeiro, vol. 20 – n° 3: pág: 332 – 335, jul/set – 1981.

TENNRY CARBON CORPORATION. **Commercial Graphite Block**. Disponível em: <<http://www.tennry.com/En/Prodetail.aspx?id=352>>. Acesso em: 17 jun. 2016.

WAKAMATSU, T., NUMATA, Y. **Flotation of graphite**. Minerals Engineering, Vol. 4, N<sup>os</sup> 7-11, pág. 975-982, 1991.