

II-280 – PROPOSTA ALTERNATIVA PARA MINIMIZAÇÃO DE LODO GERADO NO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA GALVÂNICA

Sebastiam Johann Batista Perini⁽¹⁾

Engenheiro de Produção pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUC, Mestrando em Engenharia de Processos pela Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Brayam Luiz Batista Peirini⁽²⁾

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUC, Mestre em Engenharia de Processos pela Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Harádia Cyntania Monique Souza⁽³⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Maria Luiza Molin⁽⁴⁾

Graduanda em Engenharia Química pela Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Noeli Sellin^{(5)*}

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá – UEM, Mestre e Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

Endereço^{(5)*}: Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Rua Paulo Malschitzki, 10, Zona Industrial, Joinville, SC, CEP 89219 710, Brasil, Tel: (47) 34619209 - e-mail: nsellin@yahoo.com.br

RESUMO

Nas Estações de Tratamento de Efluentes das indústrias galvânicas, é comum o emprego de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , como agente precipitante de metais pesados no tratamento físico-químico do efluente. Neste processo é gerado resíduo sólido, denominado lodo, composto essencialmente de hidróxidos dos metais pesados. Apesar de possuir menor custo em relação a outros agentes químicos, o tratamento com hidróxido de cálcio gera grandes quantidades de lodo, elevando os custos com transporte e destinação deste aos aterros industriais. Visando a minimização de lodo gerado, este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar a eficiência soda barrilha ou carbonato de sódio (Na_2CO_3) e do hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 no tratamento de efluentes gerados no processo de galvanização à quente de uma indústria da região de Joinville/SC. Foram realizados ensaios em amostras de efluentes da etapa de decapagem ácida e da mistura destes com efluentes do banho de resfriamento em diferentes proporções. Os ensaios de precipitação química e floculação, sob diferentes condições experimentais, foram realizados primeiro em béqueres e depois em Teste de Jarros e a eficiência do tratamento foi avaliada a partir dos parâmetros ferro e zinco dos efluentes bruto e tratado. O lodo gerado foi caracterizado pelo teor de sólidos sedimentáveis e massa seca final. A mistura dos efluentes da decapagem ácida e do resfriamento das peças facilitou o ajuste do pH e a precipitação química com ambos os agentes precipitantes. O tratamento por precipitação química com soda barrilha ocasionou maiores eficiências de remoção (> 99%) de zinco e ferro do que a cal hidratada, além dos teores destes estarem de acordo com os limites para lançamento de efluentes em corpos hídricos, conforme a Resolução CONAMA 430/2011. O teor de sólidos sedimentáveis e a massa de lodo gerado também foi menor com o emprego de soda barrilha, mostrando sua viabilidade na substituição da cal hidratada no tratamento de efluentes galvânicos.

PALAVRAS-CHAVE: Galvanização por imersão a quente, Tratamento de efluente, Precipitação química, Minimização de lodo.

INTRODUÇÃO

Os processos de tratamento de superfície em materiais metálicos também podem ser empregados em forma conjunta com a pintura, modificando a superfície do metal de modo a auxiliar na aderência da tinta, atendendo as indústrias da linha branca e automotiva. Segundo Nascimento (2012), destacam-se os tratamentos de galvanização por eletrodeposição ou galvanoplastia, galvanização por imersão a quente e a fosfatização, sendo que nos três processos, a etapa de tratamento de superfície é precedida por banhos de desengraxe alcalino,

lavagem, decapagem ácida, lavagem, fluxagem e secagem. As duas etapas de lavagem utilizam apenas água para remoção dos resíduos das peças, e a água destes banhos necessitam de trocas constantes a medida que ocorre a saturação em função do aumento da concentração de ferro dissolvido proveniente das peças.

A etapa de decapagem ácida é empregada visando remoção de camadas de óxidos (principalmente a base de ferro) e carepas das peças que não foram removidas no banho de desengraxe alcalino. O banho usado na decapagem é composto por ácido clorídrico em concentração de 10 e 20%, ou mais, dependendo do tipo de óxido a remover. Em função destes aspectos, após uso contínuo no processo ou esgotamento, a solução decapante deve ser descartada, gerando água residuária com pH baixo, menor que 1, metais solúveis, como ferro (oriundo da oxidação das peças) e zinco (das peças que já foram zincadas e retornaram ao processo), e outros aditivos como inibidores (Pereira Neto et al, 2008).

O tratamento destes efluentes por processo convencional consiste na adição do alcalinizante, que regula o pH e ocasiona na precipitação química dos metais que estavam dissolvidos na forma iônica, de modo que estes passem para forma sólida. Este processo é acelerado com a adição de coagulantes químicos como cloreto férrico (FeCl_3) e sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] ou de polieletrólitos, que proporcionam a aglomeração das partículas sólidas, que posteriormente são separadas por decantação, gerando o resíduo sólido, sendo este denominado lodo (Braile e Cavalcanti, 1993). O lodo gerado na estação de tratamento de efluentes de processo galvânico é normalmente classificado como Resíduo Não Inerte-Classe II A, segundo a classificação NBR 10.004 da ABNT (ABNT, 2004), devido à presença de metais em altas concentrações, tais como ferro, zinco, cromo, níquel, cobre chumbo e cádmio.

Há grande preocupação com estes efluentes dos processos, sendo que muitos estudos visam otimizar o processo de tratamento destes efluentes de modo a se reaproveitar a água residual pós tratamento (Nascimento, 2012; Vaz, 2009). No entanto, na literatura há poucos trabalhos que busquem reduzir a quantidade de lodo gerado no processo de tratamento dos efluentes galvânicos, proporcionando assim redução de custos de transporte e destinação final, a diminuição do impacto causado ao meio ambiente e a concentração dos metais no lodo. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar e comparar a eficiência de remoção dos metais ferro e zinco e redução na geração de lodo empregando o agente precipitante soda barrilha ou carbonato de sódio (Na_2CO_3) em relação ao hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no tratamento da efluentes gerados no processo de galvanização de peças metálicas por imersão à quente de uma indústria da região de Joinville/SC.

MATERIAIS E MÉTODOS

AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE

Amostras de efluentes oriundos de diferentes etapas (desengraxe alcalino, decapagem ácida e resfriamento de peças metálicas) do processo industrial de uma empresa da região de Joinville/SC foram coletadas em bombonas e armazenadas sob refrigeração para os ensaios. No processo industrial da empresa são gerados mensalmente aproximadamente 50 m³ de efluente da decapagem ácida, 25 m³ de efluente da etapa de resfriamento e 50 m³ da etapa de desengraxe alcalino.

As amostras dos efluentes foram submetidas às análises físico-químicas para determinação dos parâmetros pH, ferro e zinco, visando avaliar as características do efluente bruto para então serem submetidas aos ensaios de tratamento por precipitação química empregando cal hidratada e soda barrilha, seguido de floculação com polímero aniônico e decantação para separação e quantificação do lodo gerado. O pH foi medido empregando pHmetro, modelo PHS-3B, marca PHTEK. Os teores de ferro e zinco foram determinados em espectrofotômetro marca HACH. Os ensaios foram realizados em triplicata e baseados em procedimentos do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Greenberg et al, 2005). Em função dos elevados teores desses metais no efluente bruto, foi realizada diluição das amostras de 1:10000.

TRATAMENTO DO EFLUENTE GALVÂNICO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

Em função do efluente da decapagem ácida geralmente apresentar altos valores de metais zinco e ferro, primeiro, foram realizados ensaios visando à precipitação química com cal hidratada e soda barrilha direto nas amostras deste efluente. Posteriormente, foi realizada a mistura do efluente da decapagem ácida (pH < 1) com

efluente do desengraxe alcalino ($\text{pH} = 9,0$) até ocorrer aumento no valor do pH do efluente ácido para que fosse possível a adição de cal hidratada e soda barrilha e então a precipitação dos metais.

Outros testes foram realizados com misturas de diferentes concentrações de efluente de decapagem com efluente do resfriamento ($\text{pH} = 4,5$). As proporções dos testes foram 95% - 5% e 80% - 20%, de efluente do resfriamento e do efluente da decapagem ácida, respectivamente. Foi preparado 1 Litro de amostra de cada mistura contendo as proporções, e anotado o pH final. Este volume de efluente foi dividido em dois béqueres de 500 mL, para que fossem efetuados dois experimentos, um empregando suspensão de cal hidratada e outro com solução de soda barrilha. A suspensão de cal hidratada e soda barrilha foram preparadas com mesma concentração, por dissolução de 182 g em 1 Litro de água, em béquer e sob agitação constante.

Para preparar a suspensão de cal hidratada foi utilizado $\text{Ca}(\text{OH})_2$, >90% de pureza, marca Cobrascal, fornecedor Buschle e Lepper, e para a solução de soda barrilha (leve) foi utilizado Carbonato de Sódio (Na_2CO_3), marca Buschle e Lepper. A solução de floculante foi preparada adicionando-se 0,25 g de polímero aniônico (Hydrofloc 1000, marca Houghton) em 500 mL de água em um béquer sob agitação constante, obtendo-se concentração de 0,5 mg/L.

A adição dos agentes precipitantes foi efetuada sob agitação rápida de 80 rpm em 1 min. Após foi adicionada solução de polímero aniônico, nas amostras precipitadas com cal hidratada e soda barrilha, sob agitação lenta de 30 rpm por 20 min. Decorrido o tempo de floculação, o sistema de agitação foi desligado e deixado o efluente decantar por 30 min. O lodo gerado com cada agente precipitante foi transferido para o cone Imhoff e quantificado, de acordo com Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (Greenberg et al, 2005).

Em função dos resultados obtidos nos ensaios preliminares com as diferentes misturas dos efluentes, foram efetuados ensaios em Teste de Jarros com a mistura 80% e 20% de efluente de resfriamento e efluente de decapagem, respectivamente. As concentrações das soluções de cal hidratada, soda e polímero foram as mesmas dos ensaios anteriores. Os ensaios de precipitação química foram realizados em triplicata, adicionando-se ao efluente (1,5 L) quantidades de agente precipitante (cal hidratada ou soda barrilha) até atingir o pH desejado. Os valores de pH testados para cada agente precipitante foram 7, 8 e 9. As condições operacionais (velocidade e tempos de agitação e decantação) nos processos de precipitação química e floculação foram as mesmas dos ensaios preliminares. As dosagens de floculante testadas foram de 210 e 270 mL.

Os teores de ferro e zinco do efluente tratado foram determinados seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente. A eficiência do tratamento foi determinada a partir dos teores de ferro e zinco nos efluentes bruto e tratado, como segue:

$$\% \text{ eficiência} = [(Parâmetro_{Efl. \text{ bruto}} - Parâmetro_{Efl. \text{ tratado}}) / Parâmetro_{Efl. \text{ bruto}}] \times 100$$

O efluente tratado também foi avaliado em relação ao cumprimento à legislação ambiental pela Resolução CONAMA 430/2011 para lançamento em corpos hídricos (CONAMA, 2014), a partir dos teores destes metais.

As amostras de lodo foram submetidas ao cone Imhoff para análise do teor de sólidos sedimentáveis e, em seguida, foram filtradas em filtro a vácuo, secas em estufa por 1 hora, a 105 °C e seu peso foi determinado por gravimetria. Ambos os procedimentos foram realizados de acordo com o Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (Greenberg et al, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes realizados somente no efluente de decapagem ácida não apresentaram bons resultados, de modo que no tratamento, foram adicionadas soluções dos agentes precipitantes em diferentes concentrações, porém, um aumento da concentração destas não ocasionou aumento significativo no valor de pH e, conseqüentemente, não ocorreu a precipitação química dos metais ferro e zinco. Isto ocorreu devido ao efluente ácido apresentar pH muito baixo, menor que 1, exigindo grande volume de agente precipitante, saturando o mesmo e dificultando a precipitação química.

Nos testes em que foram realizadas misturas de efluente de decapagem ácida com efluente de desengraxe alcalino, procurou-se realizar misturas de pH final próximo a cinco, nas quais utilizou-se a proporção média de 1% de efluente de decapagem ácida e 99% de efluente de desengraxe alcalino. Porém, a adição de volumes dos agentes precipitantes, até aumento do pH para precipitação dos metais, não ocasionou boa eficiência na

remoção dos mesmos. A dificuldade em alterar o pH com a adição da solução desengraxante pode ser devido à presença dos diferentes compostos no banho que inibem o processo de precipitação química. Em função disto, foram realizados outros testes com misturas de diferentes concentrações de efluente de decapagem com efluente da etapa de resfriamento. Na Tabela 1 estão apresentados os resultados do tratamento por precipitação química empregando cal hidratada e soda barrilha, das misturas de efluente da decapagem ácida (5%) e do banho de resfriamento (95%), e de efluente da decapagem ácida (20%) e do banho de resfriamento (80%).

Tabela 1: Precipitação química para as misturas efluente da decapagem ácida (5%) e do banho de resfriamento (95%) – (A), e de efluente da decapagem ácida (20%) e do banho de resfriamento (80%) – (B), empregando cal hidratada (1) e soda barrilha (2) da mistura de efluentes.

Teste	pH Final	Zn bruto (mg/L)	Volume de precipitante (mL)	Volume de polímero (mL)	Zn tratado (mg/L)	% remoção Zn	Volume de lodo (mL/L)	Massa de lodo (g)
A1	7	822	40	40	0,42	99,9	108,3	12,21
A2	7	822	54	40	2,78	99,7	398,15	32,55
B1	7	1314	210	70	0,65	99,9	129,03	14,67
B2	7	1314	120	70	0,78	99,9	562,96	35,4

Da Tabela 1, verifica-se que a precipitação química com cal hidratada e soda barrilha da mistura de efluentes em pH 7 ocasionou altas eficiências de remoção do metal zinco, maior que 99%, ou seja, quase todo o metal foi precipitado na forma de lodo. Nas duas condições de mistura apresentadas, foi utilizada maior massa de soda barrilha para a precipitação química em pH 7 e obteve-se menor volume de lodo gerado quando comparado com a cal hidratada. Como as remoções do metal zinco foram muito próximas usando os dois agentes precipitantes, espera-se que no lodo gerado empregando soda barrilha tenha maior concentração destes metais em relação ao lodo gerado empregando cal hidratada.

A partir destes resultados, optou-se por avaliar os tratamentos em Teste de Jarros em diferentes condições de pH e agente floculante para a mistura 80% e 20% de efluente de resfriamento e efluente de decapagem, respectivamente, uma vez que esta teria maior volume de efluente da decapagem ácida, com maiores teores de metais dissolvidos. Nas Tabelas 2 e 3 estão apresentados os resultados do tratamento por precipitação química empregando cal hidratada e soda barrilha, respectivamente, da mistura de efluente de decapagem ácida (20%) e do banho de resfriamento (80%).

Tabela 2: Precipitação química empregando cal hidratada da mistura de efluentes da decapagem ácida (20%) e do banho de resfriamento (80%).

Precipitante	pH final	Massa Cal hidratada (g)	Volume Suspensão Precipitante (mL)	Solução Polímero (mL)	Zn (mg/L) Ef. Tratado	% Remoção Zn	Fe (mg/L) Ef. Tratado	% Remoção Fe	Volume Lodo (mL/L)	Massa Lodo (g)
Cal hidratada	7	82,5	330	210	2,9	99,8	1680	82,3	450	3,97
	7	82,5	330	270	2,7	99,8	2540	73,3	460	6,8
	8	99,3	398	210	1,16	99,9	300	96,8	513	7,46
	8	101,3	405	270	1,15	99,9	409	95,7	535	6,4
	9	97,5	391	210	0,94	99,9	23,05	99,8	500	7,69
	9	105,6	423	270	1,01	99,9	8,9	99,9	507	9,02
	10	108,7	435	210	0,75	99,9	3,1	99,9	500	10,08

Tabela 3: Precipitação química empregando barrilha da mistura de efluentes da decapagem ácida (20%) e do banho de resfriamento (80%).

Precipitante	pH final	Massa Soda barrilha (g)	Volume Solução precipitante (mL)	Solução Polímero (mL)	Zn (ppm) Ef. Tratado	% Remoção Zn	Fe (ppm) Ef. Tratado	% Remoção Fe	Volume Lodo (mL/L)	Massa Lodo (g)
Soda barrilha	7	124,2	355	210	1,8	99,9	3,8	99,9	140	2,61
	7	124,2	355	270	2	99,8	2,6	99,9	125	2,76
	8	130	372	210	0,5	99,9	2,4	99,9	340	3,32
	8	130	372	270	1,5	99,9	2,7	99,9	320	3,66
	9	140,8	403	210	1,35	99,9	2,7	99,9	258	4,09
	9	145,2	415	270	2,8	99,9	6,05	99,9	285	3,55

O efluente bruto da etapa de resfriamento apresentou pH = 4,32 e da etapa de decapagem ácida pH < 0. A mistura dos dois efluentes resultou em pH = 0,51, com teores de zinco de 1860 mg/L e de ferro de 9500 mg/L, respectivamente. Dos resultados, verifica-se que a precipitação química com cal hidratada e soda barrilha da mistura de efluentes nos diferentes pH's testados ocasionou altas eficiências de remoção zinco, maiores que 99%, ou seja, quase todo o zinco presente no efluente foi precipitado na forma de lodo. Tanto na precipitação química com cal hidratada quanto com soda barrilha, a concentração de zinco no efluente tratado ficou abaixo dos limites definidos pela Resolução CONAMA 430/2011 para lançamentos de efluentes em corpos hídricos, que é de 5 mg/L.

Maiores eficiências de remoção de ferro, para todos os pH's testados, foram observadas para a precipitação química com soda barrilha. A concentração de ferro após tratamento, nestes casos, ficou abaixo do limite descrito na Resolução, de 15 mg/L. No entanto, para cal hidratada, eficiências de remoção de ferro mais altas e cumprimento da legislação foram verificados para precipitação química em pH ≥ 9, e ainda com dosagens maiores de floculante.

Os volumes de suspensão de cal hidratada e solução de soda barrilha adicionados para alcançar o pH desejado nos ensaios foram muito próximos, embora a massa bruta de soda barrilha usada tenha sido ligeiramente maior. Porém, observa-se que o volume e a massa de lodo gerado no tratamento foram maiores, quase o dobro, empregando a cal hidratada. Para verificação visual da formação do precipitado (lodo), na Figura 1, estão apresentadas fotos das amostras de efluentes (mistura) em cone Imhoff após tratamento por precipitação com cal hidratada e soda barrilha. Observa-se, que a soda barrilha gera menor volume de lodo do que a cal hidratada para todos os pH's testados, conforme descrito anteriormente. Verifica-se ainda o sobrenadante (efluente tratado) mais clarificado com uso de soda barrilha.

Comparando-se com a cal hidratada, usualmente empregada nas ETE's, com a mesma dosagem (volume) de soda barrilha consegue-se gerar menor volume de lodo, e ainda efluente tratado dentro dos limites para lançamento em corpos hídricos com relação aos parâmetros de ferro e zinco. Demais parâmetros descritos na Resolução CONAMA 430/2011 devem ser analisados para o efluente tratado visando verificar o cumprimento à legislação também em relação eles.

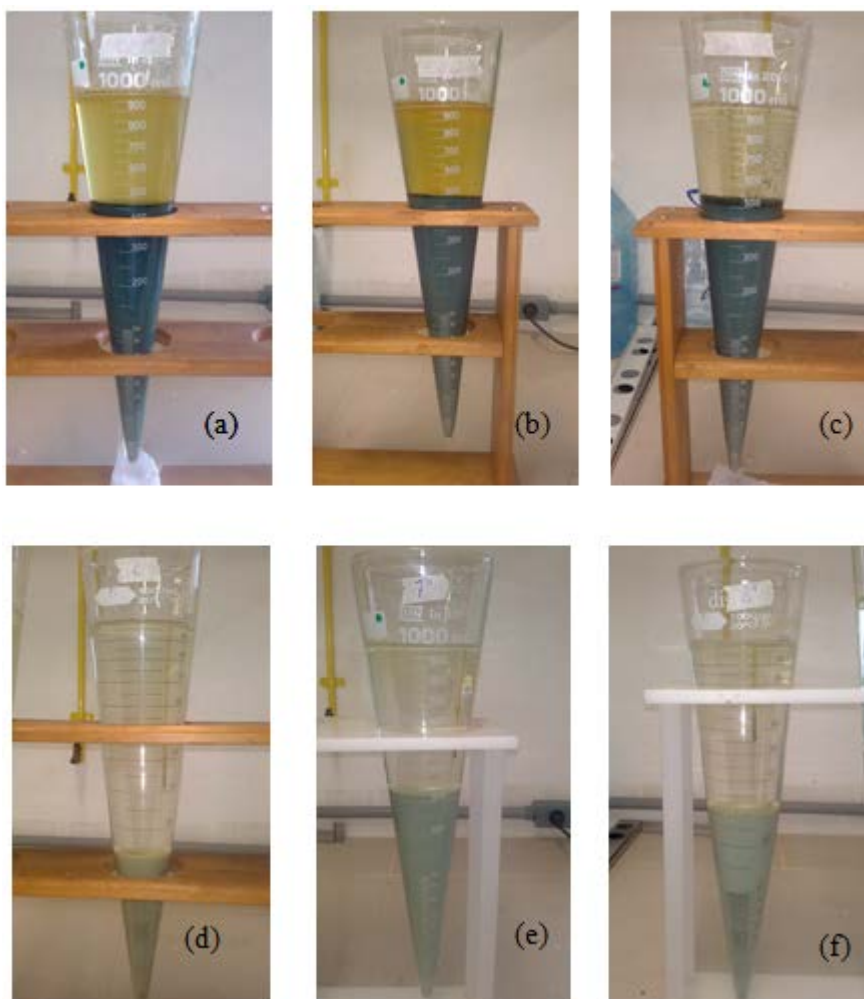


Figura 1: Foto das amostras de efluente (mistura) em cone Imhoff após tratamento por precipitação com cal hidratada (a) pH 7, (b) pH 8, (c) pH 9; e com soda barrilha (d) pH 7, (e) pH 8 e (f) pH 9.

CONCLUSÕES

Foram encontrados elevados teores de zinco e ferro no efluente da decapagem ácida. O tratamento do efluente da decapagem ácida diretamente com cal hidratada e soda barrilha foi inviável em função da dificuldade de se elevar o pH e consequente saturação do efluente pela adição de grandes volumes dos agentes precipitantes.

A mistura do efluente da decapagem ácida com efluente do banho de resfriamento proporcionou melhor ajuste do pH para a precipitação química tanto com cal hidratada como com soda barrilha.

Da mesma forma que a cal hidratada, a soda barrilha ocasionou alta eficiência (maior que 99%) na remoção dos metais ferro e zinco das misturas de efluente. No entanto, nas condições experimentais testadas, mesmo com alta eficiência de remoção, os teores de ferro no efluente tratado com cal hidratada ficaram acima dos limites para lançamento conforme Resolução CONAMA 430/2011.

A soda barrilha ocasionou redução significativa no teor de sólidos sedimentáveis e massa de lodo gerado em comparação com a cal hidratada, em função da melhor compactação das partículas do mesmo. Os resultados mostram que a soda barrilha pode ser empregada com bastante eficiência em substituição à cal hidratada para precipitação química de efluentes de processo de galvanização a fogo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
2. BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo, CETESB, 1993.
3. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: < www.mma.gov.br/conama > Acesso em: outubro/2014.
4. GREENBERG, A. E; EATON, A. D; CLESCERI, L. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20^a. Ed, Washington: American Public Health Association, 2005.
5. NASCIMENTO, T. C. F. Gerenciamento de Resíduos Sólidos da Indústria de Galvanização. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2006. Tese (mestrado).
6. PEREIRA NETO, A.; BRETZ, J. S.; MAGALHÃES, M. B.; ROCHA, S. D. F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. Revista Engenharia Sanitária Ambiental, v. 13, n. 3, p. 263-270, 2008.
7. VAZ, L. G. L. Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente gerado na galvanoplastia. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo – PR, 2009. Tese (Mestrado).